



Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale

Yoann Pinot

► **To cite this version:**

Yoann Pinot. Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. <NNT : 2015MULH0719>. <tel-01335110>

HAL Id: tel-01335110

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01335110>

Submitted on 21 Jun 2016

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.

THESE

Présentée à :

L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Pour l'obtention du titre de :

Docteur en physique – Milieux denses et matériaux

Par

Yoann PINOT

**Micro- et Nanostructure des revêtements (Ti,Al)N
et comportement tribologique au voisinage de la
transition structurale**

Soutenue le 20 janvier 2015 à Mulhouse devant la commission
d'examen :

Pr. Thierry CABIOC'H	Rapporteur
Dr. Jean-Louis HODEAU	Rapporteur
Pr. Ovidiu ERSEN	Examineur
Dr. Christophe ROUSSELOT	Examineur
Pr. Marie-Hélène TUILIER	Directeur de thèse
Dr. Marie-José PAC	Co-encadrant de thèse
Dr. Dimitri IVANOV	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Mécaniques Textiles (LPMT) au sein de l'équipe Propriétés Physiques et Mécaniques des Revêtements (PPMR). Il a pu être réalisé grâce au soutien financier du Conseil Scientifique de l'Université de Haute Alsace.

Je tiens tout d'abord à remercier le **Pr. M.-H. Tuilier**, responsable de l'équipe PPMR, de m'avoir accueilli dans l'équipe et d'avoir constamment dirigé ce travail avec une grande compétence et une grande rigueur.

J'adresse également mes remerciements au **Dr. M.-J. Pac** pour son co-encadrement et son soutien durant ces 3 années de thèse. Son aide et ses conseils ont beaucoup contribué à ce travail.

Je remercie le **Dr. J.-L. Hodeau** et le **Pr. T. Cabioc'h** pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie tout particulièrement le **Dr. J.-L. Hodeau** qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider ce jury de thèse. Je suis également très reconnaissant envers le **Dr. C. Rousselot**, le **Pr. O. Ersen** et le **Dr. D. Ivanov** qui ont accepté de participer à ce jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Une grande partie de cette thèse est le fruit de collaborations. Dans ce cadre, je remercie le **Dr. C. Rousselot** pour son accueil au FEMTO-St, sans qui les films (Ti,Al)N présentés dans ce travail n'auraient pas vu le jour. Je souhaite également remercier le **Dr. D. Ivanov** et **Dr. Y. Odarschenko** de m'avoir fait découvrir la diffraction en incidence rasante et d'en avoir réalisé les analyses à l'ESRF.

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans le **Pr. O. Ersen** qui m'a accueillie à l'IPCMS et donné la chance de travailler sur différentes techniques de caractérisation (DRX, MET,...). Dans ce contexte, je remercie tout particulièrement le **Dr. C. Ulhaq-Bouillet** qui m'a initié à la préparation et à l'observation de lame mince par MET. J'ai beaucoup apprécié son côté « humain » et de l'attention qu'elle a portée à mon travail.

Je voudrais remercier le **Dr. D. Thiaudière** pour la mise en place et la réalisation des expériences DAFS et XAFS sur la ligne Diffabs de SOLEIL et pour les conseils très précieux qu'il m'a donnés sur la correction des spectres bruts.

Je voudrais remercier également tous les permanents de l'équipe pour leur aide et leur gentillesse tout au long de ces 3 années de thèse.

Enfin, un dernier mot pour remercier ma famille en particulier mes parents de m'avoir soutenu tout au long de ma formation scientifique et à Aurélie d'avoir supporté mes sautes d'humeur inhérentes à la rédaction de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Introduction et historique	4
I.2. Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$	6
I.2.1. Structure cristallographique de TiN et AlN	6
I.2.2. Loi de Vegard	7
I.2.3. Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction x	8
I.3. Croissance des films élaborés par PVD	10
I.3.1. Mécanisme de nucléation et coalescence	10
I.3.2. Morphologie des grains	11
I.3.3. Orientations préférentielles	13
I.4. Propriétés physiques et mécaniques des revêtements (Ti,Al)N	15
I.4.1. Caractère des liaisons électroniques en fonction de la teneur en Al	15
I.4.2. Propriétés mécaniques en fonction de la teneur x en Al	17
I.4.2.1. Dureté et Module d'Young	17
I.4.2.2. Décomposition spinodale et durcissement par vieillissement	18
I.4.2.3. Usure/adhérence	20
I.4.2.4. Contraintes internes	20
I.5. Amélioration du ternaire (Ti,Al)N	21
I.5.1. Quaternaire	22
I.5.2. Revêtements nano-structurés	22
I.5.3. Revêtements multicouches	22
Références bibliographiques	25

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction	30
II.2. Dispositif de synthèse des films	30
II.2.1. Présentation de la technique PVD	30

II.2.2. Enceinte, groupe de pompage et porte substrat	31
II.2.3. Dispositif d'alimentation radiofréquence (RF)	32
II.2.4. Cathode magnétron	33
II.2.5. Types de cible	34
II.2.6. Pulvérisation cathodique en condition réactive	35
II.3. Conditions d'élaboration des revêtements	36
II.3.1. Préparation des substrats	36
II.3.2. Conditions de dépôt utilisées	37
II.4. Caractérisation élémentaire	38
II.4.1. Mesure de l'épaisseur des films	38
II.4.2. Microanalyses chimiques EDS et WDS	39
II.5. Analyse microstructurale	39
II.5.1. Diffraction des rayons X	39
II.5.1.1. Principe	39
II.5.1.2. Sphère d'Ewald-réseau réciproque	40
II.5.1.3. Intensité diffractée par un cristal	41
II.5.1.4. Diffraction en géométrie symétrique (θ - θ) et conditions expérimentales	43
II.5.1.5. Identification de phase	44
II.5.1.6. Longueur caractéristique (Formule de Scherrer)	45
II.5.1.7. Diffraction en géométrie asymétrique (ω - 2θ)	46
II.5.1.8. Rocking-curve	46
II.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante	47
II.5.2.1. Principe	47
II.5.2.2. Conditions expérimentales en diffraction en incidence rasante	48
II.6. Analyse de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique	48
II.6.1. Microscopie électronique en transmission	48
II.6.1.1. Microscopie électronique à transmission conventionnelle	49
II.6.1.2. Microscopie électronique à transmission en haute résolution	50
II.6.1.3. Diffraction électronique par sélection d'aire	50
II.6.1.4. Microscopie électronique à balayage en transmission	51
II.6.2. Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS)	52
II.6.2.1. Description d'un spectre EELS	52
II.6.2.2. Soustraction de fond	53

II.6.3. Amincissement des films	54
II.6.4. Conditions expérimentales	55
II.7. Analyse sur grand instrument (synchrotron)	55
II.7.1. Généralités : Rayonnement Synchrotron	55
II.7.1.1. Dispositif	56
II.7.2. Synchrotron SOLEIL : Ligne DIFFABS	57
II.7.2.1. Cabane optique	57
II.7.2.2. Cabane expérimentale	58
II.7.3. Principe et intérêt de la spectroscopie d'absorption X	58
II.7.4. Spectre XAFS	61
II.7.4.1. XANES	61
II.7.4.2. Conditions expérimentales	61
II.7.4.3. Correction d'intensité du spectre XANES	62
II.7.5. Diffraction anormale	64
II.7.5.1. Principe et intérêt	64
II.7.5.2. Conditions expérimentales	64
II.7.5.3 Correction d'intensité du spectre DANES	65
II.8. Analyse mécanique par microtribologie	66
III.8.1. Caractéristiques du Micro-Combi-Tester-CSM	66
II.8.2. Principe et conditions expérimentales des essais d'usure	66
II.8.3. Volume d'usure	67
II.8.4. Principe et conditions expérimentales du test de rayure	68
Références Bibliographiques	69

Chapitre III : Influence du type de cible sur la micro- et nanostructure des films (Ti,Al)N

III.1. Introduction	71
III.2. Paramètres de dépôt	71
III.2.1. Identification de phases dans les cibles frittées	71
III.2.2. Dosage des éléments dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$	72
III.2.3. Vitesse de dépôt	73
III.2.4. Tension cathode	74

III.3. Comparaison des propriétés des films $Ti_{1-x}Al_xN$	74
III.3.1. Microstructure des films $Ti_{1-x}Al_xN$	74
III.3.1.1. Direction de croissance	74
III.3.1.2. Texture (Diffraction en incidence rasante)	79
III.3.1.3. Morphologie (Microscopie électronique en transmission)	81
III.3.2. Nanostructure des films $Ti_{1-x}Al_xN$	82
III.3.3. Comportement à l'usure des films $Ti_{1-x}Al_xN$	85
III.3.3.1. Test de rayure	85
III.3.3.2. Frottement	86
III.4. Discussion	92
III.5. Conclusion	94
Références bibliographiques	95

Chapitre IV : Etude au voisinage de la zone de transition structurale (cfc/hcp) par XANES et DANES

IV.1. Introduction	97
IV.2. Films $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$, $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ et TiN	97
IV.2.1. Analyse de la microstructure par DRX	97
IV.2.2. Analyse de la nanostructure par XANES et DANES	99
IV.2.3. Correction des spectres DANES	101
IV.2.4. Décomposition du facteur de structure	104
IV.2.5. Comparaison entre les spectres DANES et XANES	107
IV.2.6. Discussion sur le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$	109
IV.3. Film $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$	111
IV.3.1. Evolution des directions de croissance en fonction de l'épaisseur du film	111
IV.3.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur du film	113
IV.3.3. Evolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur du film	113
IV.3.4. Rocking-curve	114
IV.3.5. Analyse par microscopie électronique en transmission	115
IV.3.6. Analyse de la nanostructure par DANES et XANES	118
IV.3.7. Discussion sur le film $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$	119

IV.4. Conclusion	120
Références bibliographiques	122

Chapitre V : Multicouches $Ti_{0,54}Al_{0,46}N/Ti_{0,54}Al_{0,46}$ déposés par pulvérisation réactive à signal de commande cyclique

V.1. Introduction	123
V.2. Dispositif et conditions expérimentales	123
V.2.1. Pulvérisation réactive à signal de commande cyclique	123
V.2.2. Paramètres de dépôt et échantillons déposés	125
V.2.3. Films références	126
V.3. Microstructure des multicouches	127
V.3.1. Diffraction des rayons X	127
V.3.2. Analyse DRX des multicouches (Ti,Al)N/TiAl	130
V.3.3. Analyse MET de la multicouche TiAlN/TiAl ($\Lambda=10nm$)	133
V.4. Nanostructure des multicouches	136
V.4.1. Orientation des domaines cristallins dans une colonne	136
V.4.2. Interfaces	138
V.5. Usure	139
V.6. Conclusion	141
Références bibliographiques	143
Conclusion générale	144
ANNEXES	147

Introduction

Introduction

Les films de nitrures métalliques nanostructurés sont généralement utilisés comme revêtements protecteurs d'outils de coupe en raison de leurs propriétés remarquables : dureté, résistance à l'usure et à l'oxydation. Historiquement, l'un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 1960. Cependant, il s'est avéré que ces revêtements avaient des performances moyennes voire médiocres à la tenue à l'oxydation à chaud et à la corrosion. L'intérêt s'est donc porté dans les années 1990 sur des systèmes (Ti,Al)N, où l'ajout d'aluminium à TiN a permis d'accroître les performances mécaniques en améliorant la résistance à la température. Parmi ces systèmes, le ternaire $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) peut être considéré comme un système modèle dans lequel la structure cristallographique évolue d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl vers un réseau hexagonal (hcp) de type wurtzite avec l'augmentation de la concentration en Al. Cependant, TiN (cfc) et AlN (hcp) sont partiellement miscibles. L'élaboration par dépôt physique en phase vapeur permet l'obtention de revêtement (Ti,Al)N avec une microstructure colonnaire complexe, composée de phases métastables pouvant cohabiter avec des précipités localisés aux joints de grains. Une bonne dureté et une grande résistance à l'oxydation sont observées pour un maximum d'atomes de Ti substitués par des atomes de Al en réseau cubique, ce qui correspond à des teneurs en Al généralement comprises entre $x = 0,4$ et $x = 0,8$ en fonction des conditions de dépôt.

Dans ce contexte, le but de mon travail a été d'étudier la structure et le comportement tribologique d'une série de films $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) déposés par pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles TiAl frittées. Dans ce travail l'influence de la cible utilisée et de la composition sur les caractéristiques structurales et tribologiques sont détaillées. Un accent particulier est mis sur des compositions avoisinant la zone où se produit le changement de réseau cfc à hcp dans le but de mieux comprendre la transition. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées pour analyser à différentes échelle ces films. La micro- et nanostructure ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS), spectroscopie d'absorption et diffraction anormale des rayons X sur grand instrument (synchrotron). La résistance à l'usure des revêtements a été étudiée par microtribologie.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du système (Ti,Al)N. Après une présentation des deux binaires TiN et AlN, notamment leurs caractéristiques structurales et leur miscibilité, un accent particulier est mis sur les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par voie physique en phase vapeur (PVD). Ce procédé de dépôt conduit à des films de morphologie colonnaire où des

croissances compétitives entre les différents domaines peuvent exister. Les propriétés physiques et mécaniques de ces revêtements sont présentées en fonction de la teneur en Aluminium. Enfin, sont abordées rapidement les améliorations actuellement en cours de développement pour ces revêtements (ex : quaternaire, nanocomposite, multicouche,...).

Le second chapitre présente le procédé d'élaboration par PVD et les moyens mis en œuvre pour caractériser les films. Dans un premier temps, le principe de la pulvérisation magnétron en atmosphère réactive et les conditions de dépôt sont détaillées. Ensuite, sont présentés les différents dispositifs et techniques de caractérisation aux différentes échelles structurales : diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, spectroscopie de perte d'énergie des électrons, spectroscopie d'absorption et diffraction anormale des rayons X. Ces deux dernières caractérisations ont été menées sur grand équipement au synchrotron SOLEIL. Pour finir, les tests mécaniques de frottement et rayure sur les films sont abordés.

Dans le chapitre trois, je présente les résultats des caractérisations structurales et tribologiques des films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés à partir de cibles frittées TiAl pour les teneurs en aluminium suivantes : $x = 0,36$, $x = 0,46$, $x = 0,62$, $x = 0,82$. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour les deux binaires TiN et AlN et ceux de films ternaires élaborés antérieurement à ce travail de thèse à partir de cibles Ti et Al compartimentées. Une discussion autour de l'influence de la cible employée sur les propriétés physiques des films, notamment structurales et sur leurs conséquences en termes de résistance à l'usure est présentée en fin de chapitre.

Le chapitre quatre est dédié à l'étude fine des films de compositions $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ et $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ par spectroscopie d'absorption et diffraction anormale des rayons X au seuil K du Ti. Ces compositions sont intéressantes car elles se trouvent au voisinage de la zone de transition structurale. En combinant la spectroscopie d'absorption (XANES) et la diffraction anormale (DANES), il est possible de dissocier les informations contenues dans les régions cristallisées (grains) et moins bien cristallisées (joints de grain). Dans un premier temps, une correction de l'absorption sur les spectres DANES a été mise en œuvre pour faciliter la comparaison entre les spectres DANES et XANES. A l'aide de cette procédure, une étude de l'ordre local des atomes de Ti dans $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ est présentée. Dans un second temps, le phénomène de croissance compétitive est abordée sur le film de $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$. L'ensemble des résultats de ce chapitre est discuté dans le but de mieux comprendre les mécanismes de transition structurale.

Une étude exploratoire portant sur l'élaboration et la caractérisation de multicouche $Ti_{0,54}Al_{0,46}N/Ti_{0,54}Al_{0,46}$ en fonction de la périodicité est présentée dans le cinquième chapitre. Les meilleures performances mécaniques des films $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ ont justifiées le choix de cette

composition pour l'élaboration des multicouches. Pour réaliser les multicouches, un nouveau procédé jamais utilisé sur les nitrures a été utilisé. Il s'agit du dépôt par pulvérisation réactive à signal de commande cyclique. Quelques caractérisations micro, nano-structurales et tribologiques des films, sont données et discutées.

La conclusion synthétise l'ensemble des résultats obtenus sur les chapitres III, IV et V et présente un modèle structural des films.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1. Introduction et historique

Depuis des décennies, de nombreux travaux portant sur l'amélioration et l'élaboration de revêtements de protection d'outils de coupe ont été réalisés. Ces dépôts sont généralement constitués de nitrures de métaux de transition élaborés par PVD (Physical Vapor Deposition). L'un des premiers dépôts à avoir été utilisé dans les années 1960 pour cette application est le nitrure de titane TiN. Il possède une bonne dureté ainsi que de bonnes propriétés tribologiques indispensables aux applications dans le domaine de l'usinage. Durant le processus d'usinage, les outils de coupe peuvent atteindre localement des températures supérieures à 700°C, ce qui implique que les revêtements aient une bonne tenue à l'oxydation à chaud. Il s'avère que les revêtements TiN ont des performances moyennes voire médiocres à la tenue à l'oxydation à chaud et à la corrosion. Des études ont montré que TiN s'oxyde massivement à partir de 500°C [1-5]. L'intérêt s'est donc porté dans les années 1990 [6] sur le système ternaire $Ti_{1-x}Al_xN$, où l'ajout d'aluminium à TiN a permis d'accroître les performances mécaniques en améliorant la résistance thermique.

Le système $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) peut être considéré comme un système modèle dans lequel la structure cristallographique évolue d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl vers un réseau hexagonal (hcp) de type wurtzite avec l'augmentation de la concentration en Al. La thermodynamique (diagramme de phase) indique une faible miscibilité entre TiN (cfc) et AlN (hcp). Cependant, les procédés PVD permettant d'être dans des conditions de croissance de non-équilibre, une phase métastable peut être synthétisée, où les atomes d'aluminium substituent partiellement les atomes de titane [7]. Les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ ainsi obtenus ont une meilleure résistance à l'oxydation et de meilleures performances mécaniques pour un maximum d'aluminium substituant Ti dans une structure cubique à faces centrées. Pour donner un ordre d'idée, on peut atteindre des duretés supérieures à 30 GPa pour des contraintes résiduelles relativement faibles (5 GPa) [8]. Il n'est donc pas étonnant que ces revêtements ternaires (TiAl)N aient supplantés TiN pour des applications d'usinage à grande vitesse à sec comme revêtement de protection des outils de coupe [9].

Il existe une autre génération de revêtements dits « nanostructurés » : les revêtements multicouches comme par exemple les supers réseaux formés par plusieurs strates de matériaux dont l'épaisseur de chaque couche n'excède pas quelques dizaines de nanomètres, et les revêtements nanocomposites constitués par la dispersion de grains de quelques nanomètres, dans une matrice amorphe de nature différente. Ces types de dépôts donnent une dureté et une ténacité élevées, qui permettent d'envisager leur utilisation dans des conditions d'usinage sévères.

D'autres fonctionnalités ont été trouvées pour les revêtements (Ti,Al)N. On les utilise pour leurs propriétés thermiques comme barrière de diffusion [10] ou comme régulateur de température dans

les satellites [11]. Leurs propriétés optiques permettent une utilisation comme dépôt sélectif dans les collecteurs solaires [12, 13] et leurs bonnes propriétés électriques comme électrode de potentiel dans les capacités électriques [14]. Ils pourraient même être utilisés dans un avenir proche dans le domaine médical pour l'élaboration d'implants dentaires [15] du fait de leur biocompatibilité.

Ce chapitre s'intéressera :

- à la structure cristallographique du système $Ti_{1-x}Al_xN$:
 - Les réseaux cristallographiques de TiN et AlN,
 - Loi de Vegard,
 - Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de x.

- aux mécanismes de croissance des films élaborés par PVD :
 - Mécanisme de nucléation et coalescence,
 - Morphologie des films,
 - Orientation préférentielle.

- aux propriétés physiques et mécaniques de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de la teneur en Al :
 - Caractère des liaisons chimiques,
 - Propriétés mécaniques,
 - Phénomène de « age hardening » (décomposition spinodale).
 - Contraintes résiduelles.

- aux améliorations du ternaire (Ti,Al)N :
 - Quaternaire,
 - Revêtements nanostructurés,
 - Multicouches.

I.2. Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$

I.2.1. Structure cristallographique de TiN et AlN

Comme cela a été dit précédemment, le système ternaire $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) ne cristallise pas dans une structure cristallographique unique quels que soient le mode d'élaboration et la gamme de composition [16, 17]. En effet, les nitrures de titane TiN et d'aluminium AlN sont faiblement miscibles et cristallisent dans des conformations différentes, cubique à faces centrées (B1) de type NaCl pour TiN et hexagonale (B4) de type wurzite pour AlN. Les principales caractéristiques cristallographiques de TiN et AlN massifs sont présentées dans le tableau I.1 ci-dessous :

	TiN	AlN
Structure cristallographique	Cubique à faces centrées	hexagonale
Groupe d'espace	Fm-3m	P6 ₃ mc
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 (1/K)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$

Tableau I.1 : Quelques données concernant TiN et AlN

Si l'on se réfère aux diagrammes de phase Ti-N et Al-N, à une stœchiométrie en azote de 50% at, on observe l'existence d'une seule phase correspondant respectivement à une structure cfc et hcp. Dans la maille cubique TiN, l'atome de Ti est entouré par 6 atomes d'azote correspondant aux premiers voisins, situés à une distance de 2,12 Å. Ils décrivent un site octaédrique autour de l'atome de Ti (figure I.1.a). Situés à une distance de 3 Å, on observe 12 atomes de titane correspondant aux seconds voisins. En ce qui concerne la maille hexagonale d'AlN, les premiers voisins entourant l'atome d'Al sont 4 atomes d'azote situés à une distance de 1,89 Å, ils décrivent un site tétraédrique autour de l'atome d'Al (figure I.1.b). Les seconds voisins sont 12 atomes d'Al situés à une distance de 3,09 Å.

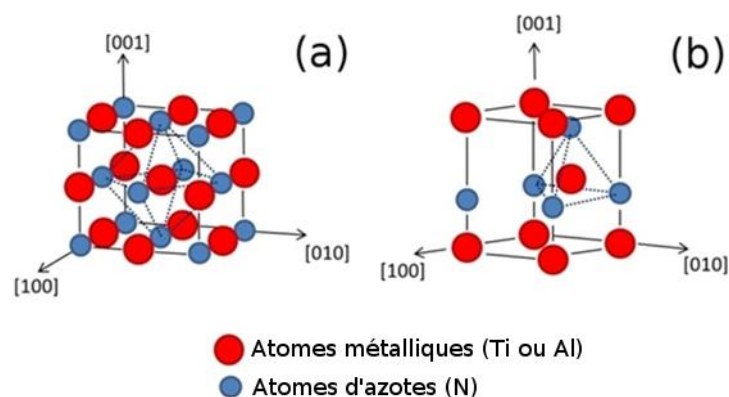


Figure I.1 : Représentation des réseaux (a) cubique à faces centrées et (b) hexagonal type wurzite.

Les coordonnées réduites correspondant à TiN sont [18]:

N : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2)

Ti : (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (1/2,1/2,1/2) ; (0,0,1/2)

Le paramètre de maille libre de contrainte vaut $a_c = 4,2417 \text{ \AA}$

Les coordonnées réduites correspondant à AlN sont [19]:

Al : (0,0,0) ; (1/3,2/3,1/2)

N : (0,0,u) ; (1/3,2/3,u+1/2)

Les paramètres de maille non-contrainte sont $a_h = 3,1114 \text{ \AA}$ et $c_h = 4,9792 \text{ \AA}$, avec $u = 3c_h/8$.

I.2.2. Loi de Vegard

Comme mentionné dans l'introduction, les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ ont une meilleure résistance à l'oxydation et de meilleures performances mécaniques pour un maximum d'aluminium substituant Ti dans une structure cubique à faces centrées (NaCl). Bien qu'il ne soit pas reporté sur le diagramme de phase binaire Al-N, un polytype métastable AlN cubique type NaCl de groupe d'espace Fm3m a été obtenu par transformation de la phase hexagonale sous haute pression et à haute température [20] et par CVD [21]. Cette structure présente un paramètre de maille $a = 4,045 \text{ \AA}$ (Fiche ICDD n°00-046-1200) qui est en accord avec les calculs *ab initio* de Van Camp *et al.* [22] ($a = 4,03 \text{ \AA}$). A l'aide de la loi de Vegard qui est une relation empirique utilisée en chimie du solide, on peut exprimer le paramètre de la maille élémentaire d'un alliage ou d'une solution solide en fonction des paramètres de maille et des concentrations des différents composés (figure I.2). Cette loi est une relation linéaire valable dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité totale sur toute l'échelle de concentration et à température fixe. Bien que ce ne soit pas exactement notre cas, cette loi nous permet d'estimer l'évolution du paramètre de maille non-contrainte de $Ti_{1-x}Al_xN$ cubique en fonction de l'incorporation d'aluminium.

$$a_c = a_{TiN}(1 - x) + a_{AlN}x \quad \text{Eq.I.1}$$

a_c : Paramètre de la maille élémentaire du ternaire.

a_{TiN} : Paramètre de maille de TiN poudre dans un réseau cfc, soit $4,2417 \text{ \AA}$.

a_{AlN} : Paramètre de maille d'AlN poudre dans un réseau cfc, soit $4,0450 \text{ \AA}$.

x : Concentration en Al.

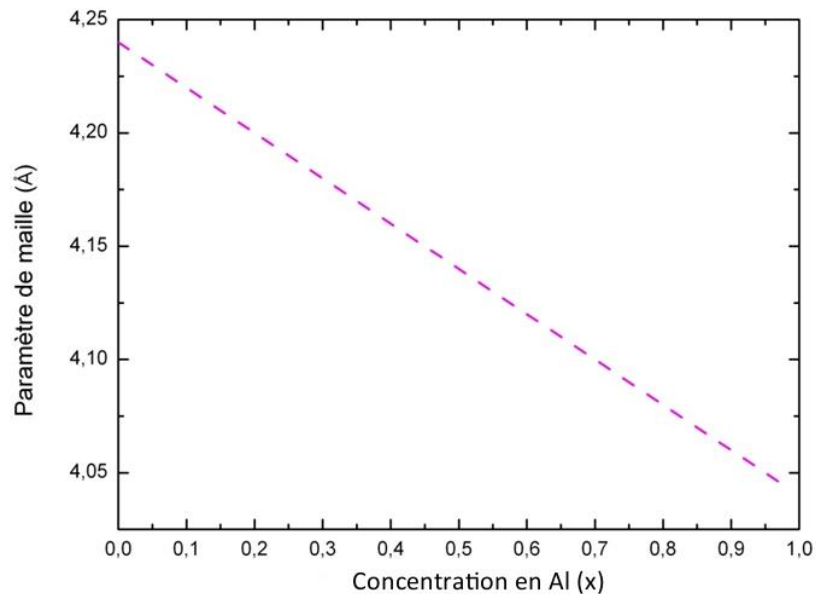


Figure 1.2 : Evolution du paramètre de maille d'une maille cfc en fonction de la teneur en Al.

I.2.3. Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de x

Suivant la proportion d'aluminium dans le ternaire, la structure cristallographique est préférentiellement cubique à faces centrées (B1) ou hexagonale (B4). Des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) [17, 23] sur l'ensemble de la gamme de composition de $Ti_{1-x}Al_xN$ ont mis en évidence une transition structurale, avec l'existence d'une phase cubique (NaCl) métastable pour des films à faible teneur en Al. Pour des films à forte teneur en Al, on observe la phase hexagonale ou la coexistence des deux phases cfc et hcp.

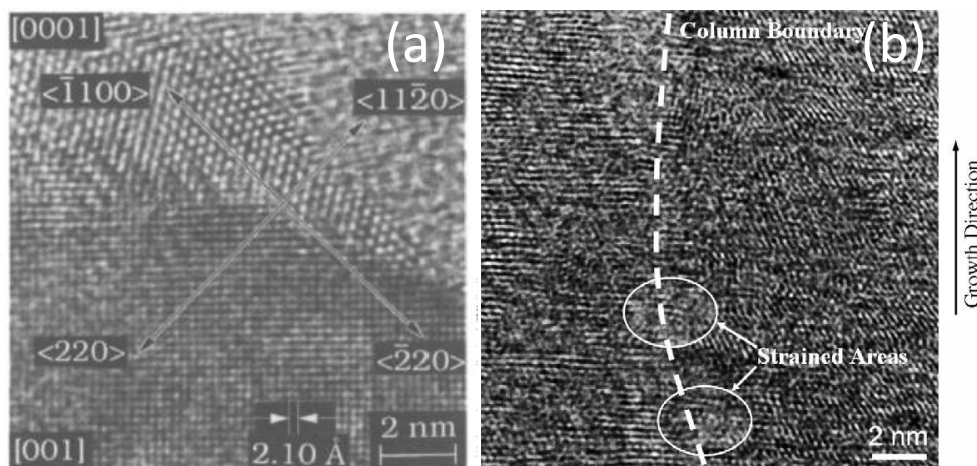


Figure 1.3 : Image MET en vue transverse de (a) précipités d'AlN (hcp) avec des grains cfc [23] et (b) de joints de grains contenant de fortes contraintes locales [17].

Des études antérieures sur $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ déposé par pulvérisation magnétron en courant continu ont révélé une microstructure colonnaire composée d'une phase cubique métastable (B1)-NaCl où des orientations préférentielles [111] et [100] coexistent avec des petits grains pouvant être attribués à des précipités (B4)-wurtzite de AlN [24]. Wahlström *et al.* [23] confirment bien la présence de

précipités AlN (hcp) aux joints de grains de domaines cubiques pour des compositions proches de la transition structurale. Ils précisent que ces précipités ont des orientations aléatoires les uns par rapport aux autres et ne sont jamais intégrés dans les grains cubiques. Néanmoins, ils observent une relation d'orientation cristallographique entre le précipité AlN (hcp) et les grains cubiques se trouvant à son voisinage (figure I.3.a). Kutschej *et al.* [17] montrent aussi l'existence de précipités AlN (hcp) aux joints de grains, accompagnés de contraintes locales importantes à proximité de ces zones. Ils observent que les domaines (200)_c cubiques ont des tailles de cristallites qui diminuent avec l'augmentation de la concentration en Al accompagnée par l'augmentation des contraintes (figure I.3.b). L'analyse MET met en évidence la présence de dislocations fortement contraintes situées aux joints de grains et partiellement dans les colonnes, indiquant la présence de précipités AlN (hcp). Ainsi, le film est majoritairement composé d'une phase métastable cubique $Ti_{1-x}Al_xN$ jusqu'à une certaine concentration en Al. Au-delà de cette concentration, la coexistence de structure NaCl / ZnS-wurtzite ou l'existence d'une phase complètement hexagonale s'observent. Mayrofer *et al.* [7] ont nommé cette concentration maximale en Al, limite de solubilité métastable.

La structure hexagonale obtenue à forte teneur en Al montre une microstructure fibrillaire [25] fortement texturée avec des diamètres de colonnes faibles (figure I.4) par rapport à ceux observés dans le domaine de composition cfc. La faible solubilité des atomes de Ti dans le réseau hexagonal donne des phénomènes de ségrégation, où les domaines cristallisés sont riches en Al et les domaines amorphes tels que les joints de

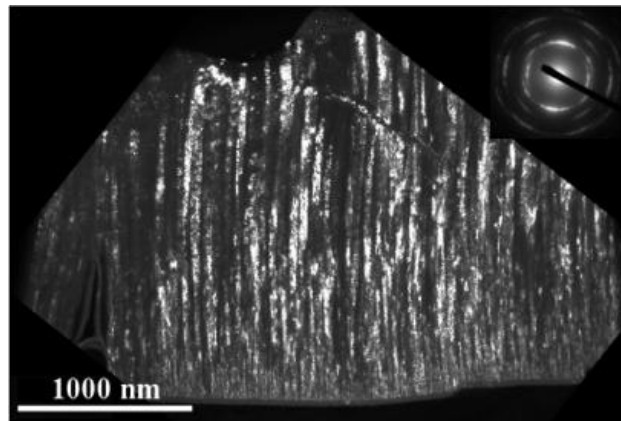


Figure I.4 : Image MET en champ sombre d'une vue transverse de $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ [25].

grains sont enrichis en Ti. Tuilier *et al.* [26] ont observé par spectroscopie d'absorption et diffraction des rayons X sur une composition proche de la transition structurale $x = 0,68$, la présence de clusters cubiques désordonnés riches en Ti intégrés dans les joints de grains entourant les domaines hcp.

La littérature indique que $Ti_{1-x}Al_xN$ cristallise dans une phase métastable cfc jusqu'à la limite de solubilité se trouvant entre $x = 0,4$ et $x = 0,91$ suivant les techniques et conditions d'élaboration. Par exemple, Wahlström *et al.* [23] ont observé la transition entre les phases cfc et hcp à $x = 0,4$ pour un dépôt réalisé à 500°C par co-pulvérisation magnétron de deux cibles métalliques (l'une de Ti et l'autre d'Al). Tandis que Cremer *et al.* [27] ont observé la transition vers $x = 0,63$ pour une température et une technique de dépôt identique à Wahlström *et al.* Alors que Rauch *et al.* [28] ont montré une limite de solubilité proche de $x = 0,57$ pour des dépôts réalisés à température ambiante

par pulvérisation magnétron radiofréquence. Le maximum de solubilité a été atteint par Prange *et al.* [29] pour une composition de $x = 0,91$ avec la technique de « plasma enhanced chemical vapor deposition » (PECVD) à une température de dépôt de 510°C. D'après Mayrhofer *et al.* [7], la limite de solubilité est directement liée à la distribution d'Al dans le réseau. En effet, une augmentation de la limite de solubilité implique une diminution du nombre de liaison Ti-Al. La diminution du nombre de liaison Ti-Al induit un changement de la structure électronique, de l'énergie de liaison et de l'entropie. En raison des différences entre les voies de synthèse, du transport et de la condensation de la vapeur, différentes distributions d'Al sont observées dans le réseau cristallographique au cours de la croissance. Ce qui pourrait expliquer la différence de concentrations maximales d'Al dans $c\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ suivant les conditions et les techniques de dépôt. Gago *et al.* [30] ont confirmé à l'aide de la spectroscopie d'absorption des rayons X, la formation et l'augmentation du nombre de paires Ti-Al au-delà de la transition structurale.

En ce qui concerne la modélisation, les résultats issus de calculs thermodynamiques [31] ainsi que de calculs *ab initio* [32] indiquent une valeur critique proche de $x = 0,7$. Makino [33] a calculé une zone de transition comprise entre $x = 0,6$ et $0,8$, à partir d'un modèle de liaisons orbitales.

I.3. Croissance des films élaborés par PVD

La technique de dépôt en phase vapeur consiste à éjecter des atomes d'une cible métallique en leur transférant de l'énergie par effet mécanique ou par effet thermique. Les atomes expulsés de la cible vont former une vapeur métallique ou de composé (en atmosphère réactive) constituée principalement d'atomes neutres ou de clusters d'atomes qui se condenseront en partie sur un substrat. Même si le principe de la technique PVD semble simple, la formation d'un film en surface d'un substrat fait intervenir des mécanismes complexes.

I.3.1. Mécanisme de nucléation et coalescence

Les atomes éjectés de la cible vont se condenser sur le substrat attirés par des interactions de Van der Waals. Ces atomes vont être adsorbés en surface du substrat et diffuser sur la surface pendant un certain temps dépendant de l'énergie de désorption de l'atome, de son énergie incidente et de la température. Lors de leur trajet, les atomes doivent remplir certaines conditions pour rester en surface, comme trouver un état thermodynamiquement stable. Pour cela, il faut que leur énergie de liaison avec les atomes du substrat ou les atomes déjà liés au substrat soit nettement supérieure à leur énergie moyenne d'agitation atomique (substrat et atomes en surface). Si cette condition n'est pas remplie l'atome va désorber de la surface et repartir en vapeur. Concernant les premiers atomes qui restent adsorbés, ils vont se fixer dans des sites favorables (aspérités à l'échelle atomique) qui seront des sites de nucléation. Pour les atomes suivants, ils interagissent avec d'autres atomes

adsorbés pour former des clusters. Lorsque ces germes de croissance deviennent suffisamment larges, ils coalescent.

Durant les premières étapes de nucléation, différents mode de croissance peuvent être observés suivant les conditions thermodynamiques. En général, le mode de croissance le plus souvent observé pour les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par

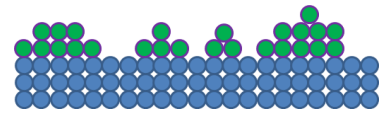


Figure I.5 : Mode Volmer-Weber.

techniques physiques en phase vapeur est le mode dit « Volmer-Weber » ou « tridimensionnel » (figure I.5). Dans ce cas de figure, l'énergie de surface du système substrat/couche est supérieure à 0, ce qui implique une croissance par îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Les clusters créés en surface du substrat ayant une taille inférieure à la taille critique sont éliminés, les autres continuent à croître selon la théorie capillaire jusqu'à se toucher et finalement coalescer pour former un film continu. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire.

I.3.2. Morphologie des grains

Après les premiers stades de la croissance (nucléation et coalescence), la morphologie des grains qui vont croître dépend de la compétition entre quatre phénomènes :

- L'effet d'ombrage qui est lié à la rugosité de surface,
- La diffusion de surface,
- La diffusion en volume,
- La recristallisation.

Movchan et Demchisin [34] sont les premiers à avoir présenté un modèle morphologique des films en fonction du rapport de la température du substrat T_s à la température de fusion du matériau déposé T_f . Une température de substrat élevée a des effets sur la structure morphologique de la couche en augmentant la mobilité de surface, ainsi que les phénomènes de diffusion et de recristallisation. D'autres études ont permis d'inclure la pression du gaz de travail et le bombardement ionique sur l'influence de la morphologie. En s'appuyant sur le modèle de Movchan et Demchisin, Thornton [35] a proposé une classification schématique plus complète exprimant la morphologie du film en fonction du rapport des températures T_s/T_f et de la pression de dépôt. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, l'énergie et l'angle d'incidence des atomes qui arrivent sur le substrat (l'augmentation de la

pression accroît le caractère aléatoire de l'angle d'incidence). Le diagramme de Thornton présente quatre zones morphologiques différentes (figure I.6):

Zone 1 ($T_s/T_f < 0,25$) : La diffusion des adatoms est insuffisante pour compenser les effets d'ombrage, ce qui donne une morphologie colonnaire avec une faible densité aux joints de grains et un film poreux.

Zone T ($T_s/T_f \approx 0,25$) : Cette zone apparaît dans le cas d'un substrat avec une rugosité faible limitant les effets d'ombrage et facilitant la diffusion de surface, ce qui donne une morphologie dense à grains fins mal définie.

Zone 2 ($0,25 < T_s/T_f < 0,5$) : la diffusion de surface des adatoms domine ce qui donne une morphologie dense à grains colonnaires.

Zone 3 ($T_s/T_f > 0,5$) : La diffusion de volume et le phénomène de recristallisation sont prépondérants, ce qui donne des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

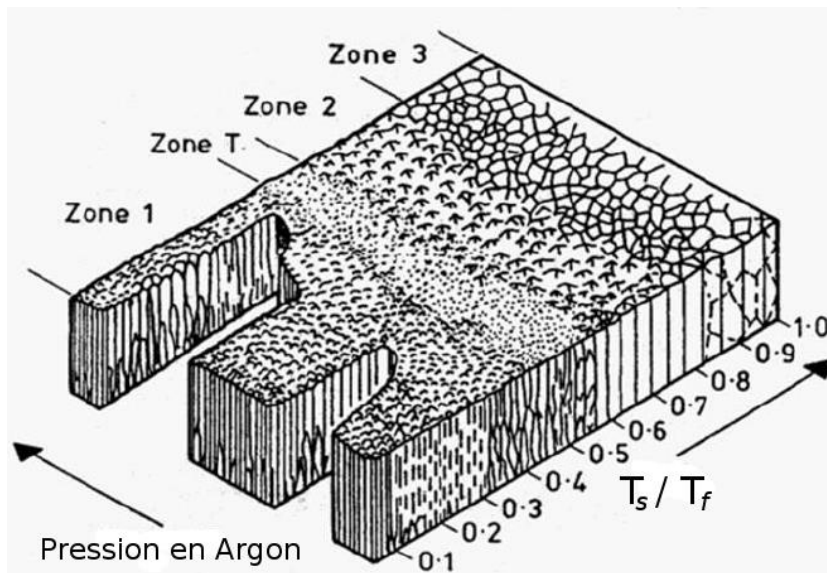


Figure I.6 : Modèle morphologique de Thornton [35]

Il est possible de déposer des couches denses et très peu rugueuses à température ambiante si l'énergie des espèces déposées est suffisamment élevée, et plus particulièrement si le matériau déposé est réfractaire et possède une température de fusion élevée. Ainsi, plusieurs études sur des oxydes [36] et des nitrures métalliques [37] ont montré une modification microstructurale en fonction de l'énergie apportée au film en cours de croissance.

Concernant la versatilité et l'adaptabilité du diagramme de zones présenté par Thornton, Messier *et al.* [38] rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans ce diagramme, toujours en fonction de T_s/T_f , mais en remplaçant l'influence de la pression par celle de la polarisation du substrat qui permet également d'agir sur l'énergie et la direction des espèces déposées. D'autres auteurs ont aussi développé des modèles de diagrammes de zones, mais prenant en compte l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans les films [39] ou l'influence de la morphologie du substrat [40]. Grovenor

et al. [40] ont complété les travaux de Thornton en apportant une description phénoménologique de la croissance des grains reposant sur l'hypothèse d'une variation de la mobilité des joints de grains. Ces modèles, en particulier celui de Thornton, peuvent être appliqués à un grand nombre de matériaux et de procédés de dépôt de couches minces sous vide. Il est à noter que la morphologie ne dépend pas seulement des paramètres d'élaboration, mais aussi des caractéristiques intrinsèques du matériau déposé. En effet, les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés dans les mêmes conditions d'élaboration pour des compositions en Al différentes montrent des morphologies différentes. Par exemple, les colonnes deviennent plus fines avec l'augmentation en Al [25]. J. Wagner *et al.* [41] ont constaté la même tendance par procédé CVD. Une plus grande concentration en Al donne des défauts de composition, de plus petites tailles de grains [42] et une plus faible rugosité de surface. En conclusion, la morphologie des grains reste difficile à prévoir en raison du grand nombre de paramètres pouvant l'influencer.

I.3.3. Orientations préférentielles

La raison pour laquelle le film croît suivant une orientation cristallographique reste très compliquée à expliquer. De nombreux auteurs ont essayé de comprendre ces mécanismes de texturation, non sans mal, en raison de la grande variété de paramètres de dépôt tels que la température du substrat [43], le flux d'énergie des ions incidents [44, 45], la tension de polarisation [46], la puissance du magnétron [43], la pression partielle de gaz [47],... Pelleg *et al.* [48] sont les premiers à proposer un modèle thermodynamique pour expliquer l'orientation préférentielle des revêtements PVD. Ce modèle est basé sur la compétition entre énergie de surface et énergie de déformation. Il a été défini d'après l'observation du changement de texture des films TiN en fonction de leur épaisseur. A faible épaisseur, les grains ont tendance à adopter une orientation (200)_c qui évolue progressivement vers une orientation (111)_c pour de plus fortes épaisseurs. Ce scénario peut être expliqué par la tendance systématique du film à minimiser son énergie, laquelle joue un rôle prédominant dans le processus de germination-croissance. Dans le système cubique à faces centrées type NaCl, les plans (200)_c sont ceux à plus faible énergie de surface, tandis que les plans (111)_c sont ceux à plus faible énergie de déformation. Les dépôts PVD sont généralement soumis à des contraintes en compression de plusieurs GPa. D'après Pelleg *et al.* [48], l'organisation du revêtement est contrôlée soit par les contraintes internes lorsque celles-ci sont importantes en favorisant l'orientation (111)_c, soit dans le cas contraire par l'énergie de surface en favorisant l'orientation (200)_c. Je *et al.* [49] ont observé sur TiN, un basculement des domaines (200)_c avec l'augmentation de l'épaisseur pour virer progressivement vers une orientation (111)_c. Shetty *et al.* [50] ont observé des phénomènes similaires sur les revêtements de (Ti,Al)N.

Cependant, le modèle thermodynamique de Pelleg *et al.* fait l'objet de controverses. Abadias *et al.* [51] ont montré à l'aide d'un modèle de contraintes triaxiales et de mesures $\sin^2\psi$ en diffraction des rayons X, que les contraintes contenues dans les grains [111]_c excèdent celles observées suivant [200]_c. Ces résultats sont en contradiction avec la minimisation de l'énergie de déformation des domaines (111)_c. De plus, Hultman *et al.* [44] ont reporté une influence du rapport du flux d'ions sur le flux d'atomes métalliques (J_i/J_{Me}) sur l'orientation préférentielle des films déposés par pulvérisation réactive magnétron. A énergie d'ions constante (≈ 20 eV), les résultats montrent une orientation préférentielle (111)_c pour un faible rapport de flux J_i/J_{Me} , tandis qu'une orientation suivant la direction [200]_c même à forte épaisseur est observée pour un rapport de flux élevé. Ainsi, l'orientation préférentielle se développe donc selon une croissance compétitive sur la base d'une relation entre les effets thermodynamiques (énergies de surface et de déformation) et cinétiques (mobilité des adatoms) [45, 47].

Des phénomènes de ségrégations entre les différents domaines d'orientation peuvent être engendrés en cours de croissance. Beckers *et al.* [52] ont observé sur des films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par co-pulvérisation magnétron en atmosphère réactive à forte concentration en azote, l'enrichissement en Al des domaines (111)_c par rapport aux domaines (200)_c. A forte concentration en azote, les surfaces (200)_c subissent un recouvrement en azote menant à la formation de cluster de TiN_x , ce qui conduit indirectement à une réduction importante de la longueur de diffusion de Ti sur (200)_c. En ce qui concerne les atomes d'Al, leur énergie d'absorption sur une surface de TiN est beaucoup plus faible que celle des atomes de Ti, par conséquent même sous fort recouvrement de la surface par de l'azote, la longueur de diffusion de Al sur (200)_c reste suffisamment grande pour s'incorporer dans les domaines (111)_c adjacents.

La croissance compétitive des films sur la base des contributions thermodynamique et/ou cinétique reste une problématique qui ne se limite pas qu'aux systèmes cubiques type NaCl. Par exemple, il a été observé sur AlN (hexagonal de type Wurtzite) qu'à faible vitesse de dépôt, les adatoms à la surface du substrat ont une plus forte probabilité de se réarranger et ont plus de temps pour se combiner dans des configurations à faible énergie, comme {0001} (qui sont les plans les plus denses) [53]. Tandis qu'à vitesse de dépôt élevée, les adatoms ont moins de temps pour se réarranger dans des configurations à faible énergie avant que les atomes de la couche suivante ne fixent leur position dans le réseau, ainsi les plans {10-10} et {11-20} seront favorisés [54].

I.4. Propriétés physiques et mécaniques des revêtements (Ti,Al)N

I.4.1. Caractère des liaisons électroniques en fonction de la teneur x en Al

La structure électronique de TiN a été étudiée expérimentalement par spectroscopie d'émission X (XES), de perte d'énergie des électrons (EELS) et d'absorption X (XAS). La première est sensible aux états occupés de la bande de valence et les secondes aux états inoccupés. Ces résultats expérimentaux ont été comparés à des calculs de densité d'états (Density Functional Theory, DFT) qui ont montré un important recouvrement métal-ligand [55]. Cela indique un caractère principalement covalent, qui est associé à des liaisons fortes et directionnelles. Les 6 liaisons fortes et directionnelles Ti-N à caractère covalent qui compose le site octaédrique (figure I.1.a) peuvent expliquer la grande dureté de ces nitrures.

La structure électronique d'AlN a été largement étudiée en raison de ses propriétés semi-conductrices. Ruiz *et al.* [56] ont montré le caractère ionique de la liaison Al-N dans la phase wurtzite mais avec un certain degré de covalence, car la coordinence tétraédrique implique un fort recouvrement métal-ligand. Ainsi, la nature des liaisons de AlN est plutôt iono-covalente.

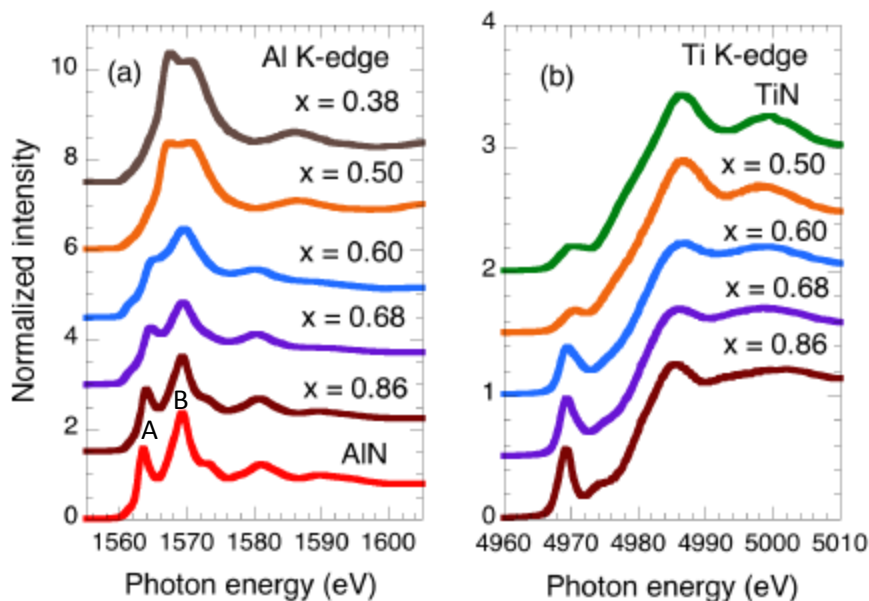


Figure I.7 : Spectres XANES de $Ti_{1-x}Al_xN$, (a) au seuil K d'Al et (b) au seuil K de Ti [25].

Les propriétés (chimiques, électriques, mécaniques,...) des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de la concentration en Al sont évolutives en fonction de la structure cristallographique et des types de liaisons formées. En effet, l'ajout d'aluminium augmente l'énergie du gap entre la bande de conduction et la bande de valence, réduisant le caractère covalent des liaisons interatomiques dans la structure (Ti,Al)N. Ainsi, les films (Ti,Al)N riches en Al et de structure hcp peuvent être apparentés à des semi-conducteurs. Tuilier *et al.* [26] ont mis en évidence par spectroscopie d'absorption des

rayons X, l'évolution de la structure électronique et de l'environnement local des atomes de Ti et Al de films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par pulvérisation magnétron réactive. La figure I.7 présente les spectres obtenus au seuil d'absorption K de l'aluminium (figure I.7.a) et du titane (figure I.7.b). L'évolution de ces spectres peut être interprétée comme la transition électronique d'un électron de coeur 1s vers les états inoccupés de la bande de conduction. La coordinence des atomes d'Al et de Ti dans les films (Ti,Al)N soit tétraédrique soit octaédrique détermine la forme du spectre, en particulier du pré-seuil du titane autour de 4970 eV.

Le spectre d'AlN au seuil K de l'aluminium (Figure.I.7.a) montre deux pics positionnés à 1563,4 eV pour A et 1569,2 eV pour B. Un troisième pic d'intensité moindre est observé à 1573 eV, ce qui est en accord avec la structure de bande d'AlN qui montre une largeur de bande de 12 eV, avec 3 pics correspondant à l'hybridation des états 3s-3p d'Al avec les états 2p de l'azote. Lorsque la concentration en Al diminue, les pics deviennent de plus en plus lisses et la raie blanche se décale légèrement vers des énergies plus élevées. Le spectre d'absorption K du Ti correspond à la transition de l'électron 1s vers les états inoccupés à caractère p et aussi d. En raison du mélange des états 3d de Ti avec les états p de l'azote, la transition est partiellement autorisée par les règles de sélection dipolaires en raison de la symétrie du site. A forte teneur en Ti, le pré-seuil est plat, ce qui indique que les atomes de Ti sont en site octaédrique centrosymétrique. A forte teneur en Al, le pré-seuil devient étroit et fin, les atomes de Ti sont localisés dans des sites tétraédriques, non centrosymétriques.

Gago et *al.* [57] ont réalisé une étude des films $Ti_{1-x}Al_xN$ par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'azote. La figure I.8 présente les spectres qu'ils ont obtenus. Le spectre de TiN, où les atomes d'azote se trouvent dans un environnement octaédrique, montre un seuil positionné à 396 eV suivi par deux pics A et B, en raison de l'hybridation des états 2p de l'azote avec les états 3d du titane. Un troisième pic C est observé à plus grande énergie vers 409 eV. En ce qui concerne le spectre d'AlN, où les atomes d'azote se trouvent en site tétraédrique, il montre un seuil positionné à 400 eV et présente trois pics situés respectivement à 403, 405 et 407 eV typiques de la structure électronique d'AlN. Le décalage de la position du seuil d'environ 4 eV entre les films riches en Ti et en Al montre une évolution de la liaison N-métal, d'un caractère covalent vers un caractère iono-covalent.

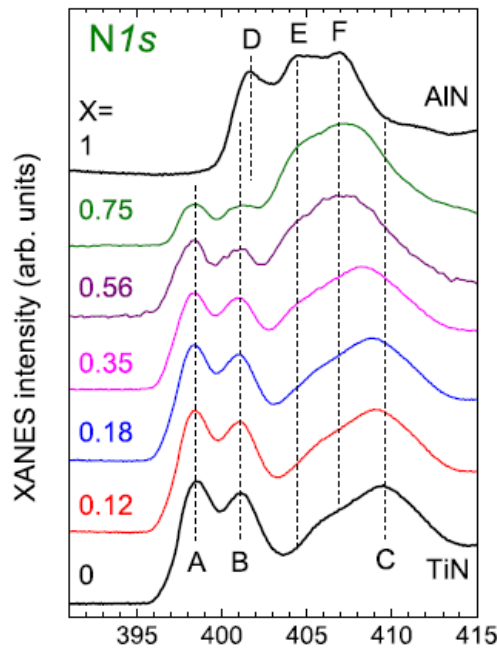


Figure 1.8 : Spectres XANES de $Ti_{1-x}Al_xN$ au seuil K de l'azote [57].

D'autres travaux portent sur l'étude de la structure électronique et l'ordre local des atomes d'azote dans les films TiN, AlN et (Ti,Al)N par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (« electron energy loss spectroscopy » EELS). Ce type d'analyse est analogue à la spectroscopie d'absorption des rayons X. En effet, la forme et la position des spectres EELS sont reliées aux états inoccupés et aux transitions électroniques. Il existe de nombreux travaux sur les spectres EELS du TiN [58, 59] et de AlN, mais très peu sur l'évolution du seuil K de l'azote en fonction de la concentration en Al dans (Ti,Al)N [60, 61].

1.4.2. Propriétés mécaniques en fonction de la teneur x en Al

1.4.2.1. Dureté et Module d'Young

La dureté des films $Ti_{1-x}Al_xN$ dépend fortement de la teneur en Al contenu dans le film. La dureté augmente avec la concentration en Al jusqu'à la zone de transition structurale. Au-delà on observe une rapide diminution de la dureté (figure 1.9) correspondant à l'existence de la structure hexagonale [17, 62-64]. Zhou *et al.* [62] ont observé des duretés pouvant atteindre 40 GPa avec un module d'Young de 650 GPa pour des films déposés à 450°C par pulvérisation magnétron réactive. Ils

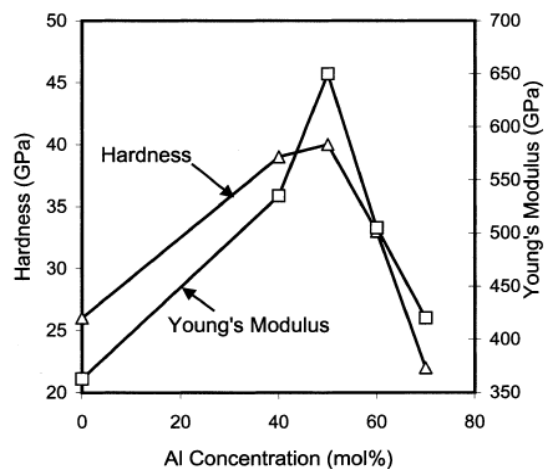


Figure 1.9 : Evolution de la dureté et du module d'Young en fonction de la teneur en Al des films $Ti_{1-x}Al_xN$ [17].

expliquent l'augmentation de la dureté des films métastables $Ti_{1-x}Al_xN$ en structure cfc par l'augmentation de l'énergie des liaisons covalentes avec l'augmentation de la teneur en Al. L'augmentation de la concentration en Al entraîne la diminution de la distance interatomique (d) des plus proches voisins. Cette distance est liée à la largeur de la bande interdite covalente (E_h), selon l'expression $E_h = Kd^{-2,5}$ [65]. L'augmentation de la dureté peut aussi être expliquée par l'existence d'une structure nanocomposite [66], composée d'une phase cristalline TiAlN-c et d'une phase amorphe AlN. La chute brutale de la dureté à forte teneur en Al correspond au caractère plus fragile de la phase hexagonale comparée à la structure cfc. Gîrleanu *et al.*

[25] ont observé par MET, l'endommagement des films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés sur substrat acier après indentation. La figure I.10 montre pour les films riches en Ti, la formation de marches à l'interface couche/substrat sur toute la zone indentée. La microstructure du film avec des colonnes entourées par une grande proportion de joints de grain permet le glissement des colonnes les unes par rapport aux autres. La littérature a déjà rapporté ce phénomène pour TiN [67]. Le passage à la structure hexagonale entraîne la disparition des marches et l'apparition de fissures très nettes, attestant de la fragilité du film.

Il est à noter que les films (Ti,Al)N peuvent dans certains cas voir leur dureté augmenter sous contrainte thermique via un phénomène de décomposition spinodale. Le caractère métastable de (Ti,Al)N permet un changement de phase (sous chauffage) avec la formation de phases cubiques cohérentes de AlN et TiN qui limitent le mouvement des dislocations. On parle de durcissement par vieillissement.

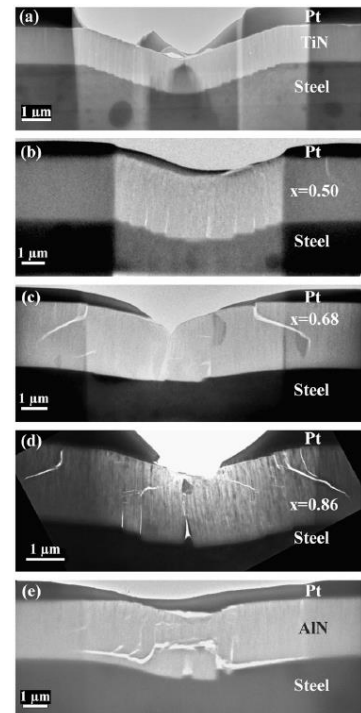


Figure I.10 : Image MET en vue transversale d'empreinte d'indentation en fonction de la teneur en Al dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$ [25].

I.4.2.2. Décomposition spinodale et durcissement par vieillissement

Dans le cadre de cette thèse, ce phénomène ne sera pas abordé. Cependant, il me semble important de présenter cet aspect qui a motivé un grand nombre d'études et qui permet de mieux appréhender la complexité de ce matériau.

La décomposition spinodale peut être définie comme un processus de démixtion (séparation) d'une phase dite métastable ($c-Ti_{1-x}Al_xN$) en plusieurs phases

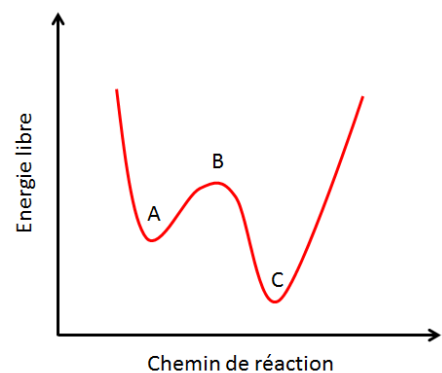
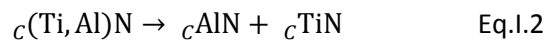


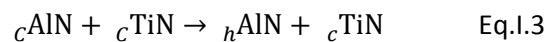
Figure I.11 : Illustration de l'énergie libre d'un matériau métastable.

thermodynamiquement stables (c-TiN) et (h-AlN). L'idée de métastabilité se traduit par un état d'équilibre instable correspondant à un minimum local d'énergie potentielle. Ce minimum local d'énergie (point A) représenté sur la figure I.11 ne correspond pas à l'état d'équilibre thermodynamique (énergie minimale absolue). Ainsi, sous l'impulsion d'une quantité d'énergie (énergie d'activation) devant être suffisante pour franchir la barrière énergétique (B), le matériau trouve un état plus stable (point C) correspondant au minimum d'énergie via la décomposition spinodale dans le cas du système (Ti,Al)N.

Lorsque le processus de diffusion thermique [68] est activé par l'élévation de la température, les atomes de Ti et Al migrent dans des régions enrichies préférentiellement en élément de même nature [68]. Ainsi, une température de recuit supérieure à 800°C pour une structure cubique B1 comprise dans la zone de transition conduit à la transformation ci-dessous via la décomposition spinodale [69].



La formation de phases cubiques de AlN et TiN augmente la dureté du film en limitant le mouvement des dislocations, on parle de durcissement par vieillissement [68, 70-71]. Pour des températures supérieures à 900°C, la phase c-AlN se transforme en phase hexagonale correspondant à une phase plus stable thermodynamiquement.



La formation de h-AlN engendre une chute de la dureté et une augmentation des contraintes internes en compression [72] dans le matériau. L'influence des contraintes internes et la taille des cristallites ont une grande influence sur la stabilité thermique des revêtements (Ti,Al)N. En effet, Schalk *et al.* [73] ont montré que de fortes contraintes internes en compression conduisent à la formation de domaines c-AlN, alors que des contraintes en tension favorisent la formation d'un plus grand volume de c-TiN. De plus, ils ont remarqué que de faibles tailles de domaines favorisent l'apparition rapide de h-AlN à plus faible température.

Endrino *et al.* [74] ont montré que la nucléation de h-AlN commence à des températures supérieures à 800°C (figure I.12). De plus, la conséquence du processus de transformation est la formation de N₂ gazeux.

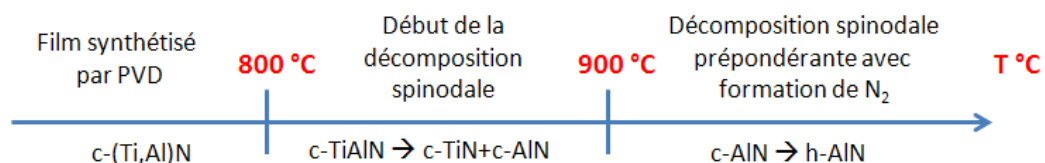


Figure I.12 : Illustration des phénomènes se produisant durant la décomposition spinodale.

Une hypothèse a été formulée concernant la formation de N_2 . Cette formation interviendrait lors de la ségrégation de la phase h-AlN due à une distribution inhomogène des atomes métalliques dans le film [16]. Deux atomes d'azote se rencontrent localement dans le film et restent piégés dans les joints de grains jusqu'à 1000°C [75], ce qui joue un rôle dans les micro-contraintes du film obtenu. La décomposition spinodale peut être observée par l'élargissement du pic de diffraction de c-TiAlN ou par sa dissociation en c-AlN ou h-AlN et c-TiN.

1.4.2.3. Usure/adhérence

La majeure partie des études tribologiques sur les revêtements (Ti,Al)N ont été réalisées dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées en usinage à grande vitesse [17, 70, 76-78], c'est à dire avec des vitesses de frottement et des charges appliquées importantes. De telles conditions entraînent un échauffement local du film conduisant à son oxydation en surface. Ces contraintes thermiques génèrent des phénomènes de tribo-corrosion comme la répétition de mécanismes de formation et de destruction de la couche d'oxyde entraînant la consommation progressive de la matière [77, 79]. Une grande partie des études tribologiques effectuées sur ces films se sont intéressées à un contact de type pion-disque où le pion en acier frotte sur le film. Singeur et Kant [80, 81] ont mis en évidence l'importance de la nature chimique du pion sur l'influence des mécanismes de friction, par exemple l'utilisation d'un pion en acier sur des films de (Ti,Al)N conduit à l'usure des deux matériaux, car le film est plus dur que l'acier du pion.

En fonction de la teneur en Al, différents modes d'endommagement sont observés. Henry *et al.* [82] ont observé le comportement à l'usure de films $Ti_{1-x}Al_xN$ en utilisant des conditions expérimentales limitant les phénomènes d'oxydation du film et d'usure du pion (vitesse de déplacement faible de 20 mm/min, charge normale de 150 mN, bille d'alumine).

Pour les films riches en Ti ($x \leq 0,5$) cristallisant principalement dans un réseau cubique, le coefficient de frottement est faible, proche de celui observé pour TiN, soit 0,15. Ces revêtements montrent une bonne résistance à l'usure et une bonne ténacité. La proportion de domaines orientés suivant $[111]_c$ semble augmenter les propriétés tribologiques de ces revêtements. Les films riches en Al cristallisant majoritairement dans un réseau hexagonal sont fragiles et des fissures se forment dès les premiers cycles de frottement créant une grande quantité de débris d'usure et conduisant à une élévation rapide du coefficient de frottement.

1.4.2.4. Contraintes internes

Le comportement mécanique des matériaux résulte de la combinaison des contraintes résiduelles et des contraintes externes qu'on lui applique (charge critique, flexion,...). Néanmoins, la « corrélation » entre les contraintes résiduelles et les performances mécaniques des revêtements

reste mal connue. Les contraintes internes sont générées par essentiellement deux phénomènes : l'effet thermoélastique et les défauts de croissance. Les conditions d'élaboration conditionnent fortement les contraintes internes dans un film [83-85]. Il est possible de négliger l'effet thermique pour des dépôts réalisés à faible température. Ainsi, seules les contraintes dues à la croissance sont responsables des contraintes résiduelles, résultant de défauts de croissance tels que la substitution d'atomes, la création de lacune ou le déplacement d'atomes du réseau en sites interstitiels par le phénomène de collisions en cascade. Dans la littérature tous ces effets sont résumés sous le terme de « ion shoot-peening ».

La contrainte résiduelle de films $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) déposés à température ambiante par pulvérisation magnétron réactive sur Si(100) est en compression pour l'ensemble des films de la gamme de composition, hormis AlN qui montre une faible contrainte en tension [86]. La figure I.13 présente l'évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la teneur en Al contenue dans les films. Dans la zone proche de $x = 0,6$ où il y a coexistence des deux structures (fcc + hcp), la contrainte résiduelle en compression est la plus faible.

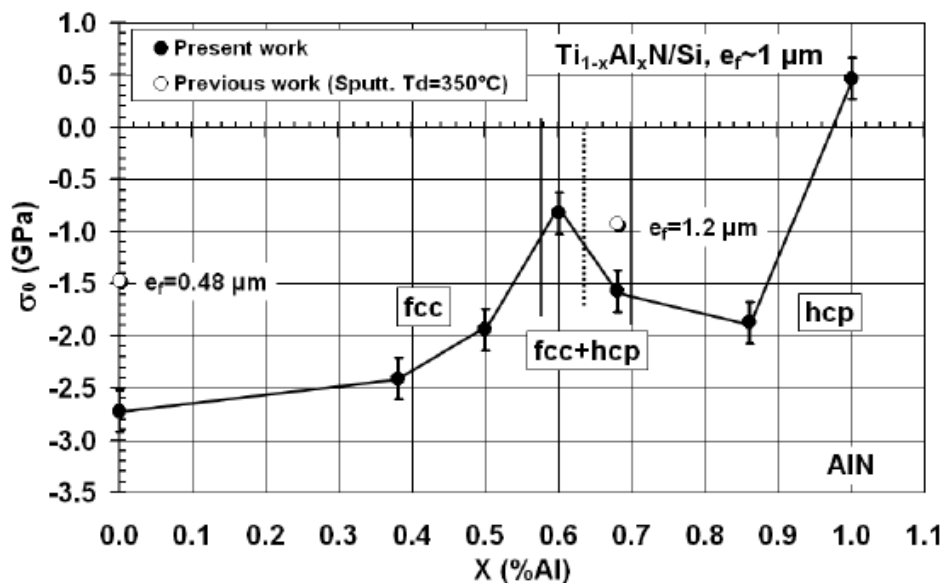


Figure I.13 : Contraintes résiduelles mesurées dans $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de x [86].

I.5. Amélioration du ternaire (Ti,Al)N

Plusieurs stratégies ont été élaborées dans l'objectif d'améliorer les propriétés physiques et chimiques des revêtements à base (Ti,Al)N : soit par l'ajout d'un élément supplémentaire au ternaire, soit par la nano-structuration du film (multicouches, nanocomposite) ou bien en combinant ces deux aspects.

I.5.1. Quaternaire

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur l'ajout d'un quatrième élément. Cette approche ne sera pas abordée dans la suite de cette thèse, contrairement à l'architecture multicouche. Le tableau I.2 non-exhaustif n'est présenté qu'à titre indicatif.

Eléments	Amélioration des propriétés
Cr, Y	Résistance à l'oxydation et à la corrosion [87-89]
Zr, V, B, Hf, C	Résistance à l'usure, stabilité thermique [90-94]
Si	Neutralité chimique [95, 96]

Tableau I.2 : Eléments ajoutés aux ternaires (Ti,Al)N.

I.5.2. Revêtements nano-structurés

L'intérêt de la nano-structuration des revêtements est d'améliorer les propriétés mécaniques ou physiques en ajustant les paramètres de la microstructure à l'échelle nanométrique. Il existe deux types de revêtements : les nanocomposites et les multicouches. Les nanocomposites sont constitués d'au moins deux phases : l'une cristalline, forme des grains de taille nanométrique, l'autre amorphe, joue le rôle de matrice. Ces deux phases sont constituées de solides immiscibles. Ce type d'architecture permet d'atteindre une dureté très élevée pouvant se situer dans le domaine de la super-dureté ($H > 40$ GPa) (ex : SiN avec BN). A titre d'exemple, Musil *et al.*[66] ont mesuré une dureté de 47 GPa sur un nanocomposite constitué de grains (Ti,Al)N cubiques enfermés dans une matrice AlN amorphe. Ce phénomène peut s'expliquer soit par l'absence de glissement des grains les uns par rapport aux autres à cause de liaisons fortes créées par la matrice amorphe [97] soit par les effets Hall-Petch [98].

I.5.3. Revêtements multicouches

Dans le cas des multicouches, c'est l'empilement de manière périodique de deux couches de nature différente à des épaisseurs nanométriques qui permet d'obtenir un matériau avec des propriétés particulières différentes de celles des couches le composant. L'effet bénéfique des multicouches par rapport aux monocouches sur les propriétés mécaniques (ex : dureté / résistance à l'usure) s'explique par la multiplication du nombre d'interfaces qui jouent le rôle d'amortisseur en absorbant l'énergie de la sollicitation.

Trois paramètres sont utilisés pour définir l'empilement périodique dans une structure multicouche :

- La période du système multicouche (Λ) qui correspond également à l'épaisseur de la bicouche
- Le rapport de l'épaisseur de chaque couche de matériaux à l'intérieur de chaque période
- Le nombre total de périodes du système multicouche.

La structure périodique peut être obtenue par l'empilement de couches d'épaisseurs identiques ou non. Un même système multicouche peut montrer un grand nombre de propriétés en raison de la grande multitude de paramètres inhérents à son architecture (épaisseur de la période, nombre d'interface, épaisseur des couches,...) et aux conditions de dépôt (pression de dépôt, tension bias,...). Le choix des matériaux joue aussi un rôle important, comme ont pu le montrer Holleck *et al.* [99] où les multicouches offrant les meilleures performances mécaniques sont celles alternant une couche d'un matériau covalent et d'un matériau métallique. Si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés mécaniques des multicouches, plusieurs effets influencent fortement leurs résistances tels que l'effet Hall-Petch, l'effet du module d'élasticité aux interfaces, la texture [100] et les contraintes internes [101].

Une grande gamme de multicouches à base (Ti,Al)N existent : (Ti,Al)N/(Ti,Al)CN [102], (Ti,Al)N/(Ti,Nb)N [103], (Ti,Al)N/TiN [104], AlN/TiN/(Ti,Al)N [105], (Ti,Al)N/CrN [106], (Ti,Al)N/Mo [107], WC/(Ti,Al)N [108], TiAlN/SiN_x [109] ; TiAlN/VN [110] ; TiAlN/WN [109], Ti/(Ti,Al)N [111-113], (Ti,Al)N/Ti₂AlN [114], (Ti,Al)N/Al [113], (Ti,Al)N/Cu [113].

Parmi l'ensemble de ces multicouches, deux classes de revêtements peuvent être définies :

→ *Isostructurales*

Les multicouches isostructurales sont constituées de couches nanométriques empilées les unes sur les autres (épaisseur $e = 2-10$ nm) de deux matériaux comportant une structure cristallographique comparable, des liaisons chimiques similaires et un faible désaccord de maille. Si ces conditions sont remplies, une accommodation épitaxiale aux interfaces est observée, comme pour les multicouches (Ti,Al)N/CrN [106], (Ti,Al)N/(Ti,Nb)N [103], (Ti,Al)N/TiN [104], TiAlN/VN [110],... En général, les propriétés mécaniques sont améliorées (ex : dureté) lorsque la bi-période est comprise entre 5 et 10 nm.

Il est à noter que pour certains matériaux présentant des structures cristallines différentes en couche simple, leurs empilements peuvent conduire à la formation de phases métastables pour une des couches en formant des interfaces cohérentes. La multicouche est alors isostructurale. C'est le cas des empilements TiN/AlN : la structure cristallographique d'AlN, initialement wurzite, devient cubique à faces centrées pour de faibles périodes [115]. Le revêtement multicouche présente une dureté accrue par stabilisation d'une nouvelle structure cristallographique et création d'une interface cohérente. Ce phénomène s'appelle stabilisation épitaxiale et se produit quand l'énergie interfaciale domine celle du matériau massif.

→ *non-isostructurales*

Quant aux multicouches non-isostructurales, ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Là aussi, la bipériode joue un rôle important sur les propriétés mécaniques du revêtement. Quelques multicouches à base (Ti,Al)N sont dans ce cas de figure : Ti/(Ti,Al)N [111-113], (Ti,Al)N/Ti₂AlN [114], (Ti,Al)N/Al [113], (Ti,Al)N/Cu [113], TiAlN/SiN_x [109].

Références bibliographiques

- [1] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J. Sundgren, W.D. Münz, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 1542-1553.
- [2] W.H. Zhang, J.H. Hsieh, *Surf. Coat. Tech.*, **130** (2000) 240-247.
- [3] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J.P. Crousier, *Thin solid films*, **217** (1992) 31-37.
- [4] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higash, W.H. Soe, R. Yamamoto, *Surf. Coat. Technol.*, **130** (2000), 9-14.
- [5] M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. Stals, D. Schryvers, *Surf. Coat. Technol.*, **113** (1999) 242-250.
- [6] W.D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 2717.
- [7] P.H. Mayrhofer, D. Music, J.M. Schneider, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 094906.
- [8] S. PalDey, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, **342** (2003) 58-79.
- [9] Samir K. Khrais, Y.J. Lin, *Wear*, **262** (2007) 64-69.
- [10] S-D.Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **45** (2004) 534-539.
- [11] J.T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G.A. Zhang, X.Y. Fan, Z.G. Wu, P.X. Yan, *J. Alloys compd.* **472** (2009) 91-96.
- [12] Harish C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, D.V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 6071-6078.
- [13] L. Rebouta, A. Pitaes, M. Andritschky, P. Capela, M.F. Cerqueira, A. Matilainen, K. Pischow, *Surf. Coat. Technol.*, **211** (2012) 41-44.
- [14] Sheng-Yi Lee, Sheng-Chang Wang, Jen-Sue Chen, Jow-Lay Huang, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 7816-7821.
- [15] Chia-chi Chien, Kuan-Ting Liu, Jenq-Gong Duh, Kuo-Wei Chang, Kwok-hung Chung, *Dent. Mater.*, **24** (2008) 986-993.
- [16] P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2049.
- [17] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 2358.
- [18] C.Kittel, « Introduction to solid state physics », Edition John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [19] R.W.G. Wyckoff, « Crystal structure », vol. 2, (2ème edition) Inter Science publisher, New York, 1960.
- [20] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B: Phys. Biol. Sci.* **66**, (1990) 7.
- [21] S. Anderbouhr, Thèse de INP Grenoble, 1999.
- [22] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, J. T. Devreese, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 9056.

- [23] U. Wahlström, L. Hultamn, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, *Thin Solid Films*, **235** (1993) 62-70.
- [24] F. Adibi, I. Petrov, L. Hultmann, U. Wahlström, T. Shimizu, D. McIntyre, J. E. Greene, J.-E. Sungren, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6437.
- [25] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, P. Louis, O. Ersen, J. Werckmann, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 6190–6195.
- [26] 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.
- [27] R. Cremer, M. Witthaut, D. Heuschütz, in *Value-Addition Metallurgy*, edited by W.D. Cho, and H.Y.Sohn, (TMS, Warrendale, (1998), p.249).
- [28] J.Y.Rauch, C.Rousselot, N. Martin, *Surf.Coat.Technol.*, **157** (2002) 138.
- [29] R. Prange, R. Cremer, D. Neuschütz, *Surf. Coat. Technol.*, **133** (2000) 208.
- [30] R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.L. Endrino, I.J. Imenez, N. Shevchenko, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 113521.
- [31] H. Stolten, P. Spencer, D. Neuschütz, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim.Biol.*, **90** (1993) 209.
- [32] H.W. Hugosson, H. Högberg, M. Algren, M. Rodmar, T.I. Selinder, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 4505.
- [33] Y. Makino, *Surf.Coat.Technol.*, **193** (2005) 185-191.
- [34] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr.*, **28** (1969) 83–91.
- [35] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11** (1974) 666–672.
- [36] M. Gilo, N. Croitoru, *Thin Solid Films*, **283** (1996) 84.
- [37] H. Kubota, J.S. Chen, M. Nagata, E. Kolawa, M.A. Nicolet, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **32 8** (1993) 3414.
- [38] R. Messier, A. Giri, R.A. Roy, *J.Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984) 500-503.
- [39] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films*, **317** (1998) 27.
- [40] C.R.M. Grovenor, H.T.G. Hentzell, D.A. Smith, *Acta Metall.*, **32** (1984) 773–781.
- [41] J. Wagner, V. Edlmayr, M. Penoy, C. Michotte, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **26** (2008) 563-568.
- [42] Sang Shik Park, Soon Gil Yoon, *Integr. Ferroelectr.* **48** (2002) 281-290.
- [43] Y.M. Chen, G.P. Yu, J.H. Huang, *Vacuum* **66** (2002) 19.
- [44] L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* **78**, (1995) 5395.
- [45] J. E. Greene, J. E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D. B. Bergstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67**, (1995) 2928.
- [46] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.*, **125** (2000) 335.
- [47] T.Q. Li, S. Noda, Y. Tsuji, T. Ohsawa, H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20** (2002) 583.
- [48] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S.Lungo, *Thin Solid Films*, **197** (1991) 117-128.
- [49] J.H. Je, D.Y. Noh, H.K. Kim, K.S. Liang, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 6126.

- [50] A.R. Shetty, A. Karimi, *Appl. Surf. Sci.*, **258 4** (2011) 1630-1638.
- [51] G. Abadias, Y.Y. Tse, Ph. Guérin, V. Pelosin, *J.Appl.Phys.*, **99** (2006) 113519.
- [52] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23 5** (2005) 1384-1391.
- [53] L. Martinu, A. Raveh, A. Domingue, L. Bertrand, J.E. Klemberg-Sapieha, S.C. Gujrathi, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, **208** (1992) 42-47.
- [54] F.S. Ohuchi, P.E. Russel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 1630.
- [55] L. Soriano, M. Abbate, H. Pen, P. Prieto and J.M. Sand, *Solid State Comm.* **102** (1997) 291-296.
- [56] E. Ruiz, S. Alvarez and PL Alemany, *Phys. Rev.* **B49** (1994) 7115-7123.
- [57] R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.L. Endrino, I. Jiménez, N. Shevchenko, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 113521.
- [58] M. Tsujimoto, H. Kurata, T. Nemoto, S. Isoda, S. Terada, K. Kaji, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **143** (2005) 159-165.
- [59] Y. Kihn, C. Mirguet, L. Calmels, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **143** (2005) 117-127.
- [60] M. MacKenzie, G.C. Weatherly, D.W. McComb, A.J. Craven, *Scripta Mater.*, **53** (2005) 983-987.
- [61] D. Holec, R. Rachbauer, D. Kiener, P.D. Cherns, P.M.F.J. Costa, C. McAleese, P.H. Mayrhofer, C.J. Humphreys, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 165122.
- [62] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films*, **339** (1999) 203-208
- [63] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 388-394.
- [64] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, **406** (2005) 11.
- [65] J.C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 317.
- [66] J. Müsil, H. Hruby, *Thin Solid Films*, **365** (2000) 104-109.
- [67] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 3518-3526.
- [68] R. Rachbauer, S. Massl, E. Stergar, D. Holec, D. Kiener, J. Keckes, J. Patscheider, M. Stiefel, H. Leitner, P.H. Mayrhofer, *J. Appl. Phys.*, **110** (2011) 023515.
- [69] A. Hörling, L. Hultman, M. Oden, J. Sjolen, L. Karlsson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (2001) 1815.
- [70] A. Hörling, L. Hultmann, M.O.J. Sjolen, L. Karlsson, *Surf Coat Technol.*, **191**(2005) 384.
- [71] R. Rachbauer, E. Stergar, S. Massi, M. Moser, P.H. Mayrhofer, *Scrip Mater.*, **61** (2009) 725.
- [72] L. Rogstrom, J. Ullbrand, J. Almer, L. Hultman, B. Jansson, M. Oden, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5542-5549.
- [73] N. Schalk, C. Mitterer, J. Keckes, M. Penoy, C. Michotte, *Surf Coat Technol.*, **209** (2012) 190-196.
- [74] J.L. Endrino, C. Arhammar, A. Gutierrez, R. Gago, D. Horwat, L. Soriano, G.Fox-Rabinovich, D.Martin Marero, J.Guo, J-E. Rubensson, J Andersson, *Acta Mater.*, **59** (2011) 6287-6296.
- [75] L. Soriano, M. Abbate, J.C. Fuggle, C. Jimenez, J.M. Sanz, L. Galan, *Surf. Sci.*, **281** (1993) 120.
- [76] J.D. Bressan, R. Hesse, E.M. Silva Jr., *Wear* **250** (2001) 561.

- [77] J.L. Mo, M.H. Zhu, B. Lei, Y.X. Leng, N. Huang, *Wear* **263** (2007) 1423.
- [78] Z. Zhou, W.M. Rainforth, Q. Luo, P.Eh. Hovsepian, J.J. Ojeda, M.E. Romero-Gonzalez, *Acta Mater.*, **58** (2010) 2912.
- [79] P. Henry, J. Takadoum, P. Berçot, *Corros. Sci.*, **53** (2011) 320.
- [80] I.L. Singer, S. Fayeulle, P.D. Ehni, *Wear* **149** (1991) 375.
- [81] R.A. Kant, B.D. Sartwell, I.L. Singer, R.G. Vardiman, *Nucl.Instrum.Methods Res. B*, **7-8** (1985) 915.
- [82] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.*, **223** (2013) 79-86.
- [83] S.J. Bull, A.M. Jones, A.R. McCabe, *Surf. Coat. Technol.*, **54-55** (1992) 173.
- [84] H. Oettel, R. Wiedemann, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 265-273.
- [85] H. Oettel, R. Wiedemann, S. Preissler, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75** (1995) 273-278.
- [86] M.-J.Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, *Thin Solid Films*, **569** (2014), 81-92.
- [87] H. Riedl, D. Holec, R. Rachbauer, P. Polcik, R. Hollerweger, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **235** (2013) 174-180.
- [88] I.J. Smith, W.D. Münz, L.A. Donohue, I. Petrov, J.E. Greene, *Surface Eng.*, **14 1** (1998) 37-41.
- [89] L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.D. Münz, M.M. Stack, S.B. Lyon, H.W. Wang, D. Rafaja, *Vacuum*, **55** (1999) 109-114.
- [90] O. Knotek, W.D. Münz, T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.A*, **5 4** (1987) 2173-2179.
- [91] O. Knotek, M. Böhmer, T. Leyendecker, F. Jungblut, *Mater. Sci. Eng. A*, **105-106** (1988) 481-488.
- [92] C. Rebholz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 412-417.
- [93] E. Lugscheider, O. Knotek, H. Zimmermann, S. Hellman, *Surf. Coat. Technol.*, **116-119** (1999) 239-243.
- [94] E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, H. Zimmermann, *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 641-646.
- [95] S. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, D. Schneider, A. Cavaleiro, E. Alves, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144** (2001) 110-116.
- [96] L. Rebouta, F. Vaz, M. Andritschky, M.F. da Silva, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 70-74.
- [97] S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999).2401-24020
- [98] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **167** (2003) 113-119.
- [99] H. Holleck, V. Schier, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 328-336.
- [100] Q. Yang, C. He, L.R. Zhao, J.P. Immarigeon, *Scripta Mater.*, **46** (2002) 293-297.
- [101] Philip C. Yashar, William D. Sproul, *Vacuum*, **55** (1999) 179-190.
- [102] J.G. Han, K.H. Nam, I.S. Choi, *Wear* **214** (1998) 91-97.
- [103] I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, J.E. Greene, W.D. Münz, T. Hurkmans, T. Trinh, *Thin Solid Films*, **302** (1997) 179-192.

- [104] K.N. Andersen, E.J. Bienk, K.O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Bøttiger, *Surf. Coat. Technol.*, **123** (2000) 219-226.
- [105] A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D.Z. Rosen, G. Kimmel, *Surf. Coat. Technol.*, **114** (1999) 269-277.
- [106] Y.Y. Chang, D.Y. Wang, C.Y. Hung, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 1702-1708.
- [107] C.J. Tavares, C. Vidrigo, L. Rebouta, J.P. Rivière, E.LE Bourhis, M.F. Denanot, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 288-292.
- [108] J.S. Yoon, J.G. Han, *J. Kor. Inst. Metals Mater.*, **38 4** (2000) 560-564.
- [109] K. Yamamoto, S. Kujime, K. Takahara, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 435-439.
- [110] 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** (2005) 123-127.
- [111] L.A. Dobrzanski, K. Lukaszewicz, A. Zarychtan, *J. Mater. Process. Tech.*, **164-165** (2005) 816-821.
- [112] E. Vogli, W. Tillmann, U. Selvadurai-Lassl, G. Fischer, J. Herper, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 8550-8557.
- [113] J.M. Castanho, M.T. Vieira, *J. Mater. Process. Tech.*, **143-144** (2003) 352-357.
- [114] M. Bugnet, T. Cabioc'h, V. Mauchamp, Ph. Guérin, M. Marteau, M. Jaouen, *J. Mater. Sci.*, **45** (2010) 5547-5552.
- [115] A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1743.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Une meilleure connaissance de la structure et du comportement mécanique des films $Ti_{1-x}Al_xN$ passe par la mise en place de différents moyens de caractérisation. Dans le cadre de cette thèse, la technique de dépôt sous vide utilisée de type PVD « Physical Vapor Deposition » est la pulvérisation cathodique magnétron réactive. Cette technique ainsi que les conditions de dépôt et l'appareillage sont présentés dans ce chapitre. Par la suite, nous décrirons les divers moyens d'analyse et de caractérisation que nous avons mis en œuvre pour mener à bien l'étude de la composition, de la micro- et nano-structure et de la caractérisation mécanique et tribologique des films $Ti_{1-x}Al_xN$. Un accent tout particulier sera mis sur les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X, diffraction anormale, ainsi que sur la microscopie électronique en transmission (MET).

II.2. Dispositif de synthèse des films

II.2.1. Présentation de la technique PVD

Le procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD (en anglais : *Physical Vapor Deposition*), est couramment employé dans la réalisation de couche mince. Ce procédé consiste à élaborer un dépôt en phase vapeur, sous vide, par condensation d'un flux d'atomes métalliques neutres ou ionisés. Il existe plusieurs techniques permettant la réalisation d'un dépôt en phase vapeur par voie physique :

- la pulvérisation cathodique
- le dépôt par canon à électrons
- le dépôt laser pulsé
- l'évaporation sous vide par effet Joule (Induction)

Parmi ces 4 techniques, les plus utilisées sont l'évaporation thermique sous vide et la pulvérisation cathodique. Le principe de l'évaporation thermique consiste à chauffer le matériau que l'on souhaite déposer jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode est alors appelée sublimation sous vide. Concernant le principe de la pulvérisation cathodique, il consiste à éjecter des particules à partir de la surface d'un matériau (cible) lors de son bombardement par un flux de particules énergétiques issues d'un plasma. Les ions du gaz plasmagène constituant majoritairement le plasma se déplacent sous l'action d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Ces ions énergétiques qui viennent percuter la cible vont transférer leur énergie cinétique aux atomes de la cible, qui seront pulvérisés dans l'enceinte.

La principale différence entre les techniques réside dans la vitesse des atomes éjectés ou évaporés de la cible. Les atomes pulvérisés arrivent avec une énergie 50 à 100 fois supérieure à celle des atomes évaporés [1, 2]. La plus grande vitesse ou énergie des particules a pour conséquence en pulvérisation de provoquer une désorption des gaz faiblement adsorbés à la surface du substrat, et ainsi de réaliser un dégazage partiel de la surface. De plus, ces atomes hautement énergétiques sont capables de pulvériser le substrat créant ainsi des centres de nucléation. On obtient donc une couche dense, continue, de faible épaisseur, avec des dimensions de grains très faibles voire même des couches amorphes. En outre, les couches pulvérisées sont en moyenne plus adhérentes que les couches évaporées. Même si les deux techniques permettent le dépôt simultané de métaux ayant des points de fusion différents tels que l'aluminium (660°C) et le titane (1668°C), la pulvérisation reste la mieux adaptée à l'élaboration de revêtements composés (alliage ou céramique), étant donné que la transformation du matériau initial en phase gazeuse n'implique pas le passage par une phase liquide intermédiaire [3]. Il faut signaler que l'évaporation par arc reste un cas particulier, qui permet d'ioniser une quantité d'atomes plus importante et plus énergétique qu'en pulvérisation cathodique magnétron. Cependant, l'inconvénient majeur, en évaporation par arc, est en général la formation de microgouttelettes en surface du dépôt, surtout lorsque deux matériaux ayant des points de fusion différents sont déposés simultanément [4]. Dans l'élaboration de revêtement (Ti,Al)N, l'évaporation par arc et la pulvérisation cathodique magnétron restent les techniques les plus employées. C'est cette dernière technique qui sera utilisée pour l'élaboration de nos revêtements de nitrure de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$.

II.2.2. Enceinte, groupe de pompage et porte substrat

L'appareillage de dépôt employé au FEMTO-St Montbéliard est constitué d'une enceinte (Alliance Concept AC450) circulaire en aluminium d'une contenance de 70 L (figure II.1). Une pompe primaire à palette (Agilent PS602) couplée à une pompe turbo moléculaire (VARIAN TV1001) permet d'atteindre des vitesses de pompage de 300L/s occasionnant un vide poussé d'environ 1.10^{-7} Pa. L'originalité de ce dispositif est qu'il est composé de :

- 3 cathodes pouvant fonctionner selon différents modes de dépôt (courant continu ou radiofréquence) et accueillir une cible de matériau de 50 mm de diamètre.
- un porte-substrat rotatif pouvant recevoir deux substrats opposés l'un à l'autre dont l'un des deux est équipé d'un système de refroidissement par eau et l'autre pouvant être chauffé jusqu'à 850 °C.

Le porte-substrat est muni d'un moteur pas à pas permettant son positionnement face au sas et aux différentes cathodes. Il peut également être polarisé en mode radiofréquence (RF), il se met alors à un potentiel négatif appelé « tension bias ». Le substrat qui sera positionné sur le porte-substrat peut alors être bombardé par des ions Ar^+ pour subir un nettoyage ionique ou subir un bombardement durant la croissance du film pour le densifier. Un sas de chargement/déchargement est associé à l'enceinte, celui-ci est équipé d'une pompe primaire à palette et d'une pompe turbo moléculaire. Le dispositif est aussi composé d'un canon à ions. Le flux d'atomes, issu de la cible, se fait horizontalement contrairement à la plupart des dispositifs de dépôt. Dans le cas de nos dépôts, nous avons utilisé la cathode 3 en mode radiofréquence (Figure II.1), sur laquelle a été placée la cible frittée de TiAl. La vitesse de pompage est fixée à 10 L/s, soit 30% d'ouverture de la canalisation reliant l'enceinte au groupe de pompage. L'introduction du gaz plasmagène (Ar) et du gaz réactif (N_2) se fait à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks). Les pressions sont mesurées à l'aide de jauges de type Pirani, Penning et capacitive (Baratron).

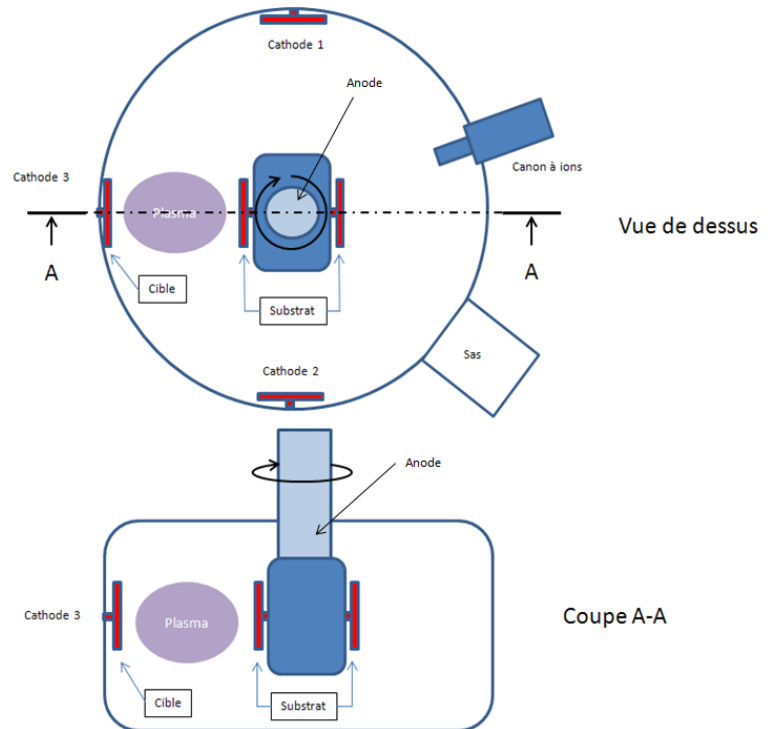


Figure II.1 : Schéma représentant le réacteur de dépôt.

II.2.3. Dispositif d'alimentation radiofréquence (RF)

La création d'un plasma à l'aide d'une décharge en courant continu reste une méthode classique, parfois appelée technique « diode ». L'application d'une haute tension continue (quelques kV) entre la cathode et l'anode au contact d'un gaz plasmagène (Ar) à pression réduite permet la création d'une décharge lumineuse. Afin d'arriver à ce régime de décharge, il est nécessaire d'appliquer une tension d'amorçage V_b . Pour être en décharge auto-entretenu, il faut l'existence de deux mécanismes : **l'effet d'avalanche** (lorsque l'énergie cinétique des électrons libres du gaz dépasse l'énergie d'ionisation des particules neutres, ils engendrent alors des collisions ionisantes et créent par conséquent des électrons supplémentaires) et **l'émission d'électrons secondaires** par la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Ces électrons secondaires vont à leur tour être accélérés dans le champ de la cathode et produire de nouveaux ions par chocs avec d'autres atomes du gaz.

Le mode en courant continu (DC) permet de déposer tous les matériaux conducteurs, mais n'est pas bien adapté pour les matériaux isolants. En effet, les matériaux isolants ne peuvent écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions, ce qui peut occasionner l'extinction de la décharge. Ainsi, il est judicieux de se tourner vers un système de décharge alternative, comme la pulvérisation cathodique en mode radiofréquence qui permet de déposer des matériaux isolants [5, 6] et de limiter les contraintes internes dans le dépôt contrairement au mode DC. En effet, la vitesse de dépôt en mode radiofréquence est inférieure à celle obtenue en mode DC, ce qui permet aux atomes arrivant à la surface du substrat d'avoir plus de temps pour s'organiser limitant ainsi les contraintes internes dans le dépôt. Le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cathode (cible) fait que pendant l'alternance négative, la cathode (cible) attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Pendant, l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. Or à la fréquence couramment employée de 13,56 MHz, les ions du fait de leur masse élevée sont considérés comme immobiles par rapport aux électrons, ainsi seuls les électrons sont attirés alternativement par les électrodes. Mais, en couplant le générateur RF en série avec une capacité de blocage, il devient possible de créer une tension d'auto polarisation sur la cathode (cible). Ainsi, la cathode (cible) auto polarisée négativement attire sans cesse les ions qui la pulvérisent quelle que soit l'alternance négative ou positive. Le générateur RF est couplé capacitivement à la cathode par un adaptateur d'impédance qui va limiter la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales évoluent. La boîte d'accord permet justement de maintenir l'impédance de décharge proche de l'impédance de sortie du générateur RF afin d'être compatible avec la sortie du générateur et donc de minimiser la puissance réfléchie.

II.2.4. Cathode magnétron

Penning [7] est le premier à proposer l'utilisation d'un champ magnétique dans le système de pulvérisation. Cette avancée technologique a permis d'augmenter grandement les vitesses de dépôt que ce soit en mode DC ou RF, de réduire le bombardement électronique du substrat et de diminuer sensiblement la pression d'amorçage de la décharge, favorisant la synthèse de revêtements denses. L'utilisation du magnétron en pulvérisation cathodique s'est généralisée dans les années 1970. Le dispositif (figure II.2) est constitué de deux aimants concentriques (aimant central, couronne extérieure) de polarités inverses positionnés sous la cible

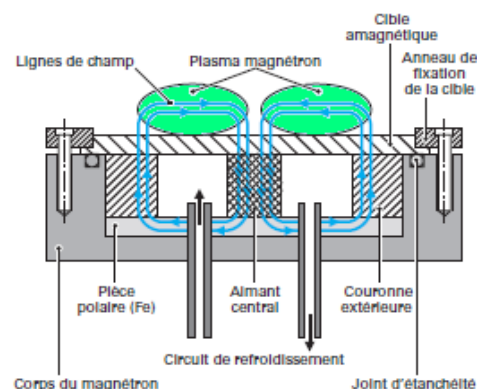


Figure II.2 : Schéma de principe du dispositif magnétron [8]

qui fournit les atomes métalliques constituant le film synthétisé. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que de l'autre côté les lignes de champ vont traverser la cible (amagnétique) pour se refermer au sein de la phase gazeuse. L'action combinée du champ électrique se trouvant perpendiculaire au champ magnétique permet de confiner les électrons en leur donnant une trajectoire circulaire autour des lignes de champ magnétique et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon pour l'ioniser au voisinage de la cible. C'est l'effet magnétron. La densité de courant au voisinage de la cible se trouve considérablement augmentée par cet effet et provoque par conséquent un bombardement ionique accru de la cible avec augmentation du flux d'atomes éjectés de la cible.

II.2.5. Types de cible

Dans le cas de la pulvérisation cathodique n'utilisant qu'une seule source, deux configurations existent : les cibles compartimentées avec des surfaces variables en Ti et Al [9-10] et les cibles composées de TiAl [11].

Cible compartimentée

Lorsque l'on dépose plusieurs éléments, les cibles compartimentées permettent une meilleure homogénéisation chimique dans le revêtement en ajustant la surface de chaque élément de la cible en fonction de leur rendement de pulvérisation.



Figure II.3 : Types de cibles compartimentées [8]

Les inconvénients de ce type de cible sont la difficulté à définir le rapport des surfaces de chaque composant et l'usure hétérogène de la cible au cours des dépôts par l'effet magnétron [12]. Cette érosion inhomogène va conduire à un changement de la composition du revêtement et à un risque d'instabilité électrique au cours du dépôt.

Il existe trois types de cibles compartimentées (figure II.3) : dispersées [12], en quartiers [9, 10] et concentriques [9]. Les cibles en quartiers sont les plus intéressantes car la composition du revêtement à déposer est plus facile à établir, ce qui limite les gradients de composition dans le film déposé.

Cible composée

Contrairement aux cibles compartimentées, les cibles composées sont constituées d'un seul bloc massif d'un même métal ou d'alliage. Elles sont élaborées par métallurgie des poudres (frittage) ou par fonderie. C'est le premier procédé de mise en forme qui est le plus couramment employé dans le cas d'éléments ayant des points de fusion différents ($T_{f\text{Ti}} = 1668^\circ\text{C}$ et $T_{f\text{Al}} = 660^\circ\text{C}$). Le frittage est une opération de consolidation, qui consiste à élaborer un matériau massif en partant d'une poudre que l'on chauffe, en évitant la fusion d'au moins un des constituants. L'avantage majeur de ces cibles par rapport aux cibles compartimentées est une érosion homogène au cours du temps ce qui assure la même composition dans le revêtement quelle que soit l'usure de la cible. Cependant, elles peuvent engendrer une certaine instabilité de la décharge (plasma) lorsqu'une grande proportion de porosité et de phases multiples sont présentes en leur sein [13].

II.2.6. Pulvérisation cathodique en condition réactive

La pulvérisation cathodique en condition réactive [8] peut être définie comme étant la pulvérisation d'une cible sous l'effet du bombardement ionique (ions du gaz plasmagène) dans une atmosphère réactive (gaz réactif). Bien que la pulvérisation réactive soit de concept simple, c'est en fait un procédé complexe, qui implique un certain nombre de paramètres interdépendants. La figure II.4 représente la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit introduit dans l'enceinte. Dans le cas d'une forte affinité chimique entre le gaz réactif et

le métal, on voit apparaître un effet d'hystérésis (figure II.4). Jusqu'à un certain débit critique noté D_{criRPC} , les espèces du gaz réactif sont piégées par effet « getter » sur les parois de l'enceinte ou par le groupe de pompage, ceci définit le « régime de pulvérisation élémentaire » (RPE) au cours duquel seuls les éléments de la cible sont éjectés. Dans ce régime RPE, la pression partielle de gaz réactif reste très faible voire nulle et la cible reste essentiellement métallique. Au-delà du débit critique D_{criRPC} (cf. figure II.4), les sites d'adsorption des parois du réacteur se saturent en espèce réactive [14], ce qui conduit à une augmentation importante de la pression en gaz réactif, entraînant une contamination plus importante de la surface de la cible. La contamination de la cible diminue la quantité de métal pulvérisé qui piège d'autant moins d'espèces réactives par effet « getter », ainsi l'accroissement de la pression de gaz réactif en est d'autant plus grand que le débit de gaz réactif augmente. Il s'établit un régime de pulvérisation stable, appelé régime de pulvérisation de composé (RPC) et correspondant à la pulvérisation d'une cible complètement recouverte d'espèces composées

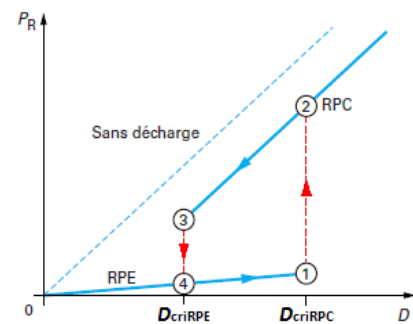


Figure II.4 : Courbe de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif pour un système fortement réactif [8].

(nitrure, oxyde,...) dépendant de la nature chimique du gaz réactif. Certaines stœchiométries de dépôt ne peuvent être atteintes que par contamination de la cible, par exemple la formation de TiO_2 nécessite une contamination complète de la cible de Ti par l'oxygène. En conclusion, le phénomène d'hystérésis est dû à deux processus compétitifs : la pulvérisation de la surface de la cible et sa contamination par le gaz réactif.

II.3. Conditions d'élaboration des revêtements

II.3.1. Préparation des substrats

L'adhérence entre une couche et un substrat dépend fortement de la préparation de la surface du substrat avant le dépôt. Deux types de substrats sont utilisés dans cette thèse : wafer de silicium (100) et disque d'acier rapide M2. Les wafers de silicium (100) d'une épaisseur de 380 μm sont utilisés pour réaliser les films analysés chimiquement (EDX) et dont nous caractériserons la micro- et nanostructure. Ils ne subissent pas de traitement particulier hormis un nettoyage à l'alcool avant de les introduire dans l'enceinte, suivi d'un décapage ionique de 20 min sous une tension RF de 260 V à une pression d'argon de 0,8 Pa. Ce traitement améliore l'adhérence des couches en faisant disparaître les contaminants en surface du substrat qui peuvent empêcher la formation de liaison entre le dépôt et le substrat. De plus, l'adhérence du revêtement au substrat est favorisée par de faibles contraintes à l'interface avec le substrat [15]. Ainsi, une sous-couche de nature métallique est généralement recommandée [16]. Dans notre cas, une sous-couche métallique $Ti_{1-x}Al_x$ de 45 nm est préalablement déposée avant le dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$. En ce qui concerne les substrats aciers qui seront utilisés lors des dépôts dont nous ferons la caractérisation mécanique, la procédure de préparation est plus complexe. La composition de l'acier correspond à celle de l'acier fortement allié X85WMoCrV6.5.4.2, utilisé généralement dans la fabrication d'outils de coupe pour l'usinage. Après usinage de l'acier brut, un traitement thermique est nécessaire afin de lui conférer une dureté plus élevée. L'acier subit une trempe de 10 min à 1250°C à l'air, puis un revenu d'une heure à 540°C avec un refroidissement dans le four par inertie thermique. Par la suite, les substrats sont rectifiés, puis polis sur papier SiC à l'eau et finalisés sur feutre avec suspension diamantée pour obtenir une surface polie miroir. On obtient après traitement thermique une dureté de 66,3 HRC, soit 886 HV. Avant le dépôt, les substrats d'acier subissent un nettoyage à température (70°C) dans un bain de GALVEX 17.30SUP sous l'action d'ultrasons, afin d'enlever les traces de graisse ou autres polluants, puis dans un bain de NGL 17.40 pour activer la surface avant dépôt. Tout comme les wafers de Si, les substrats d'acier subissent un bombardement ionique et le dépôt d'une sous-couche métallique avant le dépôt du nitrure. Les dépôts sont faits simultanément sur les 2 types de substrats (Si et acier).

II.3.2. Conditions de dépôt utilisées

Distance cible-substrat

La distance cible/substrat a été fixée à **6,2 cm** de sorte à être en régime balistique. Dans ce régime de pulvérisation, les particules éjectées subissent peu de collisions et atteignent le substrat en gardant leur énergie cinétique. Selon Xu *et al.* [17], ce régime facilite la formation des plans les plus denses parallèles à la surface et l'obtention d'un dépôt homogène. Ce régime dépend aussi de la pression de travail et de la puissance appliquée à la cible.

Pression du gaz plasmagène (Argon)

La pression d'argon utilisée est de **0,52 Pa**. Elle a été déterminée avant ce travail de thèse pour limiter les contraintes internes dans les films et éviter la délamination du dépôt [18].

Pression de gaz réactif (Azote)

La pression d'azote est fixée à **0,13 Pa**. Elle correspond au régime de pulvérisation de composé (RPC), où la cible est complètement recouverte d'espèces nitrurées.

Puissance appliquée à la cible

La puissance RF appliquée aux cibles a été fixée à **80 W** de façon à avoir une faible vitesse de dépôt qui favorise le réarrangement des adatoms à la surface du film dans des configurations à faible énergie [19].

Polarisation du substrat

L'augmentation de la polarisation négative du substrat augmente l'énergie cinétique et le flux des ions positifs du plasma [20, 21]. La mobilité des adatoms à la surface du film en est augmentée, ce qui favorise la croissance de plans denses et limite les contraintes internes dans le film. La puissance du porte-substrat a été fixée à quelques watts de manière à conserver une tension d'autopolarisation des substrats constante de **-6 V**.

Température du substrat

La température augmente la mobilité des adatoms par phénomène de diffusion. Cependant, l'effet de la température sur la texture n'est pas bien établi. Etant donné que nous avons choisi des paramètres assurant une mobilité des adatoms suffisante pour s'organiser dans des configurations à faible énergie. Les dépôts ont été réalisés à **température ambiante**.

Type de cible utilisé

Pour ce travail, des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été fabriqués à partir de cibles frittées d'alliage TiAl. Les propriétés et les performances de ces films ont été comparées à des revêtements antérieurs issus de cibles compartimentées déposés lors du travail de thèse de M. Gîrleanu [3]. Les paramètres de ces deux types de cibles sont présentés ci-dessous.

Cible compartimentée

Les cibles sont divisées en 12 quartiers égaux avec un diamètre de cible de 5 cm et une épaisseur de 6,2 mm. Ces quartiers métalliques en titane (pureté 99,6%) et en l'aluminium (pureté 99,9%) permettent un ajustement facile de la teneur en Al par un changement du rapport de surface $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$ en tenant compte des rendements de pulvérisation de chaque élément. Le rendement de pulvérisation (γ) est défini par le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident.

Composition du film	Nombre de quartiers de Ti	Nombre de quartiers de Al	$S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$	x(Al)
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 _{0,32} Al _{0,68} N	7	5	0,42	0,68
Ti _{0,14} Al _{0,86} N	4	8	0,67	0,86

Tableau II.1 : Compositions des films obtenues avec le rapport surfacique correspondant.

Cible frittée

Les cibles d'alliage TiAl frittées ont été achetées à Kurt J.Lesker Company. Elles ont un diamètre de 5,08 cm et une épaisseur de 6,2 mm, identiques aux cibles mosaïques.

Composition cible (%at Ti)	Composition cible (%at Al)
75	25
66	33
50	50
25	75

Tableau II.2 : Compositions des cibles frittées.

Les références TiN et AlN ont été déposées à partir de cibles massives fabriquées par procédé de fonderie. Leurs dimensions (épaisseur et diamètre) sont identiques aux cibles compartimentées et frittées.

II.4. Caractérisation élémentaire

II.4.1. Mesure de l'épaisseur des films

L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide d'un profilomètre à contact « Dektak 3030 » disposant d'une pointe de diamant et d'un contrôle de la force d'appui de la pointe. Nous avons utilisé une force d'appui de 0,2 mN, avec un déplacement du palpeur sur une distance de 1 mm à vitesse lente. La gamme de mesure verticale est de 6,5 μ m. Le rapport entre l'épaisseur du film et le temps mis pour le déposer donne la vitesse de dépôt du film.

II.4.2. Microanalyses chimique EDS et WDS

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS-X) ou la spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS-X) [22] sont des techniques d'analyse chimique permettant de déterminer la composition des films. Elles nécessitent une source d'électrons générés dans la majorité des cas par le canon d'un microscope électronique. Le principe de ces techniques est le suivant : les électrons du faisceau incident viennent interagir inélastiquement avec un électron du niveau de cœur de l'atome cible, celui-ci est éjecté de l'atome sous forme d'électron secondaire, ce qui crée un trou en couche interne. L'atome est dans un état ionisé instable d'énergie supérieure à l'état fondamental. Afin de retourner à son état fondamental, une transition d'un électron en couche périphérique vers le niveau de cœur se fait pour combler le trou. Cette transition génère soit l'émission d'un photon de fluorescence (transition radiative), soit l'émission d'un électron Auger (transition non-radiative). Dans les deux processus, l'énergie du photon et de l'électron Auger est caractéristique de l'atome cible considéré. En plaçant un détecteur dans la chambre du microscope, ce rayonnement est détecté et enregistré. La différence de ces deux techniques résulte du type de détecteurs utilisés, l'un fonctionnant en dispersion d'énergie et l'autre en dispersion de longueur d'onde. Le dosage des films $Ti_{1-x}Al_xN$ a été réalisé à l'aide d'un détecteur EDS sur un microscope électronique à balayage (JEOL JSM-5600Lv) à une tension de 10 kV. Etant donné que le seuil L du Ti à une énergie très proche du seuil K de l'azote, l'utilisation d'un échantillon d'étalonnage est nécessaire pour dissocier les deux contributions. Un échantillon de Si_3N_4 a donc été utilisé pour l'étalonnage des proportions massiques de l'azote. Ces analyses ont été réalisées par Mr. LAGADRILLERE Denis, chargé d'étude au laboratoire « LaBoMap » de l'ENSAM Cluny.

II.5. Analyse microstructurale

II.5.1. Diffraction des rayons X

II.5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physico-chimique utilisant l'interaction rayonnement/matière [23] dans le but de remonter à la structure cristallographique d'un solide. Lorsqu'une onde électromagnétique (rayons X) interagit avec les nuages électroniques des atomes constituant la matière

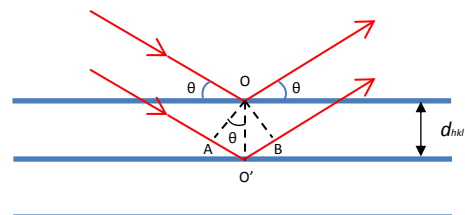


Figure II.5: Illustration de la relation de Bragg.

crystallisée, plusieurs interactions peuvent être possibles, dont la diffusion élastique. Dans le cas de la diffusion élastique, les rayons X incidents sont diffusés par les nuages électroniques des atomes dans

toutes les directions de l'espace en gardant la même longueur d'onde. Dans le cas d'un matériau cristallisé, les atomes sont ordonnés. Ainsi, les interférences des rayons X diffusés par les atomes sont de nature constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres en raison de l'arrangement périodique des atomes. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Nous avons interaction constructive lorsqu'une famille de plans {hkl} définie par les indices de Miller interfère de façon additive, en d'autres termes lorsque les conditions de Bragg sont remplies. Pour que ces conditions soient remplies, il faut que la différence de marche ($\delta = AO' + O'B = 2d\sin\theta$) soit un multiple entier n de la longueur d'onde λ (figure II.5). De plus, il faut que λ soit du même ordre de grandeur que la distance interréticulaire d_{hkl} correspondant à la distance entre deux plans (hkl). La relation de Bragg est présentée ci-dessous :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq.II.1}$$

n : Ordre de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire entre les plans de la famille hkl.

θ : Angle réalisé entre les plans diffusants et l'onde incidente.

II.5.1.2. 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 :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{Eq.II.2}$$

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.6). 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 I :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad \text{Eq.II.3}$$

\vec{Q} : Vecteur de diffraction, sa norme est égale à $(4\pi \cdot \sin \theta) / \lambda$.

Sachant que :

$$\begin{array}{lll} \vec{A} \cdot \vec{a} = 1 & \vec{B} \cdot \vec{a} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} = 1 & \vec{C} \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{c} = 1 \end{array}$$

$$\vec{Q} \cdot \vec{r} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) = hu + kv + lw = m \quad \text{Eq.II.4}$$

avec m entiers.

La condition de diffraction est :

$$\vec{k} = \vec{Q} + \vec{k}_0 \quad \text{Eq.II.5}$$

$$\|\vec{k}\|^2 = (\vec{Q} + \vec{k}_0)^2 = \|\vec{Q}\|^2 + 2\vec{Q} \cdot \vec{k}_0 + \|\vec{k}_0\|^2 \quad \text{Eq.II.6}$$

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

$$\|\vec{Q}\|^2 + 2\vec{Q} \cdot \vec{k}_0 = 0 \quad \text{Eq.II.7}$$

Le vecteur \vec{k}_0 est parallèle au faisceau incident de rayons X (figure II.6), 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. Pour qu'il y ait diffraction du $n^{\text{ième}}$ ordre sur une famille de plans {hkl}, il faut que le $n^{\text{ième}}$ nœud de la rangée [hkl]* du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald, le rayon diffracté correspondant passe alors par ce nœud.

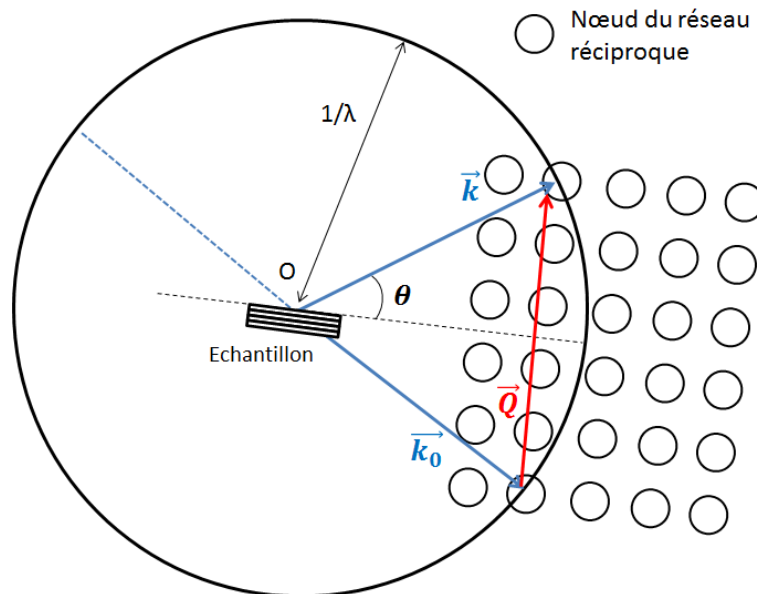


Figure II.6 : Sphère d'Ewald.

II.5.1.3. Intensité diffractée par un cristal

L'intensité diffractée par un cristal s'écrit [24]:

$$I(\vec{Q}) = I_e |F(\vec{Q})|^2 \cdot |L(\vec{Q})|^2 \quad \text{Eq.II.8}$$

I_e : Intensité résultant de la diffusion cohérente d'un électron libre.

$F(Q)$: Facteur de structure.

$L(Q)$: Facteur de forme.

\vec{Q} : Vecteur de diffraction, sa norme est égale à $(4\pi \cdot \sin \theta) / \lambda$.

I_e est donné par la formule de Thomson :

$$I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad \text{Eq.II.9}$$

I_0 : Intensité incidente.

r_e : Rayon de l'électron, soit $2,8 \cdot 10^{-15}$ m.

ϑ : Angle réalisé entre les plans diffusants et l'onde incidente.

A tout objet est associé un pouvoir diffusant. C'est le nombre d'électrons libres et indépendants N , diffusant suivant la formule de Thomson, par quoi il faudrait remplacer l'objet (cristal) pour obtenir la même intensité diffusée.

$$I_{\text{cristal}} = I_e N \quad \text{Eq.II.10}$$

Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique (Cromer Liberman) $f_0(\vec{Q})$ traduit les effets d'interférence dus à la taille finie des atomes avec le rayonnement. Ce facteur fait intervenir le nombre et la distribution des électrons de l'atome ainsi que la longueur d'onde et l'angle de diffusion du rayonnement. Dans le cas de l'interaction rayons X-matière, ce sont les nuages électroniques des atomes constituant la matière qui vont diffuser le rayon incident. Le facteur de diffusion atomique peut être déterminé par la formule empirique suivante:

$$f_0(\vec{Q}) \approx \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 + c} \quad \text{Eq.II.11}$$

f_0 : facteur de diffusion atomique.

ϑ : Angle d'incidence (rad).

λ : Longueur d'onde du rayonnement (Å).

a_i, b_i et c : Ces constantes sont données par les tables internationales de cristallographie.

	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4	c
Ti	9,759	7,356	1,699	1,902	7,851	0,5	35,634	116,1	1,281
Al	6,42	1,9	1,534	1,965	3,039	0,743	31,547	85,08	1,1115
N	12,213	3,132	2,013	1,166	0,001	9,893	28,997	0,583	-11,529

Tableau II.3 : Constantes tirées des tables internationales de cristallographie nécessaires aux calculs du facteur de diffusion atomique.

Facteur de structure

Le facteur de structure F_{hkl} se calcule par la somme suivante Eq.II.12, où f_j désigne le facteur de diffusion atomique de l'atome j dont les coordonnées réduites dans la maille sont (x_j, y_j, z_j) . Ainsi, le facteur de structure ne dépend que de la nature des atomes dans la maille et de la position relative de ces atomes.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{j=n} f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Eq.II.12}$$

Facteur de forme

Le facteur de forme $L(Q)$ prend en compte le caractère périodique du cristal en répétant l'ensemble des mailles diffractant du cristal dans les trois directions de l'espace. Pour exprimer la périodicité du cristal, l'utilisation de la fonction de Laue qui utilise les propriétés des fonctions trigonométriques est nécessaire. Si l'on considère un cristal prismatique dont les faces sont parallèles aux axes de la maille élémentaire, les dimensions du cristal sont alors N_1a , N_2b , N_3c , si a , b et c sont les paramètres de maille du cristal considéré. Si les vecteurs du réseau réciproque \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} sont colinéaires aux vecteurs du réseau direct \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , alors on pourra écrire :

$$|L(\vec{Q})|^2 = \frac{\sin^2(\pi\vec{Q}N_1\vec{a})}{\sin^2(\pi\vec{Q}\vec{a})} \frac{\sin^2(\pi\vec{Q}N_2\vec{b})}{\sin^2(\pi\vec{Q}\vec{b})} \frac{\sin^2(\pi\vec{Q}N_3\vec{c})}{\sin^2(\pi\vec{Q}\vec{c})} \quad \text{Eq.II.13}$$

L'évolution du carré du module du facteur de forme dépendra fortement du nombre de mailles considérées. En effet, plus ce nombre sera élevée, plus la distribution d'intensité sera très fine et tendra vers un pic de Dirac.

II.5.1.4. Diffraction en géométrie symétrique (θ - θ) et conditions expérimentales

Principe

En géométrie (θ - θ), la source et le détecteur se déplacent simultanément à la même vitesse $\dot{\theta}$ en sens inverse sur le cercle goniométrique et assurent ainsi l'égalité des angles incident et émergent. Le montage en géométrie (θ - θ) (figure II.7) présente l'avantage d'avoir l'échantillon fixe et horizontal par rapport au

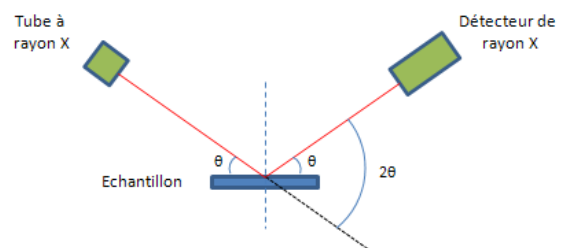


Figure II.7 : Configuration (θ - θ).

montage (θ - 2θ), où le tube est fixe et l'échantillon et le détecteur bougent. Cette géométrie est bien adaptée aux échantillons pulvérulents en limitant leur risque de chute et facilite l'utilisation par exemple de porte échantillon chauffant. Le volume de l'échantillon irradié sera constant quel que soit θ . Dans la majorité des cas, les conditions de Bragg-Brentano sont employées. Pour être dans ces conditions, un faisceau incident divergeant irradie la surface de l'échantillon et est reconvergé par l'échantillon sur le détecteur (phénomène de focalisation approchée). Il est aussi possible de réaliser ce genre d'analyse en faisceaux incidents parallèles. L'avantage de ce dernier est un temps d'exposition plus court qu'en condition de Bragg-Brentano. L'utilisation d'un cristal analyseur entre

l'échantillon et le détecteur en faisceaux parallèles permet d'être peu sensible au positionnement de l'échantillon.

Conditions expérimentales utilisées

Les analyses de diffraction des rayons X en géométrie symétrique ont été réalisées avec un diffractomètre « Rigaku smartlab » (figure II.8) à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Ce type d'appareil est bien adapté pour la caractérisation de poudres ou de films minces. La source de rayon X est constituée d'une anode de Cu et d'un filtre $K\beta$ en Ni afin de sélectionner les radiations $Cu K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Un monochromateur parabolique Si (111) couplé avec un cristal « channel-cut » constitué de deux cristaux de Ge (220) permettent de rendre le faisceau incident parallèle et monochromatique (Radiation $CuK\alpha_1$, soit $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (figure II.9). Les fentes de Soller choisies sont de 2 mm avant et de 5 mm après l'échantillon. La détection des rayons diffractés se fait à l'aide d'un détecteur à scintillation, qui transforme les photons X en photons lumineux et en signal électrique par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. L'étalonnage angulaire a été réalisé sur le pic Si (400) ($2\theta = 69,1709^\circ$). La plage angulaire θ balayée est entre 30° et 80° . Un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 1,1 seconde par pas ont été choisis.

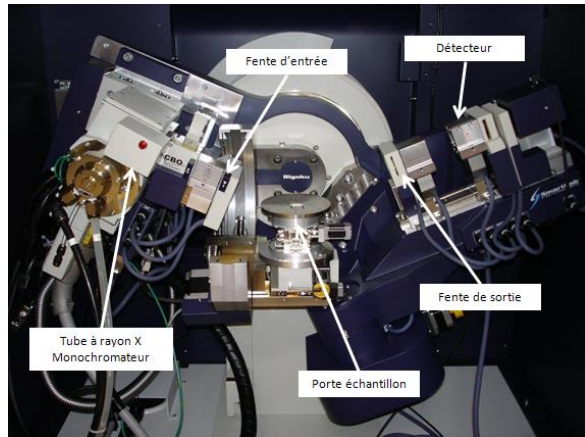


Figure II.8 : Schéma d'un diffractomètre « Rigaku smartlab ».

Les fentes de Soller choisies sont de 2 mm avant et de 5 mm après l'échantillon. La détection des rayons diffractés se fait à l'aide d'un détecteur à scintillation, qui transforme les photons X en photons lumineux et en signal électrique par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. L'étalonnage angulaire a été réalisé sur le pic Si (400) ($2\theta = 69,1709^\circ$). La plage angulaire θ balayée est entre 30° et 80° . Un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 1,1 seconde par pas ont été choisis.

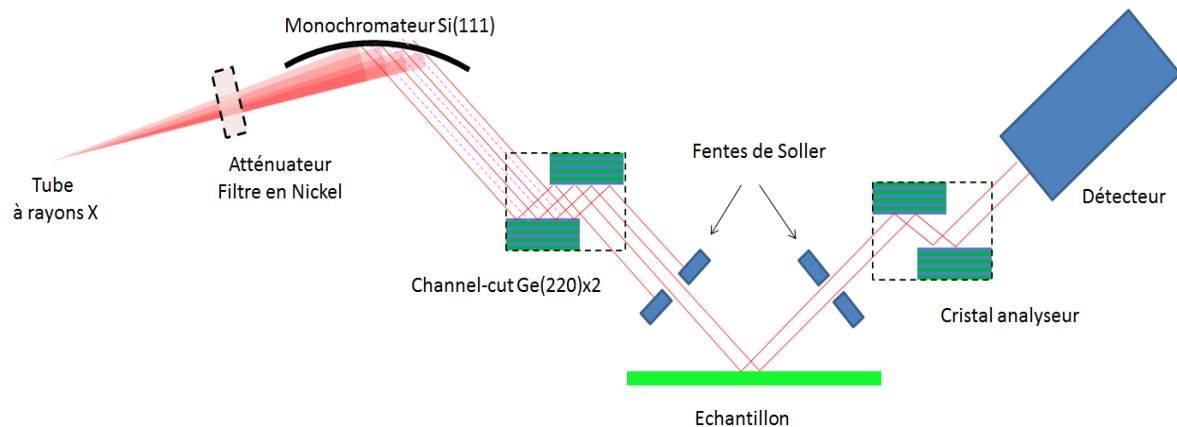


Figure II.9 : Schéma de principe du diffractomètre.

II.5.1.5. Identification de phase

Le diagramme de diffraction (intensité – angle de diffraction) forme une signature propre aux phases cristallines en présence dans l'échantillon. A partir de ce diagramme, il est possible de déterminer la

nature de chaque phase cristalline et le réseau de cristallisation à l'aide de fiches ICDD « International Center for Diffraction Data ». Dans le cas de nos revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$, la phase cristalline majoritaire est cubique pour de forte teneur en Ti et hexagonale pour de forte teneur en Al. La diffraction en géométrie symétrique (θ - θ) a été utilisée pour déterminer les directions de croissance des couches poly-cristallines et calculer les paramètres de maille des réseaux. En effet, à partir de l'expression de la distance inter-réticulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg, il est possible de calculer les paramètres de maille des réseaux cristallins (Eq.II.14 et Eq.II.16).

Système hexagonal

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a_h^2}(h^2+k^2+hk)+\frac{l^2}{c_h^2}}} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq.II.14}$$

Dans le cas de la structure hexagonale AlN, le rapport entre les paramètres de la maille est d'environ 1,6 ce qui nous permet de calculer dans notre cas :

$$a_{hkl} = \frac{c_{hkl}}{1,6} \quad \text{Eq.II.15}$$

Système cubique

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{a_c}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \Rightarrow a_c = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq.II.16}$$

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.5.1.6. Longueur caractéristique L (Formule de Scherrer)

La formule de Scherrer (Eq.II.17) permet de relier la largeur des pics de diffraction à la taille verticale des cristallites, elle est couramment utilisée sur les poudres et des échantillons poly-cristallins. L'utilisation de la largeur à mi-hauteur FWHM « Full Width at Half Maximum » dans le calcul, nécessite l'ajout d'un facteur correctif égal à 0,94. Ce facteur correctif est conditionné par la forme attribuée au pic de diffraction, dans notre cas de figure une fonction gaussienne a été choisie.

$$L_{hkl}(\text{Å}) = \frac{0,94 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq.II.17}$$

L_{hkl} : Taille moyenne en Angstrom des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl).

FWHM : Largeur à mi-hauteur du pic en (rad).

λ : Longueur d'onde en (Å).

ϑ : Angle correspondant au maximum d'intensité du pic en (rad).

II.5.1.7. Diffraction en géométrie asymétrique ($\omega-2\theta$)

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 ω et en balayant les positions angulaires 2θ des rayons diffractés, il est possible d'observer les plans atomiques inclinés d'un angle $\theta-\omega$ par rapport à la surface. Ce type de géométrie a été employé dans le cadre de la diffraction anormale au synchrotron SOLEIL. Le dispositif et les conditions expérimentales sont décrits dans § II.7.5.

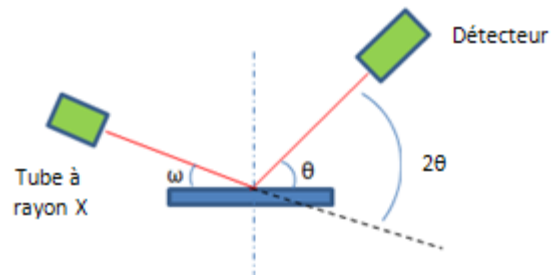


Figure II.10 : Configuration ($\omega - 2\theta$)

II.5.1.8. Rocking curve

Le balayage en ω ou « rocking curve » consiste à faire varier l'angle d'incidence ω pour un angle émergent 2θ fixe correspondant à une famille de plan $\{hkl\}$. Pour un angle d'incidence ω donné, si l'on imagine que le faisceau qui irradie les cristaux est strictement parallèle et strictement monochromatique, seuls les grains strictement en position de Bragg diffractent. Lorsque l'on fait légèrement varier l'angle d'incidence ω , d'autres cristaux, légèrement désorientés par rapport aux précédents diffractent. La largeur de rocking-curve est significative de la taille latérale des domaines diffractant, mais aussi de la désorientation des empilements par rapport à la normale à l'échantillon (figure II.11) que l'on nomme « mosaïcité ». Ainsi, la valeur de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve, exprimée en degré, donnera une information sur la mosaïcité et la taille latérale des domaines. Les rocking-curves présentées dans ce travail ont été enregistrées au Synchrotron Soleil (§ II.7).

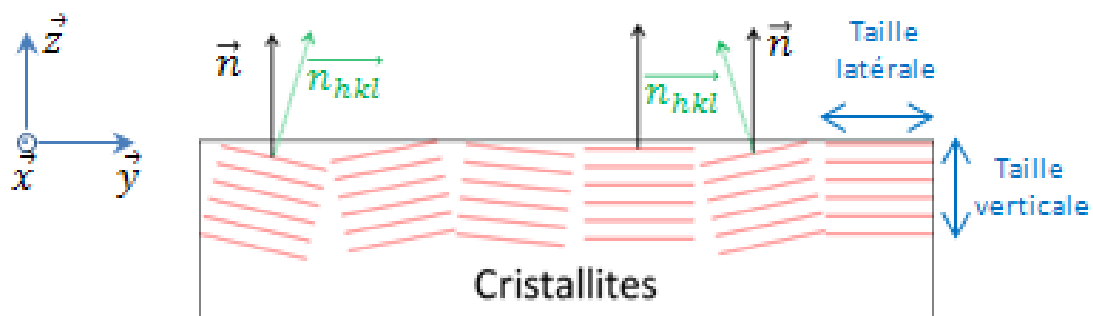


Figure II.11 : Désorientation des cristallites.

II.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante

II.5.2.1. Principe

La diffraction des rayons X en incidence rasante est une technique de caractérisation bien adaptée à l'étude de la cristallinité de surface des films minces. Elle consiste à éclairer la surface d'un matériau avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence α légèrement supérieur à l'angle critique. Ce dernier correspond à l'angle au-dessus duquel les rayons X pénètrent dans la matière. Pour un angle inférieur à l'angle critique, nous avons donc une réflexion totale, avec des phénomènes de diffusion et d'ondes évanescentes en surface du matériau. En utilisant un détecteur plan, il est possible d'accéder à l'orientation des domaines cristallisés dans le plan aussi bien que suivant la direction normale au substrat. L'ensemble des cristaux se trouvant en position de Bragg vont diffracter le faisceau incident pour donner une série de cônes de demi-angle au sommet 2θ (figure II.12).

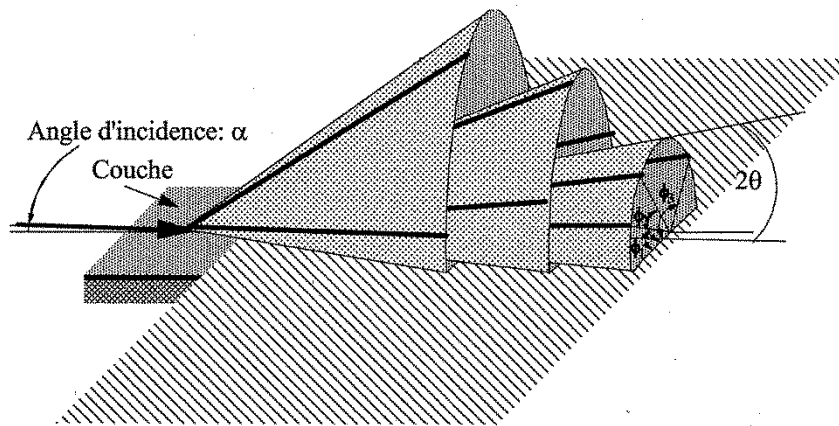


Figure II.12 : Représentation schématique de la distribution spatiale du signal de diffraction obtenu pour une couche texturée [24]

Plus les cristallites seront bien organisées les unes par rapport aux autres, plus les cônes de diffraction seront discontinus (taches de diffraction) (figure II.13). L'avantage majeur de cette technique est l'obtention d'une information sur la texture des films. On parle de texture lorsque les cristaux présents dans l'échantillon ont une orientation non aléatoire. Les taches de diffraction sont caractérisées par la mesure d'un angle ϕ .

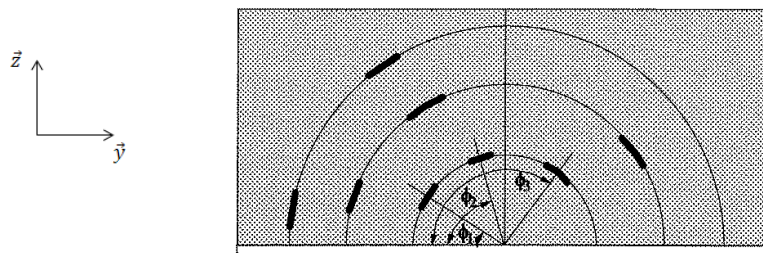


Figure II.13 : Mise en évidence d'une texture à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un détecteur plan [24].

II.5.2.2. Conditions expérimentales en diffraction en incidence rasante

Les analyses GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) ont été réalisées à l'ESRF « European Synchrotron Radiation Facility » sur la ligne BM26B par Dr. Dimitri IVANOV et Dr. Yaroslav ODARCHENKO, chercheurs à l'IS2M de Mulhouse (CNRS). Des explications supplémentaires sont apportées sur le rayonnement synchrotron, un peu plus loin (§ II.7) dans ce chapitre. La gamme d'énergie de la ligne est comprise entre 5 et 30 keV. L'analyse a été réalisée en mode dit « standard » avec un faisceau de 300 μm de diamètre. L'angle d'incidence a été fixé à $0,2^\circ$ pour une longueur d'onde de 1,033 Å. Une caméra Frelon a permis d'enregistrer bi-dimensionnellement l'intensité diffusée-diffractée dans le plan défini par les vecteurs \vec{y} et \vec{z} (figure II.13). La distance entre l'échantillon et le détecteur est d'environ 2,5 cm. L'intégration des intensités radiale et azimutale a été réalisée par des routines écrites dans le logiciel IgorPro.

II.6. Analyse de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique

II.6.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations sur la morphologie, la cristallographie, et l'environnement local des atomes. La principale contrainte de cette technique est la faible épaisseur des échantillons analysés en raison des fortes interactions entre les électrons et la matière. L'échantillon doit être transparent aux électrons. Un microscope électronique à transmission peut se schématiser par une colonne constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, d'un condenseur, d'une lentille objectif, de lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection et d'une chambre d'observation et d'enregistrement (figure II.14). Le canon à électrons produit des électrons à l'aide d'un cristal LaB_6 chauffé à 2000 K ou d'un canon à émission de champ. Ces électrons sont ensuite accélérés par une tension d'accélération pouvant atteindre quelques millions de volts. L'ensemble de la colonne est sous un vide de 10^{-5} Pa afin d'éviter la diffusion des électrons par l'atmosphère. Les lentilles électromagnétiques (lentilles condenseur, objectif, intermédiaire et projecteur) permettent de focaliser le faisceau d'électrons grâce à un bobinage de spires circulaires en cuivre et de pièces polaires en fer doux en faisant converger les électrons sous l'action d'un champ magnétique. Les lentilles condenseur et le diaphragme en sortie de l'accélérateur focalisent le faisceau sur l'échantillon. Quant à la lentille objectif du microscope, elle permet de former une image de l'objet. Grâce aux lentilles intermédiaires, il est possible de passer d'un mode diffraction à un mode image et vice-versa. La lentille projecteur permet de projeter sur un écran ou une caméra CDD, l'image de l'objet ou de la figure de diffraction.

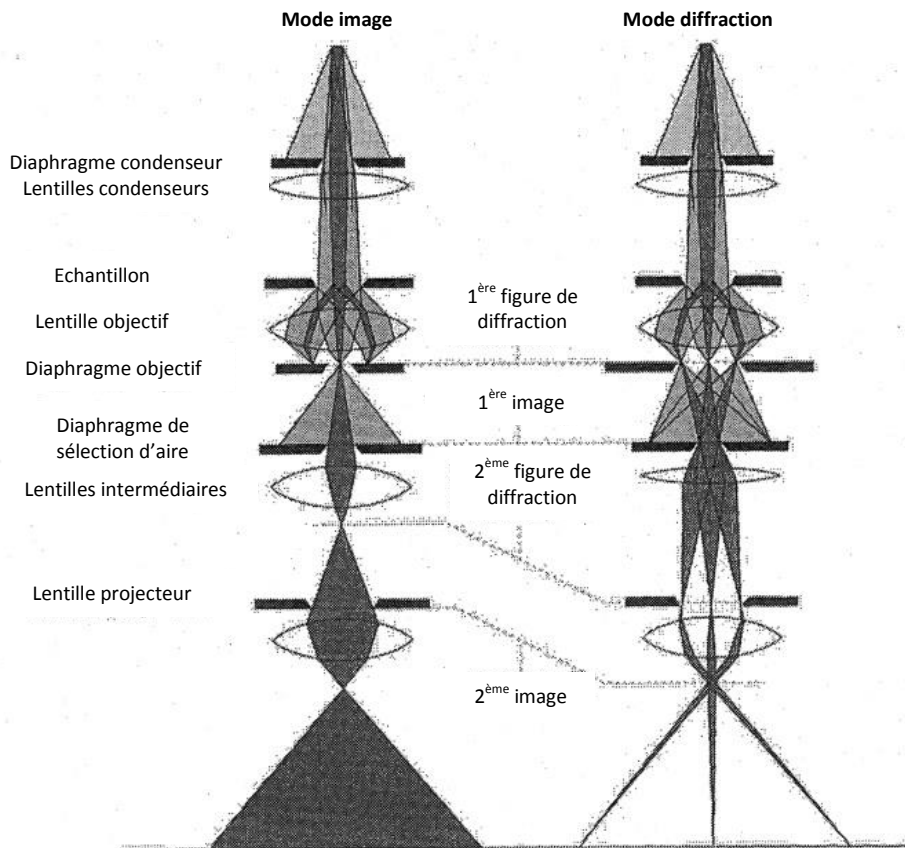


Figure II.14 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à transmission [25].

Les interactions coulombiennes entre les électrons du faisceau incident et les atomes du matériau (noyau et couche électronique) conduisent à différents types de diffusion des électrons transmis. Les principaux paramètres qui caractérisent la diffusion sont l'angle de diffusion des électrons et l'énergie perdue suite à l'interaction avec l'échantillon. Les interactions sont partagées en interactions élastiques et inélastiques, leurs distributions en fonction de l'interaction subie sont représentées sur la figure II.15.

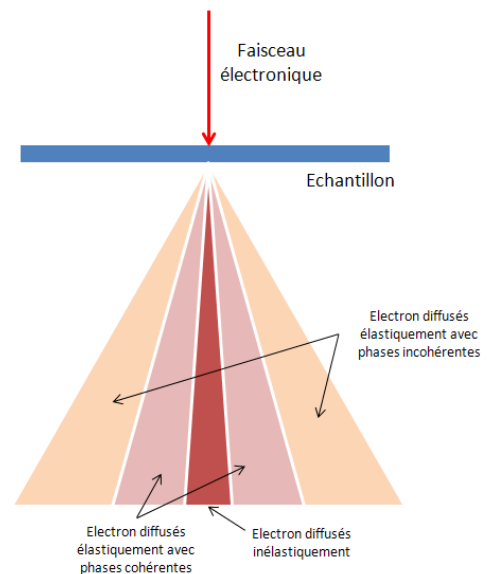


Figure II.15 : Distribution des électrons en fonction du type d'interaction.

II.6.1.1. Microscopie électronique à transmission conventionnelle

Deux principaux modes images existent en microscopie conventionnelle : le mode champ clair et le mode champ sombre. Le premier mode forme l'image en n'utilisant que les électrons du faisceau

direct c'est à dire les électrons qui n'ont pas interagi avec la matière et ceux qui après interaction et diffraction multiple ont la même direction de propagation que le faisceau incident. Dans ce mode, les zones de l'échantillon étant hors condition de diffraction apparaissent claires, alors que celles qui diffractent apparaissent sombres. En ce qui concerne le mode champ sombre, on sélectionne un faisceau d'électrons diffractés suivant une direction. Les zones brillantes sont celles qui ont diffractées suivant cette direction. La sélection du faisceau que ce soit en mode champ clair ou champ sombre se fait à l'aide du diaphragme objectif.

II.6.1.2. Microscopie électronique à transmission en haute résolution

Le principe de la microscopie électronique à transmission en haute résolution consiste à former une figure d'interférence entre le faisceau direct et les faisceaux diffractés. Les contrastes observés dans ce mode sont par conséquent principalement dus aux différences de phase de ces faisceaux. La relation entre image haute résolution et positions atomiques n'est pas directe. Néanmoins, la périodicité de la structure est présente dans la figure d'interférence. Pour pouvoir interpréter les images haute résolution en terme de position atomique, il est nécessaire de réaliser des simulations d'image. Par ce mode d'analyse, il est possible d'obtenir une information sur l'organisation cristalline ainsi que sur les défauts (joints de grain, dislocation,...), l'orientation des domaines, la distance interréticulaire des plans,...

II.6.1.3. Diffraction électronique par sélection d'aire

La diffraction électronique permet de réaliser des analyses structurales en corrélation avec l'image. A l'aide de la lentille objectif et du diaphragme de sélection d'aire situé dans le plan image de cette lentille, il est possible de réaliser une figure de diffraction. La disposition des taches des clichés de diffraction dépend des directions des plans de l'échantillon suivant lesquelles diffractent les électrons. Ces taches correspondent à l'intersection de la sphère d'Ewald avec les nœuds du réseau réciproque (figure II.16). Le diagramme est constitué d'une tache centrale intense qui représente l'origine du diagramme et la position du faisceau transmis. Le diagramme de diffraction représente une coupe de l'espace réciproque du cristal, donc il est possible de déterminer les indices de Miller des plans diffractants et de remonter à la distance interréticulaire des plans à l'aide des formules suivantes :

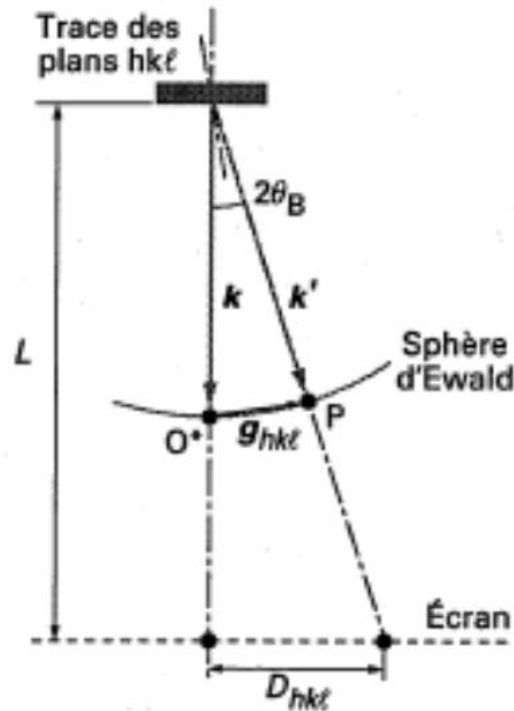


Figure II.16 : Schéma de principe de la projection du cliché de diffraction sur l'écran du microscope [26]

$$\frac{D_{hkl}}{L} = \tan 2\theta_B \approx 2\theta_B \quad \text{Eq.II.18}$$

D'après la formule de Bragg (approximation des petits angles), on obtient :

$$\frac{\lambda}{d_{hkl}} = 2 \sin \theta_B \approx 2\theta_B \quad \text{Eq.II.19}$$

On peut ainsi écrire :

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

θ_B : Angle de Bragg du faisceau transmis.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

L : Longueur de caméra.

D_{hkl} : Distance entre l'origine O et la tache hkl de diffraction.

λ : Longueur d'onde des électrons.

En général, la zone diffractante est étalée sur plusieurs centaines de nanomètres, donc la figure de diffraction est une information moyennée sur l'ensemble de la zone sondée.

II.6.1.4. Microscopie électronique à balayage en transmission.

La microscopie électronique à balayage en transmission permet l'acquisition d'images en focalisant le faisceau électronique en une sonde électronique aussi petite que possible, à laquelle on applique un mouvement de balayage. Dans le cadre de ce travail, ce mode a été employé pour l'analyse en spectroscopie de perte d'énergie d'électrons, car il permet un contrôle facile de la zone

d'observation. A la différence du mode en transmission conventionnelle utilisant un faisceau quasiment parallèle, l'image ne se forme plus sur l'écran d'observation, mais elle est remplacée par des détecteurs (axial et annulaire) qui comptent les électrons transmis sous différents angles. L'image en champ clair est formée par les électrons non diffusés ou diffusés à très petits angles et n'utilise que le détecteur axial alors que l'image en champ sombre est formée par les électrons diffusés à grands angles dans la direction du détecteur.

II.6.2. Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) [27] est une méthode basée sur l'interaction des électrons rapides avec la matière. Elle consiste à faire une analyse en énergie des électrons transmis diffusés inélastiquement lors de la traversée d'échantillons préalablement amincis. Le spectre de perte d'énergie donne le nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subi après l'interaction avec l'échantillon. Le principe est le suivant : un électron primaire interagit avec un atome du matériau en lui créant un trou en couche interne (éjection d'un électron). La durée de vie du trou en couche interne est très faible et le retour à la neutralité s'effectue par recombinaison soit radiative (émission d'un photon de fluorescence), soit non-radiative (effet Auger). Cette technique est idéale pour obtenir des informations sur la nature chimique, l'ordre local autour des atomes, la répartition spatiale des différents éléments chimiques... La collecte des électrons se fait à l'aide d'un prisme magnétique dans lequel un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation des électrons. Sous l'action de la force de Lorentz, les électrons suivent une trajectoire circulaire qui dépend fortement de leur vitesse. Ainsi, les électrons ayant subi une perte d'énergie importante seront plus déviés que les électrons n'ayant subi aucune perte.

II.6.2.1. Description d'un spectre EELS

Le spectre expérimental de perte d'énergie des électrons peut être séparé en 3 régions (figure II.17). Dans les régions des pertes d'énergie quasi-nulle $\Delta E = 0$, on observe la présence d'un pic très intense (pic sans perte nommé « zero loss »), correspondant aux électrons transmis élastiquement ou avec des pertes d'énergie inférieures au pouvoir de résolution du spectromètre, ce dernier correspond à la largeur à mi-hauteur du pic. Le « zero loss » est très important dans la calibration du microscope avant l'acquisition des spectres EELS, puisqu'il représente l'origine en énergie.

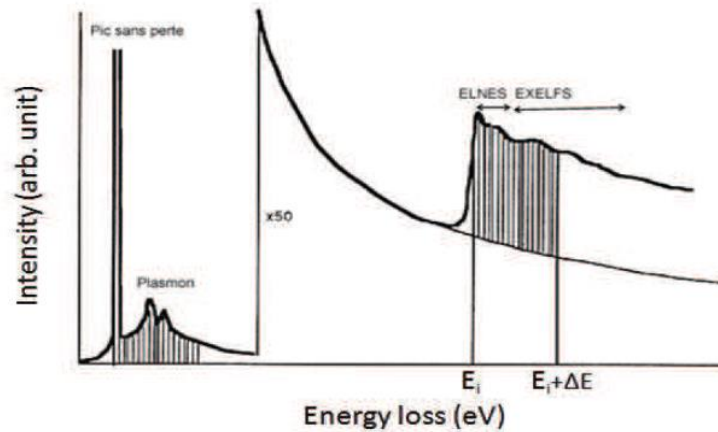


Figure II.17 : Spectre de pertes d'énergie d'électrons [28].

Dans les régions des faibles pertes $\Delta E \leq 50$ eV, les pertes sont dues à des collisions inélastiques entre les électrons rapides du faisceau et les électrons de valence du matériau. Ces derniers subissent une excitation collective appelée plasmon.

A plus haute énergie (au-delà de 50 eV), les pertes attribuées aux seuils d'absorption des électrons de cœur des atomes des espèces du matériau apparaissent. Ils se superposent à un fond continu monotone dû en partie aux diffusions multiples. La région de perte d'énergie qui nous intéressera se trouve être proche de 400 eV au seuil K de l'azote. L'analyse de l'ELNES permettra d'avoir une information sur la structure locale autour des atomes d'azote.

II.6.2.2. Soustraction de fond

La soustraction du fond continu est une étape importante dans l'extraction d'un seuil de perte d'énergie. Ce fond est constitué de la somme de toutes les contributions en dessous du seuil étudié, soit les seuils précédents, la diffusion multiple, la composition de la diffusion élastique avec la diffusion inélastique [29], les plasmons, et le bruit statistique. Cette quantité est donc très difficile à évaluer et si l'on considère que la contribution majeure provient des seuils précédents, il est possible de la modéliser par une loi en puissance de l'énergie : $B(E) = AE^{-r}$. Cette expression est tirée de calculs de sections efficaces de diffusion en utilisant le modèle simple de l'atome d'hydrogène [30-32]. Dans ce type de loi, la puissance r de l'énergie est fortement dépendante de l'épaisseur de l'échantillon sondé [33].

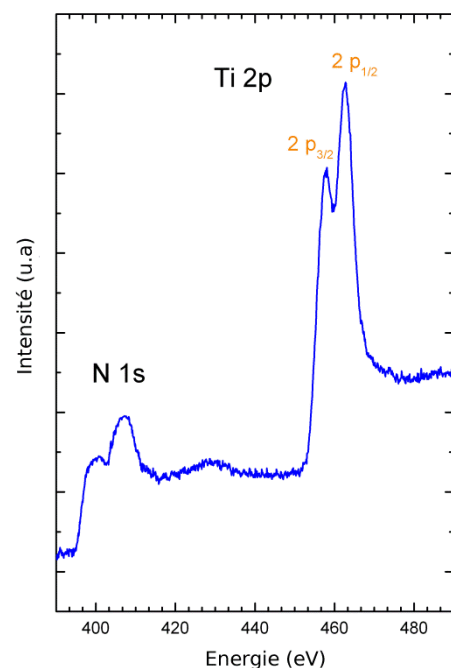


Figure II.18 : Spectre EELS typique réalisé sur $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$.

Dans notre cas, la fenêtre d'énergie est comprise entre 250 et 550 eV puisque le seuil de l'azote se situe aux environs de 400 eV. Il arrive parfois d'observer autour de 290 eV le seuil K du carbone (C), en raison de la contamination de l'échantillon par le faisceau. Ainsi, le fond continu avant le seuil de l'azote sera fortement influencé par la contribution du carbone. La figure II.18 représente un spectre typique après soustraction du fond à partir d'une loi de puissance définie entre 300 et 380 eV. On observe bien le seuil K de l'azote ainsi que les seuils $L 2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$ du titane (respectivement à 460,2 eV et 453,8 eV). La soustraction du fond a été réalisée à l'aide du logiciel Gatan DigitalMicroGraph.

II.6.3. Amincissement des films

L'amincissement des films [34-37] est une étape primordiale pour l'obtention d'échantillons analysables en MET. En effet, la qualité des mesures obtenues dépend grandement de la qualité de la préparation. Deux types de vues ont été réalisées sur les revêtements (Ti,Al)N déposés sur substrat Si (100) : vue transverse et vue plane. La vue transverse permet d'analyser une section du revêtement et d'obtenir ainsi des informations suivant l'épaisseur alors que la vue plane permet d'analyser la surface en fin de croissance du film.

On peut séparer en deux catégories les techniques de préparation : type mécanique (tripode et carottage) et ionique (bombardement et faisceau d'ions focalisés – FIB : focused ion beam). La majeure partie des échantillons ont été amincis par abrasion par tripode et par bombardement ionique, seul un échantillon a été aminci par FIB à l'Université Aix Marseille 3 (Laboratoire CP2M) afin d'obtenir une vue transverse. Les principales contraintes auxquelles l'échantillon doit répondre sont de supporter le vide et d'avoir une faible épaisseur afin d'être transparent aux électrons. Cette épaisseur peut varier suivant le type d'analyse. Par exemple l'observation en microscopie conventionnelle que ce soit en champ clair ou sombre ne nécessite pas des épaisseurs extrêmement faibles (l'épaisseur peut aller jusqu'à 200 nm en fonction du type d'échantillon), contrairement à l'analyse EELS, qui nécessite des épaisseurs inférieures à 50 nm. L'épaisseur dépend aussi de la nature des matériaux à analyser. Dans le cas où ils sont constitués d'éléments légers, l'épaisseur optimale pour une observation en mode champ clair est comprise entre 50 et 100 nm. Une épaisseur trop faible engendre un manque de contraste et des lames trop épaisses donnent un manque de définition. J'ai réalisé la préparation des lames minces à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) au sein du département de recherche « surfaces et interfaces », sous l'encadrement du Dr. Corinne ULHAQ-BOUILLET.

La figure II.19 représente les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'une lame mince en vue plane et en vue transverse. Les protocoles d'amincissement sont décrits en détails dans l'Annexe 2.

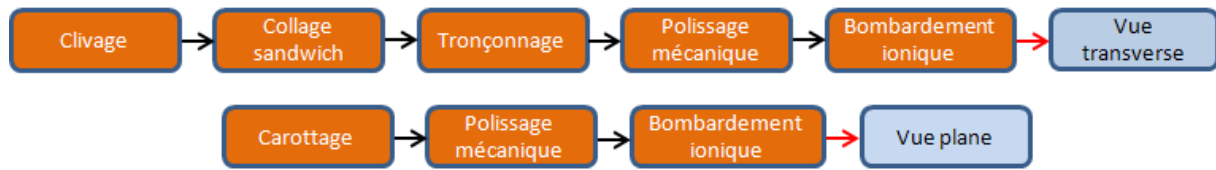


Figure II.19 : Etapes d'amincissement d'un échantillon.

II.6.4. Conditions expérimentales

Les analyses réalisées en microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur un microscope JEOL 2100FCs. Il est équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à 200 kV, d'un correcteur d'aberration de sphéricité, d'un détecteur post-colonne des pertes d'énergie ainsi que d'un détecteur de rayons X. La résolution point par point est de 0,2 nm. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une camera CCD. Ce microscope fait partie des plateformes technologiques du « centre international de recherche aux frontières de la chimie » et du « réseau national de plateformes de microscopie électronique et sonde atomique ».

II.7. Analyse sur grand instrument (synchrotron)

La diffraction anormale - diffraction anomalous fine structure : DAFS - et la spectroscopie d'absorption des rayons X - X-ray absorption fine structure : XAFS - ont été réalisées avec un rayonnement synchrotron sur grand instrument. Ces techniques de spectroscopie permettent d'identifier la nanostructure des films en sondant l'ordre local d'éléments de référence (atomes absorbeurs).

II.7.1. Généralités : Rayonnement Synchrotron

Le principe d'émission du rayonnement synchrotron [38] repose sur la transformation d'une partie de l'énergie cinétique d'un électron en un rayonnement. Lorsque l'électron est soumis à une accélération centripète, le rayonnement est nommé « rayonnement de freinage ». Dans le cas du synchrotron l'accélération est relativiste, ainsi le rayonnement émis est tangent à la trajectoire des électrons avec une distribution en énergie étendue.

Le rayonnement synchrotron présente de nombreux avantages par rapport aux sources conventionnelles de lumière (ex : cathode de cuivre). Il offre une continuité spectrale (de l'infrarouge jusqu'aux rayons X), une faible divergence d'émission dans le plan vertical (ce qui génère une excellente brillance et focalisation), une polarisation contrôlable et une grande intensité (flux

important). Le rayonnement synchrotron a une structure temporelle, conséquence de la distribution des électrons dans l'anneau par paquets discrets. Au cours du temps l'intensité moyenne diminue avec la dégénérescence des paquets et il faut réinjecter régulièrement des électrons dans l'anneau de stockage (figure II.20, point 3).

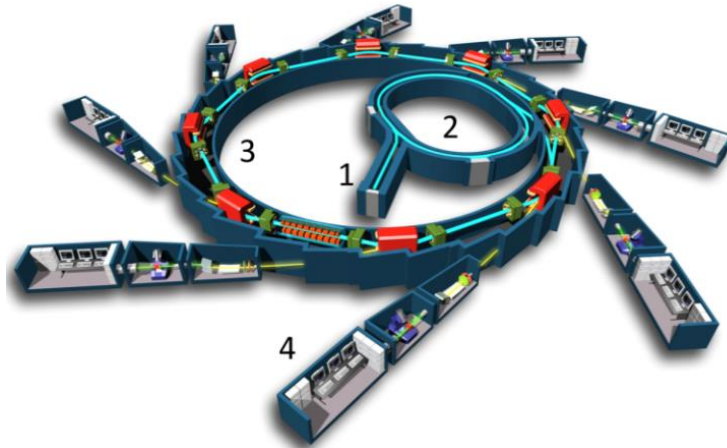


Figure II.20: Schéma de principe d'un synchrotron [39].

II.7.1.1. Dispositif

La production du rayonnement synchrotron nécessite plusieurs étapes (figure II.20) :

- (1) les électrons sont produits à l'aide d'un canon à électrons, puis accélérés par un accélérateur linéaire.
- (2) ils sont injectés dans un booster afin de leur donner une énergie nominale.
- (3) ils sont injectés dans l'anneau de stockage.
- (4) le rayonnement est collecté dans une ligne de lumière.

L'anneau de stockage est composé d'une succession de sections droites et de sections courbes. Les sections courbes sont dotées d'aimants de courbure dont le champ magnétique est perpendiculaire à la trajectoire des électrons. Les électrons sont ainsi déviés, accélérés et alignés dans l'axe de la section suivante. Dans les sections droites, on trouve les éléments permettant l'injection des électrons, la cavité radiofréquence permettant de redonner aux particules l'énergie perdue par émission synchrotron, les éléments électrostatiques destinés à focaliser la trajectoire et les amplificateurs de rayonnement (ex : onduleurs et wigglers). Dans la majorité des cas, les lignes de lumières sont toutes composées d'une cabane optique, d'une cabane expérimentale et d'un poste d'analyse. Une ligne de lumière est soit placée au niveau d'un élément d'insertion (ex : dans l'alignement de l'onduleur ou du wiggler) ou tangente à un aimant de courbure.

II.7.2. Synchrotron SOLEIL : Ligne DIFFABS

Les analyses DAFS et XAFS ont été réalisées sur la ligne DIFFABS du synchrotron français SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du Lure) [40, 41]. Ce synchrotron est dit « de troisième génération », le flux et la brillance du rayonnement dans la gamme des rayons X durs sont supérieurs aux générations antérieures. L'énergie des électrons produits atteint 2,75 GeV. La ligne DIFFABS se situe en aval d'un aimant de courbure, ce qui lui confère un rayonnement continu. Cette ligne peut fonctionner dans deux modes : le mode dit « standard » avec un faisceau de 300 μm de diamètre et le mode dit « microfaisceau » avec un faisceau de 10 μm de diamètre. Dans ce travail, nous avons utilisé le mode standard en combinant la spectroscopie d'absorption X à la diffraction des rayons X. Cette ligne est composée de trois principaux organes : la cabane optique, la cabane expérimentale et le poste d'analyse.

II.7.2.1. Cabane optique

Le montage optique contenu dans la cabane optique permet d'obtenir un faisceau monochromatique et focalisé. Il est composé d'un monochromateur, de deux miroirs (Rh/Si) situés de part et d'autre de celui-ci et de fentes primaires. Le monochromateur est composé de deux cristaux de Si (111). Le premier cristal qui est plan (figure II.21) permet d'ajuster l'énergie de travail en le positionnant à l'angle de Bragg. Le second cristal rétablit le parallélisme entre les faisceaux entrant

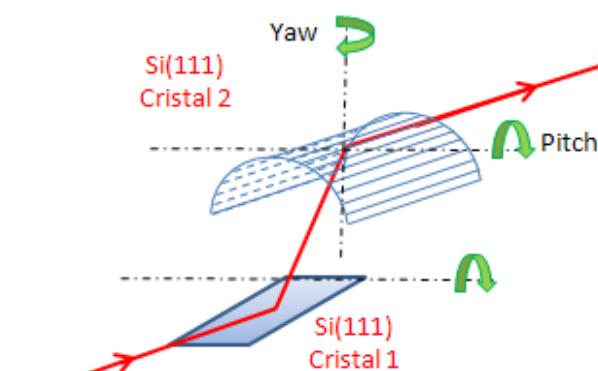


Figure II.21: Schéma de principe du monochromateur

et sortant. La focalisation du faisceau dans le plan horizontal (focalisation sagittale) s'effectue en jouant sur la courbure du cristal 2. Le monochromateur permet de travailler dans une gamme d'énergie comprise entre 3 et 23 keV.

Deux miroirs (figure II.22) composés de silicium recouvert de rhodium (50 nm) se trouvent en amont et en aval du monochromateur. L'utilisation des deux miroirs permet un fort taux de rejet des harmoniques et de focaliser le faisceau dans le plan vertical.

Les fentes primaires permettent de définir la taille du faisceau blanc (faisceau en sortie de l'anneau de stockage) dans les plans horizontal et vertical.

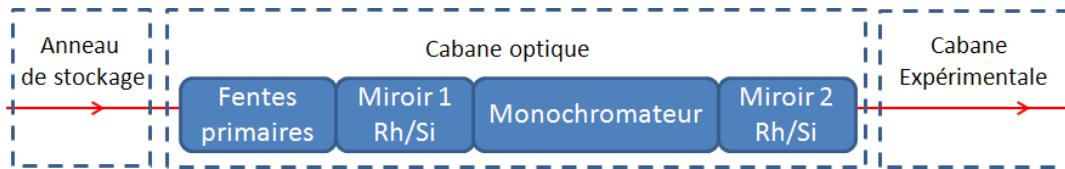


Figure II.22 : Schéma de principe de la ligne DIFFABS

II.7.2.2. Cabane expérimentale

Au sein de la cabane expérimentale, on trouve tout d'abord les fentes secondaires verticale et horizontale qui définissent la taille du faisceau sur l'échantillon, suivies de différents détecteurs qui mesurent entre autre I_0 , une série d'atténuateurs (feuilles d'aluminium) qui permettent de réduire le flux incident puis le diffractomètre kappa six-cercles sur lequel est disposé l'échantillon. Ce goniomètre présente six axes de rotation dont 4 cercles permettant l'orientation de l'échantillon et 2 cercles pour le positionnement du détecteur dans une configuration de type kappa. Afin de simplifier, l'orientation de l'échantillon est définie par les angles suivants : ϕ , ω et χ (figure II.23). Pour permettre les acquisitions, deux détecteurs Vortex-EX® SDD (Silicon Drift Detector), l'un pour le rayonnement de fluorescence et l'autre pour le rayonnement diffracté ont été installés.

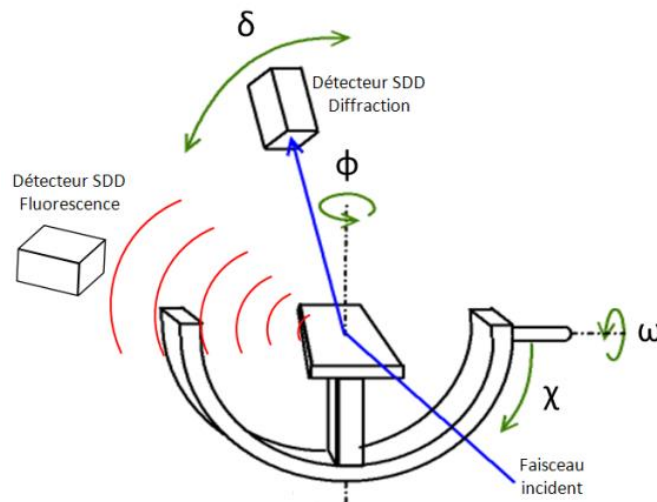


Figure II.23: Schéma de principe du goniomètre

II.7.3. Principe et intérêt de la spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X [42, 43] peut se pratiquer sur tous les types d'échantillons : cristallin, amorphe, liquide ou gazeux. Ainsi, le matériau ne doit pas présenter nécessairement un ordre à longue distance contrairement à diffraction des rayons X. Cette technique s'est développée grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron, source de rayon X très intense et à énergie variable. Cette technique de caractérisation permet de sonder l'ordre local autour d'un atome d'espèce chimique donnée (atome absorbeur) dans un matériau complexe. La spectroscopie d'absorption X repose sur

l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation ou l'ionisation d'électrons des niveaux de cœur d'énergie E_i par absorption d'un photon X d'énergie $E = h\nu$.

Lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à l'énergie de liaison E_i de l'électron de cœur de l'atome absorbeur, l'électron est éjecté de l'atome (photoélectron) avec une énergie cinétique E_c et place l'atome dans un état excité.

$$h\nu = E_i + E_c \quad \text{Eq.II.21}$$

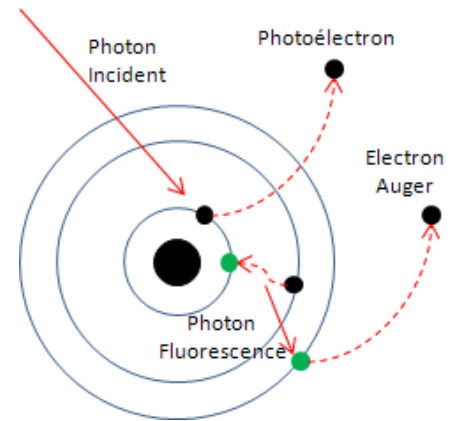


Figure II.24: Illustration de l'interaction rayonnement/matière.

La désexcitation de l'atome se fait par réarrangement électronique avec des électrons des couches supérieures qui viennent combler les trous en couche interne. Ils se combent par recombinaison radiative (photons de fluorescence) et non radiatives (électron Auger) (figure II.24).

Le spectre d'absorption X ($\mu \propto \frac{I}{I_0}$, où μ est le coefficient d'absorption, I_0 l'intensité du faisceau incident et I celle du faisceau transmis) peut être séparé en trois zones (figure II.25) : le pré-seuil, la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les zones du pré-seuil et du XANES donnent des informations sur le site de symétrie et la configuration électronique des atomes absorbeurs. La région EXAFS qui se situe entre 50 eV et 1000 eV au-dessus du seuil est sensible à la chimie du matériau, à la nature et à la proximité des atomes voisins.

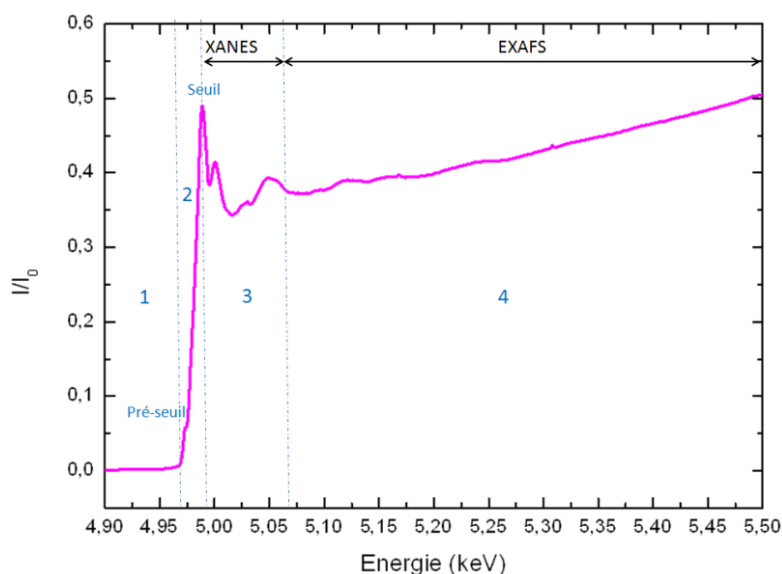


Figure II.25 : Représentation d'un spectre XAFS

La figure II.26 explique les principaux phénomènes physiques intervenant au sein des orbitales lors des interactions entre l'atome absorbeur et le photon incident.

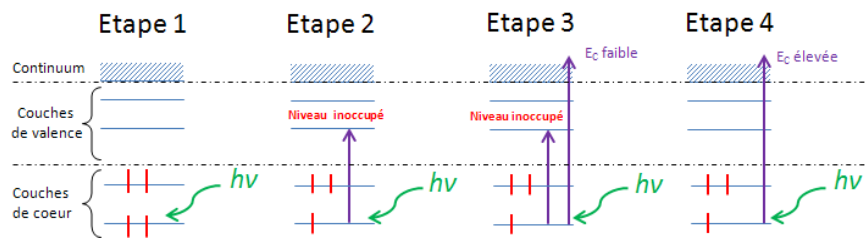


Figure II.26: Illustration des interactions entre l'atome absorbeur et le photon incident.

L'étape 1 correspond au cas où le photon incident a une énergie inférieure à l'un des seuils d'ionisation E_i en couche interne de l'atome absorbeur. Dans ce cas, aucune transition électronique n'est possible. On peut l'illustrer par la zone 1 du spectre précédent. L'étape 2 correspond à l'excitation d'un électron $1s$ (électron de cœur) de l'atome absorbeur par un photon ayant une énergie suffisante pour une transition électronique vers les premiers niveaux inoccupés, mais inférieure à l'énergie d'ionisation E_i . Ce phénomène est visualisé sur le spectre (zone 2) par la région appelée pré-seuil. L'étape 3 montre la transition d'électrons de cœur vers les états du continuum pour des photons incidents ayant une énergie tout juste supérieure à E_i . Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours moyen élevé. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Dans le cas où l'énergie des photons incidents est supérieure ou égale à l'énergie de liaison, la probabilité qu'un électron du niveau de cœur soit éjecté vers les états électroniques inoccupés ou éjecté de l'atome absorbeur est importante. D'après la règle d'or de Fermi, le coefficient d'absorption est proportionnel à la probabilité de transition de l'état initial $|i\rangle$ vers un état excité $|f\rangle$:

$$\mu \propto \sum_f |\langle f|H|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad \text{Eq.II.22}$$

où H est l'Hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome.

L'étape 4 illustre l'émission de photoélectron pour des énergies des photons incidents très supérieures à E_i , cette fois le libre parcours moyen est faible et E_c élevée.

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{Eq.II.23}$$

où k est le vecteur d'onde de l'électron éjecté et m sa masse.

Les transitions électroniques entre les électrons de cœur vers les états inoccupés deviennent négligeables. Le photoélectron émis est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion

simple avec les atomes voisins de l'atome absorbeur. Les oscillations dites EXAFS que l'on observe dans la zone 4 du spectre proviennent de l'interférence entre les ondes « émises » de l'atome absorbeur et « réfléchies » par les atomes voisins.

II.7.4. Spectre XAFS

Dans ce mémoire, on s'intéressera plus particulièrement à la région XANES. Cependant, des spectres EXAFS ont aussi été traités durant les travaux de cette thèse, l'annexe 3 présente à titre indicatif le traitement des oscillations EXAFS.

II.7.4.1. XANES

L'exploitation et la comparaison des spectres XANES nécessitent la normalisation de leur intensité, en soustrayant la valeur moyenne du fond continu I_0 avant seuil d'absorption à l'intensité expérimentale $I(E)$ (figure II.27). La quantité obtenue est divisée par la valeur moyenne de l'intensité après seuil :

$$I_{norm}(E) = \frac{I(E) - I_0}{I_1 - I_0} \quad \text{Eq.II.24}$$

$I(E)$: intensité expérimentale.

I_0 : Valeur moyenne du fond continu avant seuil.

I_1 : Valeur moyenne de l'intensité après seuil.

L'énergie du seuil E_0 correspond à l'énergie du point d'inflexion du saut d'absorption.

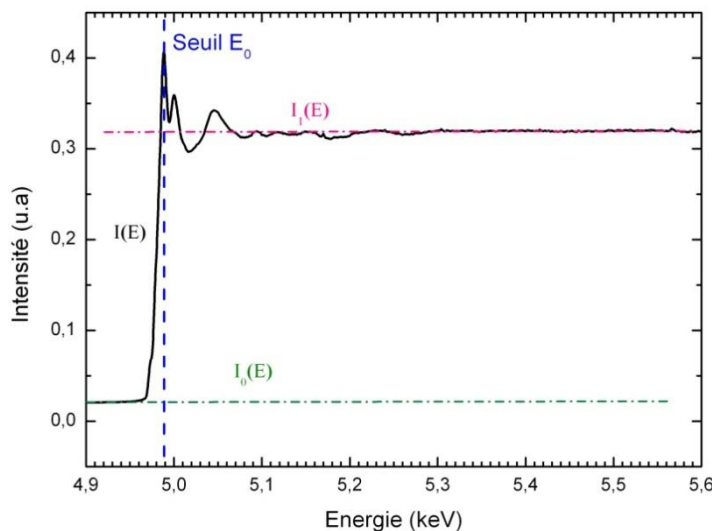


Figure II.27: Illustration de la normalisation d'un spectre XANES.

II.7.4.2. Conditions expérimentales

Les analyses d'absorption X ont été réalisées sur des films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés sur un substrat Si(100). Les enregistrements s'étendent entre 4850 et 5600 eV. Les fentes secondaires ont été fixées avec

une ouverture de 20 mm pour la fente horizontale et 2,5 mm pour la fente verticale. Dans le but de limiter le temps d'enregistrement tout en garantissant un spectre exploitable, les pas d'acquisition ont été optimisés en fonction des régions d'intérêt. Ainsi, les pas choisis sont de :

- 1 eV entre 4850 et 4950 eV,
- 0,25 eV entre 4950 à 5000 eV,
- 1 eV entre 5000 à 5600 eV.

Un temps d'acquisition de 10 s par pas a été fixé afin de permettre plusieurs enregistrements de spectre pour un même échantillon. La fluorescence a été mesurée à l'aide d'un détecteur Vortex-EX® SDD (Silicon Drift Detector).

II.7.4.3. Correction d'intensité du spectre XANES

Les intensités mesurées grâce au dispositif expérimental sont modifiées par un certain nombre de facteurs qu'il faut prendre en considération afin d'obtenir le signal réel.

Correction d'absorption

Avant l'échantillon

A l'entrée de la cabane expérimentale, le faisceau se propage dans un tube sous vide secondaire. L'intensité incidente I_0 est mesurée à l'aide d'une photodiode Si située dans le tube sous vide (figure II.28). Pour connaître l'intensité réelle du rayonnement incident sur l'échantillon, il est nécessaire de multiplier I_0 par un facteur d'atténuation tenant compte de l'absorption de la fenêtre en Kapton et de l'absorption de l'air traversé par le faisceau avant de rencontrer l'échantillon. Ce coefficient d'atténuation $A(E)$ a été calculé à partir des transmittances de l'air et du kapton obtenues à partir de la base de données « Center for X-Ray Optics » [44]. Ce coefficient a été interpolé dans une plage d'énergie comprise entre 4900 et 5600 eV par un polynôme d'ordre 2.

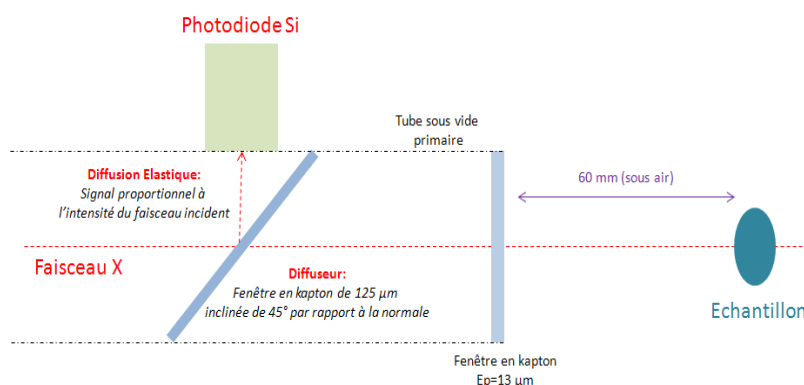


Figure II.28: illustration du dispositif expérimental avant l'échantillon.

Après l'échantillon

En ce qui concerne l'intensité mesurée I après échantillon, il faut aussi prendre en compte l'atténuation d'une partie du signal par l'air et par une feuille d'aluminium dont le rôle est d'éviter la saturation du détecteur SDD (figure II.29). Dans ce cas-là, c'est un facteur amplificateur qui sera multiplié par l'intensité mesurée afin d'estimer le signal réel sortant de l'échantillon. Ce facteur est lui aussi interpolé dans une plage d'énergie comprise entre 4900 et 5600 eV par un polynôme d'ordre 2.

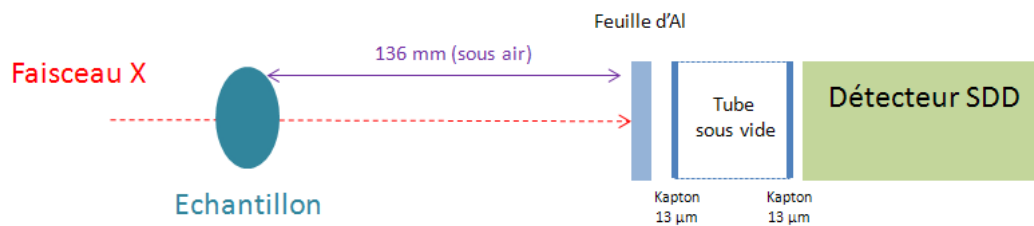


Figure II.29: illustration du dispositif expérimental avant l'échantillon.

Correction géométrique

Les acquisitions des spectres DAFS et XAFS ont été réalisées simultanément. Le principe de la diffraction anormale (§ II.7.5) consiste à réaliser de la spectroscopie sur un pic de diffraction. La position angulaire du pic de diffraction est fonction de l'énergie des photons. Ainsi, l'angle d'incidence du faisceau ω par rapport à l'échantillon varie avec l'énergie des photons incidents, ce qui implique une variation du nombre d'atomes interagissant avec le rayonnement.

Il est possible de prendre en compte cette contribution par la formule suivante [43]:

$$I_{corr} = I \cdot \sin \omega \quad \text{Eq.II.25}$$

I_{corr} : Intensité corrigée

I : Intensité mesurée avant correction

ω : angle d'incidence

Correction de self-absorption

Dans notre cas, l'épaisseur des films étudiés sur Diffabs a été choisie à 2 μm de sorte à obtenir suffisamment de signal en DAFS, en raison de la sélectivité de la diffraction anormale sur les domaines diffractants, tout en limitant la réabsorption sur les spectres XAFS. Des études antérieures réalisées par l'équipe sur les compositions (Ti,Al)N intermédiaires ont montré que la réabsorption restait négligeable sur les spectres XAFS pour des épaisseurs ≈ 1500 nm.

II.7.5. Diffraction anormale

II.7.5.1. Principe et intérêt

La diffraction anormale [43] est une technique consistant à suivre l'intensité d'un pic de diffraction en faisant varier l'énergie des photons X incidents autour d'un seuil d'absorption d'un des éléments constituant le matériau. Cette technique a l'avantage majeur de sonder les régions associées à un pic de diffraction, ce qui donne une information structurale locale sélective combinant la sélectivité chimique de l'absorption X et l'ordre à longue distance de la diffraction des rayons X. Les oscillations contiennent des informations sur l'environnement local autour des atomes sondés, avec la particularité que la technique DAFS ne sonde que les atomes absorbeurs se trouvant dans les domaines cristallisés sélectionnés. Tout comme le spectre XAFS, un pré-seuil ainsi qu'une zone dite DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure) équivalente à la zone XANES sont observables.

La structure fine DAFS est reliée aux modifications du facteur de diffusion atomique $f(\vec{Q}, E)$ (Cromer Liberman) au passage d'un seuil d'absorption. A proximité d'un seuil d'absorption le faisceau incident est partiellement absorbé. Ainsi, quand l'énergie des photons incidents est suffisante pour extraire un électron situé dans un niveau de cœur, le facteur de diffusion atomique présente des anomalies qui vont être prises en considération par l'ajout de corrections anormales au facteur de diffusion initial $f_0(\vec{Q})$. Les termes f' (correction de dispersion) et f'' (correction d'absorption) sont liés par les relations de Kramers-Kronig, dues au principe de causalité qui impose que tous les processus d'absorption soient accompagnés de processus de dispersion.

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f'(E) + i.f''(E) \quad \text{Eq.II.26}$$

Q : Vecteur de diffusion.

E : Energie des photons incidents.

Dans ce travail de thèse, on ne s'intéressera qu'à la région DANES. Le traitement des spectres est abordé dans la chapitre IV.

II.7.5.2. Conditions expérimentales

Les analyses DAFS ont été réalisées sur des films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés sur un substrat Si(100). L'enregistrement s'étend entre 4850 et 5600 eV. Les fentes secondaires ont été fixées avec une ouverture de 20 mm pour la fente horizontale et 2,5 mm pour la fente verticale. Préalablement, une recherche des positions angulaires (ω , δ , χ , φ) est réalisée afin d'obtenir le maximum d'intensité (figure II.23) pour la direction de diffraction étudiée. D'après la relation de Bragg, la position angulaire ω du pic de diffraction est fonction de l'énergie. Comme l'énergie varie lors de l'acquisition, il est nécessaire de connaître la fonction $\omega = f(E)$. On s'assure ainsi d'être toujours au maximum de

l'intensité du pic diffractant lorsque E varie. Les pas ainsi que les temps d'acquisitions sont identiques aux spectres XAFS, là aussi un détecteur SDD (silicon drift detector) a été utilisé.

II.7.5.3 Correction d'intensité du spectre DANES

Correction d'absorption

Une correction analogue à la correction d'intensité des spectres XANES (§ II.7.4.3) prenant en compte l'absorption de l'air, des fenêtres en Kapton et des feuilles d'aluminium est appliquée.

Correction géométrique

Une correction géométrique prenant en compte la variation du nombre d'atomes interagissant avec le rayonnement en fonction de l'angle d'incidence ω du faisceau (Eq.II.25) est appliquée.

Correction de polarisation

Une correction d'intensité due à la polarisation du faisceau incident a été prise en compte. Le faisceau synchrotron est polarisé. La prise en compte de la polarisation est déjà incluse dans la mesure de I_0 . Il suffit de prendre en compte la polarisation après l'échantillon, soit la relation empirique suivante :

$$\mu \propto \frac{I}{I_0} \cdot \left(\frac{0,0069E}{1000} + 0,9292 \right) \quad \text{Eq.II.27}$$

E : Energie des photons (keV).

I : Intensité mesurée après l'échantillon

*I*₀ : Intensité mesurée avant l'échantillon

μ : Coefficient d'absorption de l'échantillon.

Facteur de Lorentz

Le facteur de Lorentz est lié à la manière dont la tache de diffraction traverse la sphère d'Ewald. Cette correction est importante pour l'intensité intégrée. Dans notre cas, nous avons fait un suivi du maximum d'intensité en fonction de l'énergie pour l'ensemble des pics de diffraction.

Résolution instrumentale

En ce qui concerne la résolution instrumentale, nous l'avons considéré comme une mesure de variation relative sur la mesure. En effet, nous avons optimisé les réglages pour avoir l'intensité maximum du pic. De plus, les fentes verticales de détection ont une ouverture inférieure à la largeur intrinsèque du pic de diffraction.

II.8. Analyse mécanique par microtribologie

Les études tribologiques ont pour objet la compréhension de phénomènes irréversibles se produisant entre deux systèmes (ex : matériaux) en contact statique ou dynamique. La majeure partie des études tribologiques réalisées sur les revêtements (Ti,Al)N sont effectuées dans des conditions proches de celles utilisées en usinage, à savoir des vitesses élevées et des charges pouvant atteindre plusieurs newtons. Ces conditions d'essais engendrent une augmentation locale de la température pouvant provoquer une oxydation des revêtements. Ces contraintes thermiques génèrent alors des phénomènes de tribo-corrosion induisant la répétition de mécanismes de génération et de destruction de la couche d'oxyde qui aboutissent à la consommation progressive de la matière. Dans cette thèse, un des objectifs étant d'appréhender l'influence des paramètres structuraux des échantillons sur leur comportement tribologique, nous avons choisi de nous placer dans des conditions de microtribologie [45] pour analyser l'usure des revêtements. Un autre aspect important est de connaître leur résistance à la fissuration, c'est pourquoi des tests de rayures ont été mis en œuvres.

III.8.1. Caractéristiques du Micro-Combi-Tester-CSM

Le dispositif utilisé se compose d'un module de test et d'une unité de traitement (logiciel CSM de pilotage-acquisition-traitement). Le module de test permet d'effectuer des tests de rayure, de frottement et de micro-indentation. Après essai, la surface de l'échantillon peut être observée à l'aide d'une caméra numérique (CCD). L'indenteur est monté sur une colonne suspendue par des ressorts flexibles de faibles raideurs. La force appliquée est produite par un électro-aimant. 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.

II.8.2. Principe et conditions expérimentales des essais d'usure

Dans ce travail, les essais d'usure ont été effectués selon des conditions créant une usure sans adhésion et sans oxydation pour étudier le comportement du revêtement seul. Les essais de frottement (figure II.30) ont été réalisés à l'aide d'un « Micro-Combi-Tester-CSM » à température ambiante en utilisant une bille d'alumine d'un diamètre de 1 mm comme pion frottant. La charge normale appliquée au revêtement est de 150 mN. Le mouvement de la sphère est un mouvement alternatif de va et vient sur une piste rectiligne de longueur 1 mm. Cinq cents cycles (aller-retour) ont été réalisés sur la piste, soit une distance d'usure totale d'un mètre. La vitesse du pion reste constante à 20 mm/min. Durant l'essai, la profondeur de pénétration, la charge appliquée, la force

tangentielle ont été enregistrées simultanément. En ce qui concerne le choix de la charge normale et de la vitesse de glissement, elles ont été choisies après plusieurs tests préliminaires dont l'objet était de ne pas être influencé par la rugosité de surface et de ne pas oxyder le revêtement. Pour toute la gamme d'échantillon, ces paramètres sont identiques [45]. Les pions sont des billes d'alumine car leur inertie chimique et leur grande dureté empêchent l'adhésion et l'usure du pion. A la fin des essais, des observations microscopiques sur les billes ne montrent aucune usure de l'alumine. De plus, les cinétiques d'oxydation à température ambiante dans l'air de l'AlN [46] mènent à la formation d'une couche d'oxyde de 0,8 nm après une minute d'exposition. La durée entre deux passages successifs de la bille n'excède pas 5 secondes, l'influence de la couche d'oxyde est donc négligeable. Ces mesures sont complétées par des observations en Microscopie Electronique à Balayage de la trace d'usure, afin de discuter les débris d'usure (existence d'un troisième corps) et la forme de la trace d'usure.

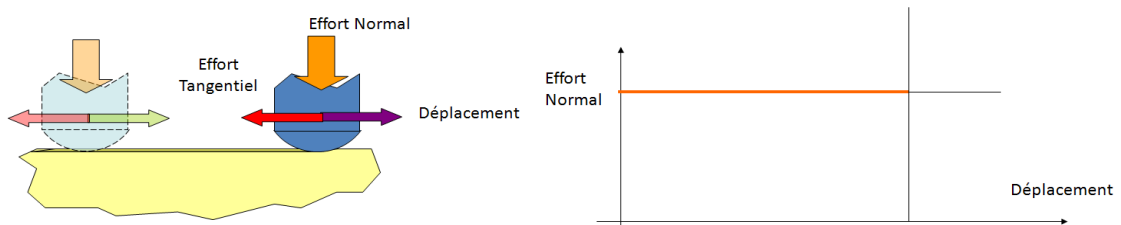


Figure II.30 : Schéma de principe du frottement

II.8.3. Volume d'usure

L'usure peut être caractérisée par un changement de volume ou de masse [47]. L'un des critères les plus couramment employés en usure est le taux d'usure K_v .

$$K_v = \frac{V}{L.F_N} \quad \text{Eq.II.28}$$

V : volume d'usure
 F_N : charge normale
 L : distance de glissement parcourue.

Cette formule est appropriée dans la phase stationnaire de perte de matière après le rodage initial et avant l'apparition d'un mécanisme secondaire comme la fatigue. Le calcul du volume d'usure est fait après les 500 cycles pour comparer la résistance à l'usure des différents films. A partir de largeur de la piste (d) évaluée par microscopie optique (figure II.31), il est possible d'approximer le

r : Rayon de la bille d'alumine.
 d : Largeur de la piste d'usure.
 h : Profondeur de pénétration.
 α : Angle défini à partir du centre de la bille entre le milieu et le bord de la piste d'usure.

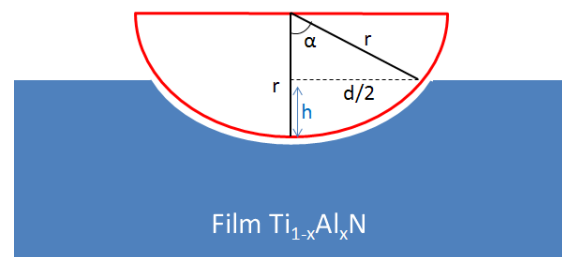


Figure II.31 : Schéma représentant la demi-calotte sphérique sur le film.

volume d'usure du film grâce à la formule suivante:

$$V = (\alpha r^2 - \frac{1}{2} r^2 \sin 2\alpha) L \quad \text{Eq.II.29}$$

$$\text{où } \alpha = \sin^{-1} \left(\frac{d/2}{r} \right) \quad \text{Eq.II.30}$$

α : angle en radians.

r : rayon de la bille d'alumine en μm , $r = 500 \mu\text{m}$.

L : longueur de la piste en μm , $L = 1000 \mu\text{m}$.

V : volume d'usure, unité en μm^3 .

II.8.4. Principe et conditions expérimentales du test de rayure

Les essais de rayure ont été effectués pour déterminer la charge critique de fissuration (Lc1) et de délamination (Lc2) du film. La charge critique de fissuration donne une information sur la capacité du matériau à pouvoir emmagasiner une certaine quantité d'énergie avant rupture ou détérioration (ténacité). En ce qui concerne la charge critique de délamination, elle informe sur l'adhésion du film au substrat puisqu'elle correspond à la charge nécessaire pour produire la rupture de l'interface. Un revêtement ne peut jouer pleinement son rôle dans le contact que s'il adhère parfaitement au substrat. Les tests de rayures (figure II.32) ont été effectués en utilisant un indenteur Rockwell C de rayon de courbure de 200 μm . Le taux de chargement appliqué a été de 1 mm/N avec une vitesse de glissement de 2 mm/min. Ces vitesses permettent une détection précise des phénomènes apparaissant. Durant l'essai, la profondeur de pénétration, la charge appliquée, la force tangentielle ainsi que l'émission acoustique ont été enregistrées simultanément. Les films $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ testés ont une épaisseur de 3 μm , déposés sur substrat acier.

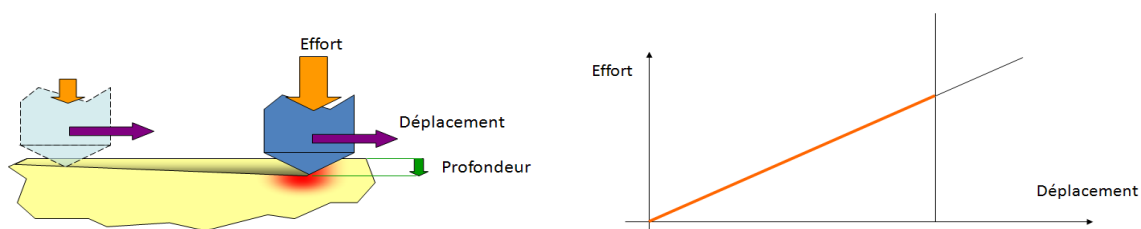


Figure II.32: Schéma de principe de l'essai de rayure

Références Bibliographiques

- [1] J.J. Bessot, « Dépôt par pulvérisation cathodique », *Technique de l'ingénieur* : M 1657.
- [2] K. Wasa, S. Hayakawa, « Handbook of sputter deposition Technology », *Noyes Publications*, Park Ridge, USA, (1991) 65-67
- [3] M. Gîrleanu, *Thèse de l'université de Haute Alsace*, (2010).
- [4] S. PalDey, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A*, **342** (2003) 58-79.
- [5] Yen-Ting Liu, Shang-Jui Chiu, Hsin-Yi Lee, San-Yuan Chen, *Surf.Coat. Technol.*, **206** (2011) 1666-1672.
- [6] Prabitha B. Naira, V.B. Justinvictor, Georgi P. Daniela, K. Joya, V. Ramakrishnanb, P.V. Thomasa, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 10869-10875.
- [7] F.M. Penning, *brevet U.S.* (1936) 2146025.
- [8] A. Billard, F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron » *Technique de l'ingénieur* : M 1654.
- [9] F. Sanchette, T. Czerwiec, A. Billard, C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.*, **96** (1997) 184-190.
- [10] J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin, *Surf. Coat. Technol.*, **157** (2002) 138-143.
- [11] N. Schalk, T. Weirather, C. Polzer, P. Polcik, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2011) 4705-4710.
- [12] H. A. Jehn, B. Rother, *Int. J. of Refract.Met.Hard.Mater.*, **14** (1996) 87-95.
- [13] A. Kimura, T. Murakami, K. Yamada, T. Suzuki, *Thin Solid Films*, **382** (2001) 101-105.
- [14] D. Depla, R. De Gryse, *Surf. Coat. Technol.*, **183** (2004) 190-195.
- [15] C. Mitterer, F. Holler, C. Lugmair, R. Nobauer, R. Kullmer, C. Teichert, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144** (2001).1005-1011.
- [16] P.H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, C. Mitterer, *Thin solid films*, **415** (2002) 151-159.
- [17] X.H. Xu, F.S. Wu, C.J. Zhang, Z.H. Jin, *Thin Solid Films*, **388** (2001) 62-67.
- [18] S. Inoue, T. Ohba, H. Takata, K. Koterazawa, *Thin Solid Films*, **343-344** (1999) 230-233.
- [19] F.S. Ohuchi, P.E. Russel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5 (4)** (1987) 1630-1634.
- [20] H.C. Lee, J.Y. Lee, H.J. Ahn, *Thin Solid Films*, **251** (1994) 136-140.
- [21] H.C. Lee, J.-Y. Lee, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **8** (1997) 385-390.
- [22] F. Charlot, A. Crisci, L. Maniguet, F. Robaut, F. Roussel, Le point sur la microanalyse X, consortium des moyens technologiques communs, *Spectra Analyse*, **256** (2007).
- [23] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, 8^{ème} édition DUNOD, (2007).
- [24] R.Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, 2^e Edition revue et augmentée, Edition: Lavoisier, (2006) 31-63.
- [25] A. Sfera, *thèse de l'EPFL*, (2000) 13.
- [26] R. Portier, P. Vernaut, B. Jonffrey, *Technique de l'ingénieur* : M4127.

- [27] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, (1996).
- [28] R. Serra, *Thèse de l'université de Toulouse*, (2009).
- [29] P.E. Batson, J. Silcox, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 5224.
- [30] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique I*, Collection Enseignement des Sciences, Hermam, Paris, (1977).
- [31] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris, (1995).
- [32] V. Mauchamp, *Thèse de l'université de Nantes*, (2006).
- [33] D.S. Su, E. Zeither, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 14734.
- [34] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission TOME I méthodologie*, Publication de l'université de Saint-Etienne (2007).
- [35] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission TOME II Techniques*, Publication de l'université de Saint-Etienne (2007).
- [36] Miroslav KARLÍK, Bernard JOUFFREY, *Technique de l'ingénieur* : M4134.
- [37] B. JOUFFREY, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, **LXXXVII** (1964). 557-598
- [38] Jean DOUCET, José BARUCHEL, *Technique de l'ingénieur*, P2700v2.
- [39] http://fr.wikipedia.org/wiki/Synchrotron_soleil
- [40] Olivier PAUVERT, *Thèse de l'Université d'Orléans*, (2009).
- [41] Soundès DJAZIRI, *Thèse de l'Université de Poitiers*, (2012).
- [42] C. Cartier, *Thèse de l'Université de Paris Sud*, (1988).
- [43] Ovidiu ERSEN, *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, (2001).
- [44] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
- [45] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.*, **223** (2013) 79-86.
- [46] M. Sternitzke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 2289.
- [47] Mathias WOYDT, *Technique de l'ingénieur*, bm7006.

Chapitre III

Influence du type de cible sur les propriétés des films (Ti,Al)N

III.1 Introduction

La composition des cibles et les conditions de pulvérisation cathodique jouent un rôle majeur sur les propriétés mécaniques et physiques des films déposés. C'est pourquoi l'optimisation de ces paramètres de dépôt pour obtenir les propriétés souhaitées est une priorité pour les industriels. Parmi ces paramètres de dépôt, le type de cible affecte le comportement de la pulvérisation et par conséquent la structure et les propriétés des films synthétisés. Dans le cas où une seule source (cible) est utilisée, deux configurations existent : cible compartimentée ou cible d'alliage TiAl. Cependant, très peu d'études sont disponibles dans la littérature sur la performance des films issus de cibles frittées [1]. De précédents travaux portant sur l'étude de films (Ti,Al)N élaborés à partir de cibles compartimentées ont été effectués au laboratoire durant le travail de thèse de Maria GIRLEANU [2]. Ces travaux se sont intéressés à la caractérisation structurale et microstructurale, ainsi qu'à l'analyse du comportement mécanique par micro-indentation de films $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de leur composition ($0 \leq x \leq 1$).

Une étude comparative de la structure et du comportement tribologique de films élaborés à partir de cibles frittées et cibles compartimentées est présentée dans ce chapitre. Pour cela, je me suis appuyé sur les résultats obtenus par Maria Gîrleanu que j'ai confrontés à ceux obtenus sur des films que j'ai élaborés à partir de cibles frittées pour des conditions d'élaboration identiques. Tout d'abord, quelques résultats portant sur les paramètres de dépôt sont présentés. Puis, sont abordées les analyses de la micro et nanostructure des films par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et spectroscopie par perte d'énergie des électrons. Enfin, les mécanismes d'usure des films sont étudiés par des essais de frottement et de rayure et discutés en fonction de la structure des films.

III.2. Paramètres de dépôt

III.2.1. Identification de phases dans les cibles frittées

La manière dont les cibles frittées sont fabriquées a une influence importante sur les cibles obtenues et par conséquent sur les films élaborés à partir de ces cibles. Par exemple, Kimura et *al.* [3] ont mis en évidence l'importance de la température de frittage sur la porosité des cibles ainsi que sur les phases intermétalliques formées en leur sein. Or ces deux facteurs jouent un rôle direct sur la stabilité de la décharge durant le dépôt.

Etant donné que nous avons peu d'informations sur les conditions d'élaboration des cibles d'alliage TiAl, une identification de phase par diffraction des rayons X en géométrie (θ - θ) a été réalisée. Les

cibles contenant 50 et 75 % at d'aluminium montrent une seule phase en présence, respectivement TiAl et TiAl₃ (figure III.1). En ce qui concerne les cibles à plus faible teneur en aluminium, plusieurs phases intermétalliques sont identifiées. Les cibles contenant 25 et 33 % at d'aluminium révèlent la présence de phases Ti₃Al et TiAl. L'intensité des pics de diffraction semble montrer une plus grande proportion de phase Ti₃Al par rapport à TiAl.

Les indexations ont été réalisées à partir des fiches ICDD suivantes : TiAl₃ [01-074-5284], Ti₃Al [01-074-4579] et TiAl [03-065-5414].

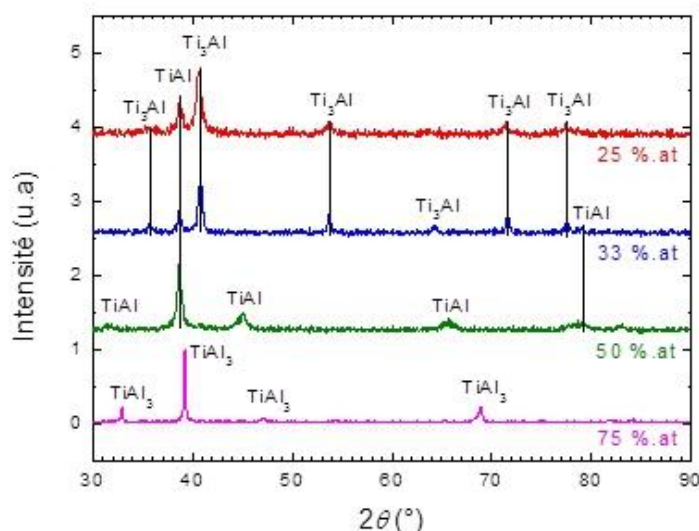


Figure III.1 : Diffractogramme (θ - 2θ) des cibles frittées en fonction de leur concentration en Al (% at).

III.2.2. Dosage des éléments dans les films Ti_{1-x}Al_xN

Les résultats des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) réalisées sur les films élaborés à partir des cibles frittées sont présentés dans le tableau III.1.

Composition cible ratio Ti/Al (% at)	N (% at)	Ti (% at)	Al (% at)	Composition du film
100/0	54 ± 5	46 ± 2	0	TiN
75/25	54 ± 5	30 ± 2	16 ± 3	Ti _{0,64} Al _{0,36} N
66/33	53,5 ± 5	27 ± 2	23 ± 3	Ti _{0,54} Al _{0,46} N
50/50	53 ± 5	17,5 ± 2	29,5 ± 3	Ti _{0,38} Al _{0,62} N
25/75	51,5 ± 5	8 ± 2	40,5 ± 3	Ti _{0,18} Al _{0,82} N
0/100	51 ± 5	0	49 ± 3	AlN

Tableau III.1 : Analyse EDX des films synthétisés à partir des cibles frittées.

Nous constatons que l'ensemble des films sont à la stœchiométrie en azote. Le fait d'avoir une concentration en azote légèrement supérieure à 50 % at, peut s'expliquer par l'incertitude de mesure et le choix du régime de pulvérisation de composé (§ II 2.6). On observe une différence de

concentration en éléments métalliques entre les cibles et les films. Cette différence est due au rendement de pulvérisation de l'aluminium qui est presque deux fois plus important que celui du titane ($Y_{Ti} = 0,5$ et $Y_{Al} = 0,9$ avec $E_{Ar} = 500$ eV) [4]. Le rendement de pulvérisation (Y) est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident.

III.2.3. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt dépend essentiellement des paramètres électriques de la décharge, des mécanismes de transport des particules au sein de la phase gazeuse et de la réaction de condensation à la surface du substrat. Il est à noter que dans nos conditions d'élaboration, l'énergie des ions arrivant à la surface du film n'est pas suffisante pour occasionner un phénomène de re-pulvérisation du film.

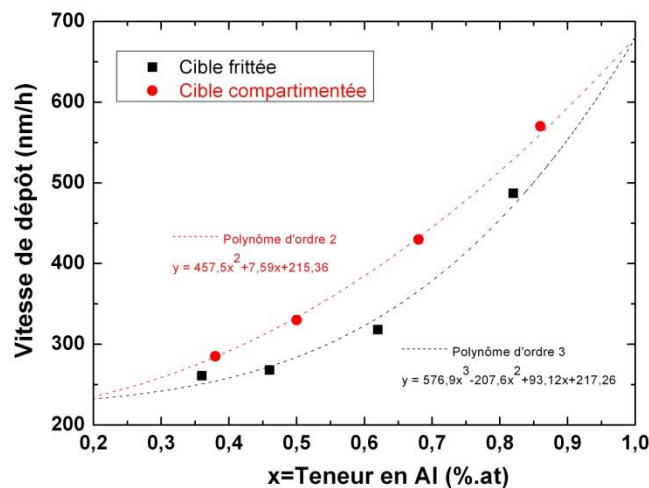


Figure III.2 : Vitesse de dépôt en fonction de la concentration en Al des films.

La figure III.2 donne la vitesse de dépôt en fonction de la composition des films $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus pour les deux types de cibles. Les incertitudes de mesure des vitesses de dépôt sont de l'ordre de 35 nm/h. On remarque très clairement une augmentation de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la concentration en aluminium. Cette hausse provient du rendement de pulvérisation environ 2 fois plus haut de l'aluminium par rapport au titane, comme expliqué dans le paragraphe précédent. Dans nos conditions d'élaboration, la vitesse de dépôt est de 216 nm/h pour une cible de Ti, alors qu'elle est de 675 nm/h pour une cible d'Al. On observe une vitesse de dépôt légèrement plus élevée pour les cibles compartimentées que pour les cibles frittées. Comme nous l'avons vu précédemment (§ III.2.1), les cibles frittées sont constituées de phases intermétalliques ($TiAl$, Ti_3Al , $TiAl_3$). Ces différentes phases, dont les rendements de pulvérisation ne sont pas connus, peuvent conduire sous des ions argon, à des plasmas de nature différente à l'origine de la plus faible vitesse de dépôt de ces cibles.

III.2.4. Tension cathode

La stabilité du régime de pulvérisation dépend du choix du paramètre électrique contrôlé [5]. Dans notre cas, le contrôle de la puissance de décharge permet un régime de pulvérisation constant et un dépôt stœchiométrique. La tension de cathode (cible) donne une information sur l'énergie des ions incidents. Elle est liée à la nature de la cible, au type de gaz utilisé, à la pression de travail,... La figure III.3 montre la tension cathode en fonction de la composition des films $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus. On remarque que la tension moyenne à la cathode est légèrement plus haute pour les cibles frittées que pour les cibles compartimentées, d'environ 40 V. Cette différence de tension peut s'expliquer par la manière dont les cibles sont fixées à la cathode. En effet, la cible frittée est constituée de grains de phase intermétallique composée de Ti et d'Al qui sont directement en contact avec la cathode. Alors que la cible compartimentée est constituée de quartiers métalliques d'Al et de Ti, où l'ensemble de ces quartiers métalliques sont liés par un ruban de cuivre qui fait le contact avec la cathode. Ainsi, la bonne conductivité électrique du cuivre peut expliquer la plus basse tension cathode des cibles compartimentées par rapport aux cibles frittées. En ce qui concerne les tensions cathodes des références Ti et Al, nous obtenons respectivement 368 V et 374 V.

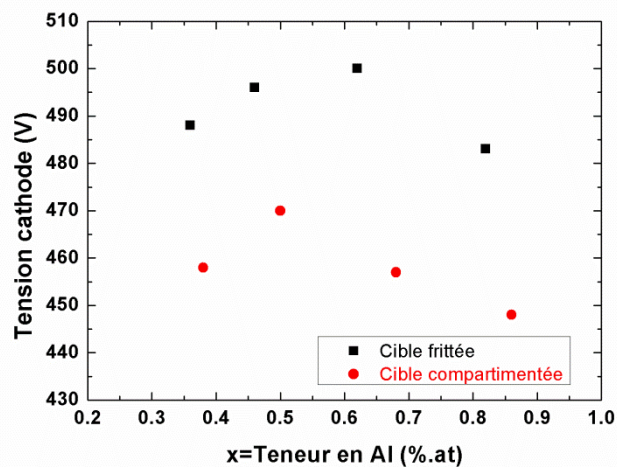


Figure III.3 : Tension cathode de la cible en fonction de la concentration en Al des films.

III.3. Comparaison des propriétés des films $Ti_{1-x}Al_xN$

III.3.1. Microstructure des films $Ti_{1-x}Al_xN$

III.3.1.1. Direction de croissance

Afin de définir les directions de croissance des films en fonction de la composition et du type de cible, des analyses DRX en géométrie (θ - θ) ont été réalisées sur les films de 3 μm d'épaisseur déposés sur Si(100).

Quel que soit le type de cible, les films riches en Al ($x > 0,7$) croissent suivant la direction $[002]_h$ (plans les plus denses) de la structure hexagonale de type wurtzite (hcp) (figure III.4). On remarque que la position de la réflexion $002h$ se déplace vers de plus petits angles avec l'augmentation de la teneur en Ti, conséquence du phénomène de substitution des atomes d'Al par les atomes de Ti qui ont un rayon atomique plus important ($R_{\text{cTi}} = 1,36 \text{ \AA}$ et $R_{\text{cAl}} = 1,26 \text{ \AA}$). Les films riches en Ti présentent une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) avec la direction de croissance $[200]_c$. On observe également une seconde direction de croissance correspondant à $[111]_c$. L'intensité de ce pic est plus élevée pour $x = 0,50$ (cible compartimentée) que pour $x = 0,46$ (cible frittée). De plus, on observe l'orientation $(111)_c$ pour $x = 0,36$ (cible frittée), alors qu'elle n'apparaît pas pour $x = 0,38$ (cible compartimentée).

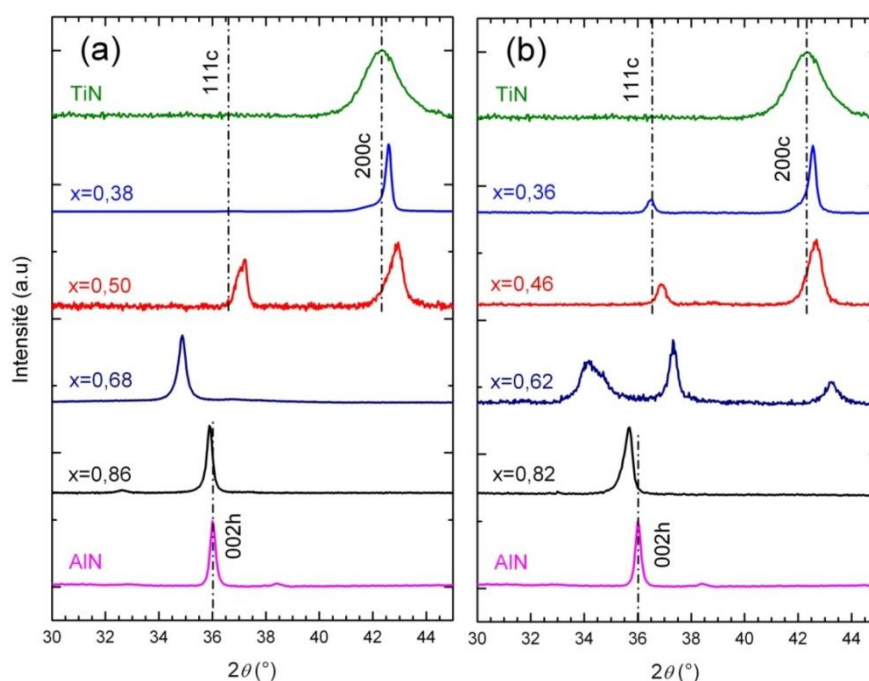


Figure III.4 : Diffractogrammes (θ - 2θ) des films déposés à partir de (a) cible compartimentée ; (b) cible frittée.

Pour les compositions proches de la transition cfc / hcp, les directions de croissance semblent dépendre plus fortement du type de cible utilisé. Le diagramme DRX du film $x = 0,68$ déposé à partir d'une cible compartimentée révèle (figure III.5), outre les domaines hexagonaux bien cristallisés orientés le long de la direction $[002]_h$, la présence de petits domaines cubiques le long de la direction de croissance $[111]_c$ [6]. Tuilier et *al.* [7] ont confirmé la coexistence de ces deux environnements (cubique

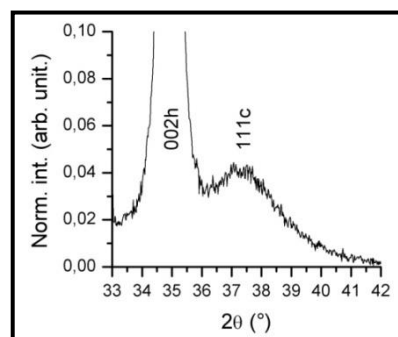


Figure III.5 : Zoom du film $x=0,68$ [6]

et hexagonal) par analyse EXAFS au seuil K du Ti et de l'Al (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les deux structures cristallines sont aussi observées pour $\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,62}\text{N}$ préparé par cible frittée

d'alliage TiAl. Il semblerait même que la phase cubique soit plus marquée que la phase hexagonale, en raison de la forte intensité du pic (111)_c et de l'importante largeur du pic (002)_h (asymétrique).

Paramètre de maille

Le paramètre de maille de TiN en état de poudre est de 4,2417 Å. Le paramètre de maille du film TiN déposé dans cette étude est plus grand (Tableau III.2), alors que les paramètres de maille du film AlN sont identiques à ceux de l'état de poudre, soit $a_h = 3,1114$ Å et $c_h = 4,9792$ Å.

Composition film	Epaisseur (µm)	Structure cubique		Structure hexagonale
		(111) _c	(200) _c	(002) _h
		2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / c _h (Å)
TiN	2,97		42,37 ± 0,10 / 4,28 ± 0,03	
AlN	3,01			36,03 ± 0,01 / 4,98 ± 0,01

Tableau III.2 : Position des pics et paramètre de maille des films binaires.

Composition film	Epaisseur (µm)	Structure cubique		Structure hexagonale
		(111) _c	(200) _c	(002) _h
		2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / c _h (Å)
x = 0,38	2,99		42,59 ± 0,02 / 4,24 ± 0,01	
x = 0,50	3,08	37,31 ± 0,01 / 4,17 ± 0,01	42,82 ± 0,02 / 4,22 ± 0,01	
x = 0,68	2,99	37,20 ± 0,10 / 4,18 ± 0,03		34,93 ± 0,02 / 5,13 ± 0,01
x = 0,86	2,98			35,93 ± 0,01 / 4,99 ± 0,01

Tableau III.3 : Position des pics et paramètre de maille des films déposés à partir des cibles compartimentées.

Composition film	Epaisseur (µm)	Structure cubique		Structure hexagonale
		(111) _c	(200) _c	(002) _h
		2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / a _c (Å)	2θ (°) / c _h (Å)
x = 0,36	2,75	36,50 ± 0,01 / 4,26 ± 0,01	42,55 ± 0,02 / 4,24 ± 0,01	
x = 0,46	2,70	36,87 ± 0,04 / 4,21 ± 0,01	42,69 ± 0,02 / 4,23 ± 0,02	
x = 0,62	3,00	37,24 ± 0,01 / 4,17 ± 0,01	43,20 ± 0,07 / 4,18 ± 0,02	34,33 ± 0,10 / 5,22 ± 0,03
x = 0,82	2,90			35,67 ± 0,01 / 5,03 ± 0,01

Tableau III.4 : Position des pics et paramètre de maille des films déposés à partir des cibles frittées.

L'évolution des paramètres de maille (a_c) en fonction de la composition donne la même tendance quel que soit le type de cible (Tableaux III.3 & III.4). En effet, la substitution du Ti par Al dans la structure cubique induit une diminution de a_c avec l'augmentation de la teneur en Al. Par contre, pour une même composition, a_c peut varier en fonction de l'orientation de croissance. Les compositions $x = 0,50$ et $x = 0,46$ montrent des paramètres de maille légèrement plus faibles pour l'orientation (111)_c que (200)_c. Cette tendance est inversée pour $x = 0,36$. Ce phénomène surprenant sera discuté dans la chapitre IV.

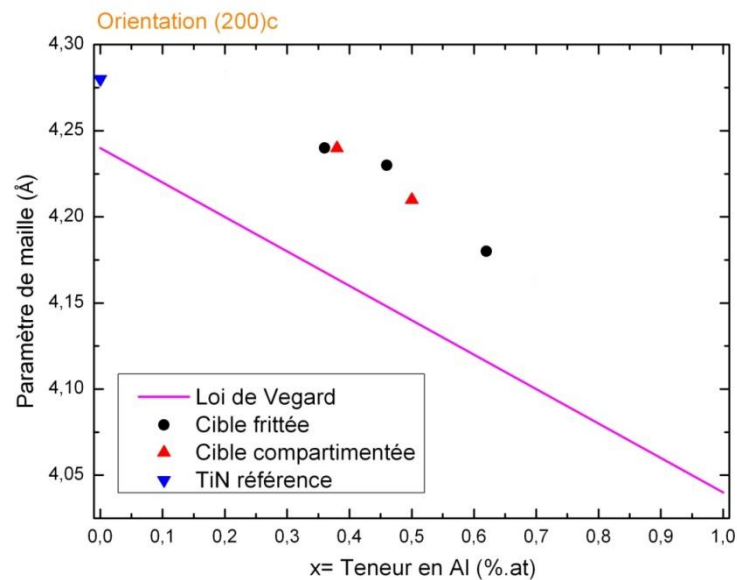


Figure III.6 : Paramètre de maille (200)_c en fonction de la composition du film en Al.

Quel que soit le type de cible, les films montrent des paramètres de maille supérieurs aux valeurs correspondant à des films non contraints (figure III.6), ce qui indique que les films contiennent des contraintes internes en compression. En effet en géométrie ($\theta - \theta$), le rayonnement X est diffracté par les plans parallèles à la surface du film.

D'après la figure III.7, on a un film contraint en compression lorsque $a_b > a_a$. On n'observe pas de différence notable dans les valeurs de a_c entre les films issus des cibles frittées et compartimentées pour des compositions similaires. L'évolution de a_c pour les domaines (200)_c tend à suivre la loi de Vegard (figure III.6).

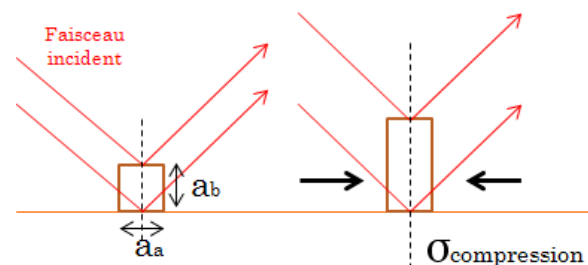


Figure III.7: Illustration de la déformation d'une maille sous une contrainte en compression.

Longueur caractéristique L

Les longueurs caractéristiques ont été calculées pour chaque orientation cristallographique à partir de la formule de Scherrer et sont présentées dans les tableaux III.5 & III.6 ci-dessous. La longueur caractéristique (L_c) donne une information sur la taille des domaines qui diffractent de façon cohérente le long de la direction de croissance.

Composition film	Epaisseur (μm)	Structure cubique		Structure hexagonale
		(111)c	(200)c	(002)h
		FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)	FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)	FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)
x=0,38	2,99		0,21 \pm 0,01 / 410	
x=0,50	3,08	0,47 \pm 0,03 / 180	0,72 \pm 0,02 / 120	
x=0,68	2,99			0,40 \pm 0,01 / 210
x=0,86	2,98			0,27 \pm 0,01 / 310

Tableau III.5 : Longueur caractéristique des films déposés à partir des cibles compartimentées.

Composition film	Epaisseur (μm)	Structure cubique		Structure hexagonale
		(111)c	(200)c	(002)h
		FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)	FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)	FWHM ($^\circ$) / L_c (\AA)
x=0,36	2,75	0,27 \pm 0,06 / 310	0,33 \pm 0,01 / 260	
x=0,46	2,70	0,33 \pm 0,06 / 210	0,56 \pm 0,03 / 130	
x=0,62	3,00	0,35 \pm 0,02 / 240	0,57 \pm 0,10 / 150	1,40 \pm 0,20 / 60
x=0,82	2,90			0,40 \pm 0,05 / 210

Tableau III.6 : Longueur caractéristique des films déposés à partir des cibles frittées.

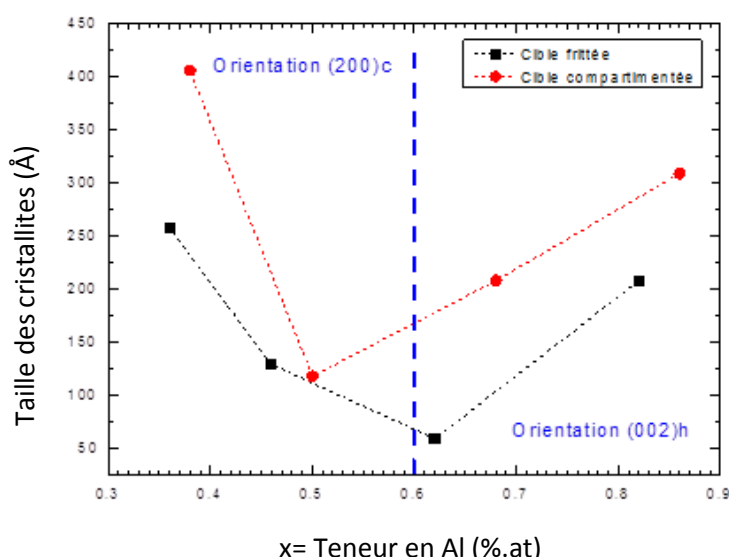


Figure III.8 : Longueur caractéristique des domaines (200)c et (002)h en fonction de la composition en Al des films.

La figure III.8 représente les longueurs caractéristiques (L_c) des domaines (200)c et (002)h en fonction de la composition des films élaborés à partir des deux types de cibles. Entre x = 0,3 et x = 0,6, la

valeur de L_c des domaines (200)_c diminue avec l'augmentation de la teneur en Al. Au-delà de $x = 0,6$, la taille des domaines (002)_h augmente avec l'accroissement de la teneur en Al. Pour toutes les compositions cubiques, les domaines (111)_c ont une valeur de L_c plus grande que les domaines (200)_c, donc des tailles de cristallites plus grandes. Cependant, l'intensité des pics de diffraction suivant la direction [111]_c est inférieure à celles des pics suivant [200]_c. Il semble donc que les domaines [111]_c soient mieux cristallisés que les domaines [200]_c mais en moindre quantité dans les films. A composition similaire, les films déposés à partir de cibles frittées montrent une taille de cristallites plus petite que pour les films élaborés à partir de cibles compartimentées.

III.3.1.2. Texture (Diffraction en incidence rasante)

Une analyse plus ciblée de la zone de transition est réalisée sur les compositions $x = 0,62$; $x = 0,68$; $x = 0,46$ et $x = 0,50$ par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXS) [8]. Les clichés 2D obtenus donnent une information complémentaire à la DRX en $(\theta - \theta)$ sur la texture des films hors plan de croissance. Les diffractogrammes 2D réalisés à ESRF (synchrotron) sont présentés en figure III.9, ils confirment la coexistence des réseaux cubique et hexagonal dans les films $x = 0,62$ et $x = 0,68$ (figure III.9.c et III.9.e), en accord avec les résultats de DRX.

La présence d'arceaux sur la figure III.9.a indique que TiN est mal texturé. La distribution d'intensité des réflexions (111)_c, (200)_c et (220)_c se fait de façon symétrique par rapport à l'axe méridien, ce qui indique une texture uniaxiale avec l'axe de rotation normal au substrat. En outre, les arceaux qui présentent un maximum d'intensité s'observent sur les réflexions (111)_c et (020)_c à respectivement 35° et 45° de l'axe méridien, ce qui indique des domaines cristallins ayant leur vecteur [220] normal à la surface du film, avec une distribution aléatoire dans le plan. $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ montre une texture plus marquée que TiN, ce qu'atteste la présence de taches intenses sur la figure III.9.b. Deux réseaux uniaxiaux (notés I et II) orientés à 90° l'un par rapport à l'autre sont visibles. $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (figure III.9.d) montre aussi la présence de deux réseaux uniaxiaux, où les cristallites du réseau I ont les vecteurs [111] normaux à la surface du film, alors que pour le réseau II, ce sont les vecteurs [200]. La présence d'arceaux sur la figure III.9.d indique que le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ est moins bien texturé que $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$. En ce qui concerne $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$, le diffractogramme (figure III.9.e) révèle des domaines hexagonaux (100)_h perpendiculaires à l'axe méridien et une mauvaise organisation des domaines cubiques (111)_c, (200)_c et (220)_c avec une faible texture. $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ (figure III.9.c) montre au contraire une orientation fibrillaire avec une texture uniaxiale, où l'axe de rotation est parallèle au vecteur 002_h. Une faible réflexion appartenant à la phase cubique 200 est aussi observée.

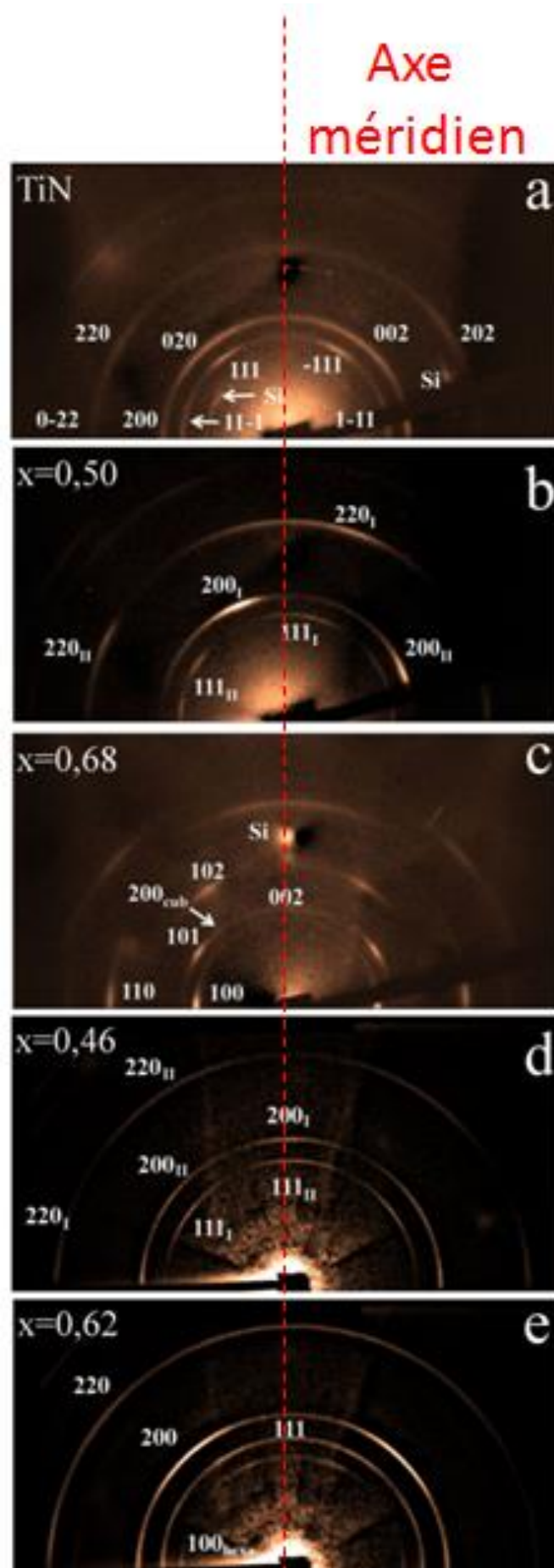


Figure III.9: Diffractogrammes 2D réalisés en incidence rasante.

En conclusion, les résultats de diffraction en incidence rasante (GIXS) montrent pour les films riches en Ti ($x \approx 0,5$) deux réseaux cubiques qui coexistent, alors que les films riches en Al ($x \approx 0,6$) montrent la coexistence des structures cubique et hexagonale. Les films élaborés à partir de cibles frittées ($x = 0,46$ et $x = 0,62$) montrent des figures de diffraction avec des arceaux, attestant d'une faible texture proche de celle observée sur TiN, tandis que les films élaborés à partir des cibles compartimentées montrent la présence de taches de diffraction intenses, attestant d'une forte texturation.

III.3.1.3. Morphologie (Microscopie électronique en transmission)

La morphologie et l'organisation des domaines cristallins au sein des films ont été étudiées par MET. Les images en champ clair de $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ et $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (cible frittée) réalisées en vue plane, nous permettent d'apprécier le diamètre des colonnes en fin de croissance (figure III.10). Pour les deux compositions $x = 0,46$ et $x = 0,62$, la taille des domaines semble être proche, comprise entre 20 et 50 nm. Cependant, la figure III.10.b montre pour $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ une quantité relativement importante des joints de grains entourant les domaines nano-cristallisés. En ce qui concerne les diamètres des colonnes observés sur $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ et $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ (cible compartimentée), ils sont respectivement de (83 ± 10) nm et (56 ± 10) nm [2]. Les clichés SAED révèlent la présence d'anneaux continus indiquant une structure polycristalline. Le caractère polycristallin ainsi que les orientations observées sont en cohérence avec les résultats obtenus par diffraction en incidence rasante et en $(\theta - \theta)$.

Donc pour des compositions voisines de la zone de transition structurale et des épaisseurs de film proches de $3 \mu m$, les grains en surface des revêtements issus de cibles frittées ont des tailles plus petites que ceux issus de cibles compartimentées.

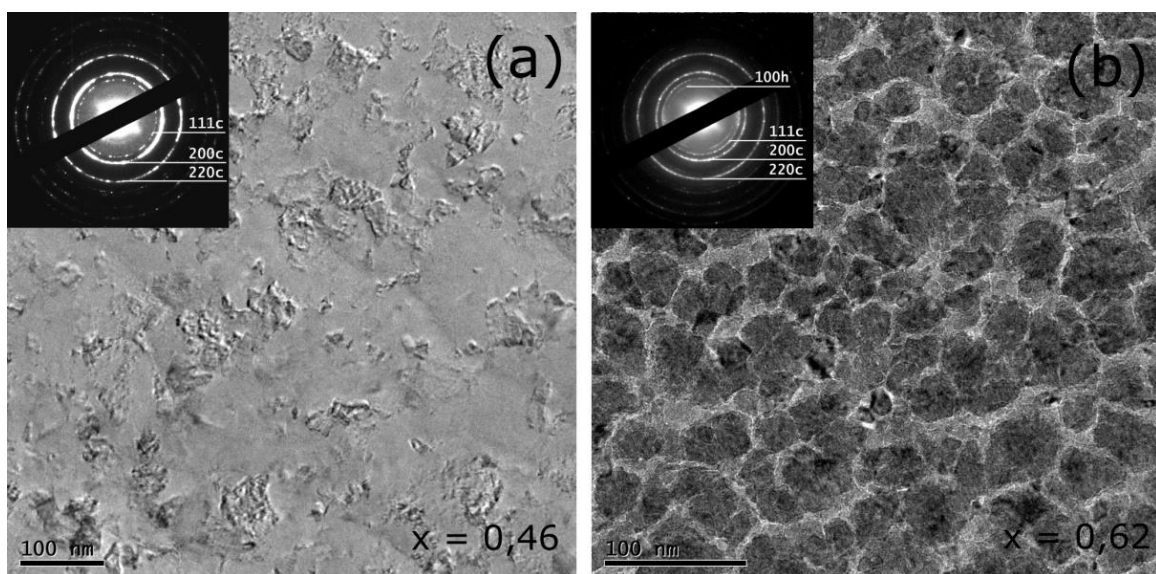


Figure III.10 : Images d'une vue plane en champ clair et de sa figure de diffraction (SAED) (a) $x=0,46$; (b) $x=0,62$.

III.3.2. Nanostructure des films $Ti_{1-x}Al_xN$

Afin d'apporter des informations complémentaires à la diffraction, la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) a été utilisée. Contrairement à la diffraction, la spectroscopie sonde à la fois les zones cristallisées et amorphes.

L'analyse a été réalisée au seuil K de l'azote avec un diaphragme de sélection permettant de sonder une zone d'une dizaine de grains. Plusieurs spectres (de l'ordre de 3) ont été enregistrés sur un même échantillon puis sommés pour obtenir une meilleure qualité du signal et limiter le bruit de fond. Après soustraction du fond continu, les spectres ont été normalisés.

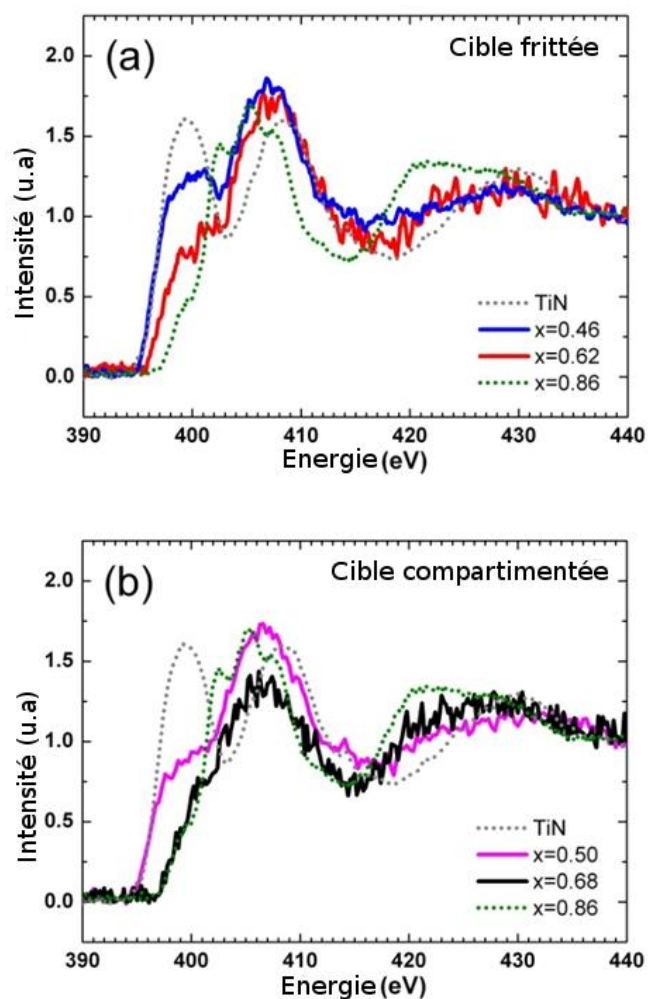


Figure III.11 : Spectres ELNES du seuil K de l'azote des films élaborés à partir de (a) cible frittée ; (b) cible compartimentée.

La position en énergie et la forme du seuil sont liées aux transitions 1s des électrons de cœur de l'atome d'azote vers les états à caractère p avec les états inoccupés 3d des atomes métalliques. Ainsi, le seuil est sensible à l'environnement local des atomes d'azote dans le matériau. Dans TiN, les atomes d'azote occupent des sites octaédriques d'un réseau cubique à faces centrées, tandis que

dans AlN, les atomes d'azote se trouvent dans des sites tétraédriques d'un réseau hexagonal. Très peu d'études ELNES [9, 10] rapportent l'évolution du seuil K de N dans (Ti,Al)N en fonction de la teneur en Al. Néanmoins, une étude en spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) au seuil K de l'azote sur (Ti,Al)N en fonction de la teneur en Al est disponible (§ I.4.1) [11].

Pour une meilleure compréhension de l'évolution du seuil K de N en fonction de la composition, deux spectres de référence TiN et $x = 0,86$ sont représentés en pointillé (figure III.11). Pour le spectre de TiN, l'intensité augmente à partir de 396 eV (onset) avec un premier maximum à 400 eV et un second à 409 eV. D'après la bibliographie [12, 13], cette première contribution située vers 400 eV devrait être dédoublée en deux structures centrées respectivement à 399 eV et à 400 eV en raison de l'hybridation des états 2p de l'azote avec les états 3d du titane. L'absence de ce dédoublement peut s'expliquer par un fort désordre structural, en raison de condition d'élaboration qui favorise d'importantes zones mal cristallisées entourant de petits domaines cristallisés. Ainsi, notre spectre de TiN contient une grande proportion d'environnement d'atomes N situés dans des régions mal cristallisées. En ce qui concerne le spectre de $x = 0,86$, il est pris pour référence pour les films riches en Al (figure III.11) [14]. La position en énergie du seuil (1^{er} état occupé) pour $x = 0,86$ est décalée de 2 eV par rapport à TiN, ce qui atteste d'un caractère plutôt iono-covalent. De précédents travaux ont déjà réalisés des enregistrements de spectre ELNES au seuil K de l'azote sur des films d'AlN [15,16]. Cependant, les positions en énergie des structures diffèrent d'un auteur à l'autre. Dans ce contexte, nous nous sommes plutôt référés aux travaux de Gago *et al.* [11] qui ont réalisés à l'aide de photons X, des spectres d'absorption X au seuil K de l'azote. Ainsi, le spectre de $x = 0,86$ se trouve être assez proche de celui d'AlN avec un « onset » à 400 eV et la présence de 3 pics à 403, 405 et 407 eV [11]. Néanmoins, des petites différences s'observent entre AlN et $x = 0,86$, avec l'existence d'un épaulement à proximité du seuil pour $x = 0,86$ que l'on ne retrouve pas pour AlN. Cet épaulement indique qu'une fraction d'atomes d'azote se trouve en site octaédrique, ces sites se localisent préférentiellement dans les zones mal cristallisées tels que les joints de grain [7].

Des différences s'observent entre les spectres obtenus pour les films élaborés à partir de cibles frittées (figure III.11.a) et ceux obtenus sur les films élaborés à partir de cibles compartimentées (figure III.11.b). La figure III.11.a montre un « onset » situé à 396 eV pour $x = 0,46$ avec un premier pic situé à 400 eV (maximum) et un second à 407 eV au lieu de 409 eV pour TiN. En ce qui concerne $x = 0,62$, le « onset » se situe à 397 eV avec un premier pic qui ne correspond plus qu'à un simple épaulement et un second pic positionné à 407 eV. La figure III.11.b montre que le spectre de $x = 0,50$ a un « onset » à 396 eV, comme $x = 0,46$, mais présente un épaulement moins marqué à 400 eV. En ce qui concerne le spectre réalisé sur $x = 0,68$, il montre un « onset » qui apparaît à 399 eV, comme

AlN et $x = 0,86$, au lieu de 396 eV pour $x = 0,62$. Ce dernier montre un épaulement plus marqué que $x = 0,68$.

Les films déposés à partir des cibles frittées montrent un seuil K de l'azote positionné à des énergies plus faibles avec un épaulement plus marqué que les films issus des cibles frittées pour des compositions similaires. La position du seuil et la forme du spectre semblent montrer une plus grande proportion d'azote en site octaédrique pour les films issus des cibles frittées.

Des analyses EELS de zones plus petites ont aussi été réalisées sur la composition $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ dans différentes régions du film (zone cristallisée et mal cristallisée). Ainsi, l'environnement local des atomes d'azote a pu être sondé suivant leur localisation dans le film (grain et joint de grain).

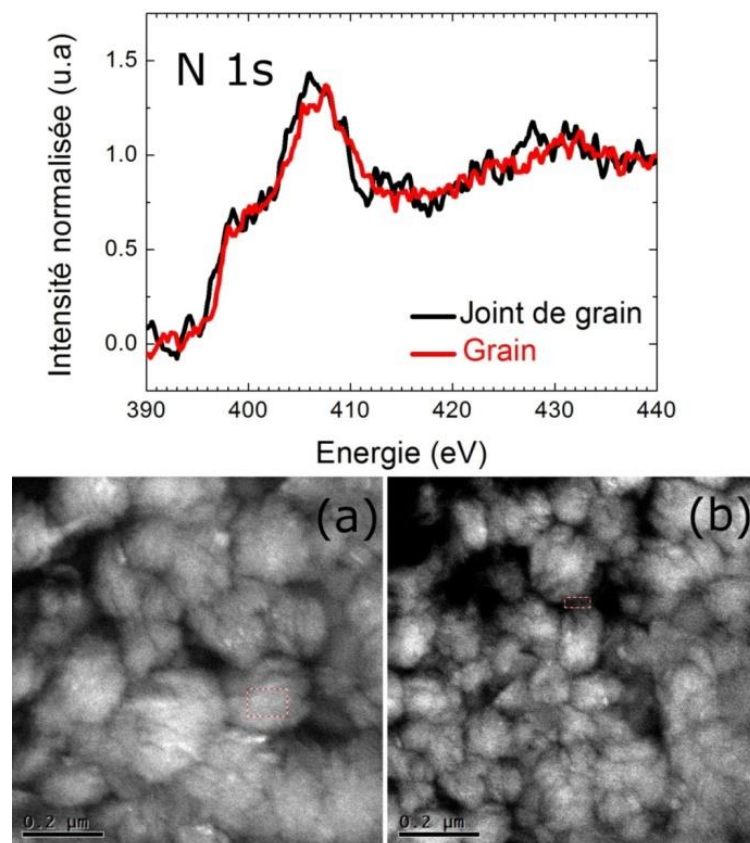


Figure III.12 : Spectres EELS et images STEM réalisés sur $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ dans (a) les grains et (b) les joints de grain.

La figure III.12 montre les spectres EELS réalisés sur les joints de grain et les grains, accompagnés des images en mode balayage (STEM) des régions sondées (III.12.a & b). Plusieurs spectres (de l'ordre de 4) ont été réalisés puis sommés pour chaque région d'intérêt « joints de grain » et « grains ». Une taille de sonde d'environ 2 Å de diamètre garantit la collecte des informations dans les régions délimitées par les rectangles sur les figures III.12.a et III.12.b. Les deux spectres montrent un seuil se situant à 397 eV suivi d'un épaulement autour de 400 eV et d'un second pic plus marqué à 407 eV.

Aucune différence n'est observée entre les spectres réalisés sur les grains et les joints de grain. La forme du spectre et la position en énergie du seuil sont identiques à celles relevées pour la composition $x = 0,62$ de la figure III.11.a.

III.3.3. Comportement à l'usure des films $Ti_{1-x}Al_xN$

Pour caractériser le comportement à l'usure des nitrures, des tests de rayures, de frottement et des observations par MEB ont été mis en œuvre afin d'étudier la création des fissures, l'évolution du coefficient de frottement et la « quantité » de débris générés.

III.3.3.1. Test de rayure

Les performances mécaniques en particulier le comportement à l'usure des revêtements dépendent fortement de leur adhérence au substrat, ainsi que des mécanismes de défaillances du revêtement. Lors d'un essai de rayure, on peut mesurer d'une part L_{c1} qui correspond à la force nécessaire (charge critique) à l'apparition de la première fissure et d'autre part L_{c2} , qui est la charge appliquée lors de la délaminéation du revêtement ou du moins lors de la perte d'adhérence entre la couche et le substrat. La figure III.13 montre les grandeurs que l'on peut mesurer lors d'un essai de rayure, et les phénomènes associés aux différents modes d'endommagement. La formation de la première fissure n'a que très peu d'influence sur la force tangentielle et sur l'émission acoustique, de sorte que L_{c1} est généralement déterminée à partir de l'observation optique. Lorsque le nombre de fissures augmente, une élévation du signal acoustique est constatée. La délaminéation du film, mesurée par L_{c2} , est observée par une chute de la force tangentielle accompagnée d'un important pic d'émission acoustique.

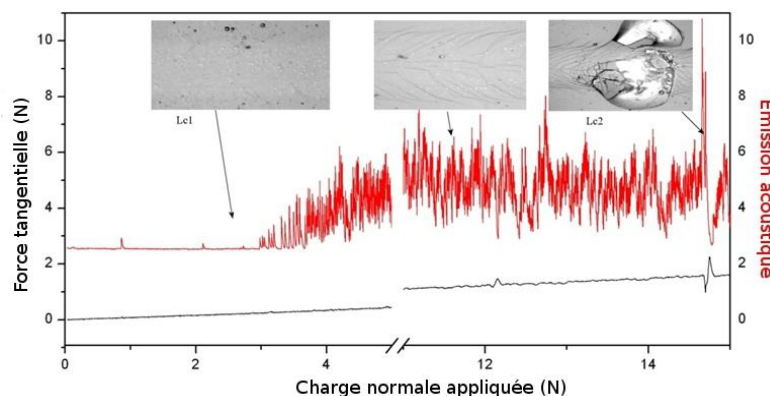


Figure III.13 : Illustration des phénomènes se produisant durant un test de rayure.

Le tableau III.7 regroupe les charges L_{c1} et L_{c2} mesurées pour l'ensemble des compositions des films élaborés à partir des cibles frittées et compartimentées.

CF : Cible frittée

CC : Cible compartimentée

Type de cible		CF	CC	CF	CC	CF	CC	CF	CC	
Teneur en Al	TiN	0,36	0,38	0,46	0,50	0,62	0,68	0,82	0,86	AlN
Lc1 (N)	6,6 ± 0,3	8,4 ± 0,2	6,2 ± 0,3	8,5 ± 0,5	5,7 ± 0,4	5,7 ± 0,2	3,7 ± 0,2	5,6 ± 0,2	3,3 ± 0,3	1,1 ± 0,1
Lc2 (N)	12,6 ± 0,5	24,8 ± 0,5	17,8 ± 0,4	15,9 ± 0,5	18,1 ± 0,8	14,2 ± 0,5	15,7 ± 0,4	25,1 ± 0,2	14,7 ± 0,5	22,2 ± 0,8

Tableau III.7 : Lc1 et Lc2 des films déposés à partir des cibles frittées et compartimentées.

Les films riches en Al montrent une résistance à la fissuration (L_{c1}) plus faible que les films riches en Ti, en raison d'un comportement plus fragile des films. La micro et nano structure des films riches en Al ainsi que la proportion des éléments chimiques qu'ils contiennent ont une influence sur leur résistance à la fissuration. En effet, la présence d'atomes de Ti, même à des concentrations faibles protège le film contre la fissuration [14]. Comme on peut le voir pour AlN, L_{c1} est 3 à 5 fois plus faible que celles obtenues pour les films $x = 0,86$ et $x = 0,82$. De plus, AlN montre une bonne adhérence au substrat (L_{c2} élevée). En effet, la multiplication des fissures dissipe une partie de l'énergie au sein du film, ce qui retarde la délamination. En revanche, TiN montre une meilleure résistance à la fissuration, mais une plus faible résistance à la délamination. Cette différence de comportement entre TiN et AlN peut s'expliquer par la morphologie des cristallites qui sont de petites tailles et plutôt mal cristallisées pour TiN, alors qu'elles s'apparentent à de longues fibres fortement texturées pour AlN [17]. La propagation de fissures au sein du film est améliorée le long des fibres dans les films riches en Al, alors qu'elles sont entravées par les petites cristallites de TiN.

A composition similaire, on constate que L_{c1} est plus élevée pour les films déposés à partir de cibles frittées que pour ceux réalisés à partir de cibles compartimentées, indiquant une meilleure résistance à la fissuration. Concernant L_{c2} , l'interprétation des mesures est difficile en raison de la complexité et du grand nombre de paramètres pouvant entrer en jeu (ex : interface, sous-couche, décapage,...). Cependant, on observe que l'évolution du L_{c2} en fonction de x pour les films issus des cibles frittées suit la même évolution que la taille des cristallites des domaines (002)_h et (200)_c.

III.3.3.2. Frottement

Références TiN et AlN

L'évolution du coefficient de frottement (f) des films $Ti_{1-x}Al_xN$ est différente en fonction de leur composition. Pour TiN, f est constant et proche de 0,15 (figure III.14), conformément à la littérature lorsque TiN frotte contre de l'alumine [18, 19]. Dans nos conditions expérimentales, cette faible valeur peut s'expliquer par la dureté élevée du nitrure de titane [20, 21] et sa résistance à la fissuration.

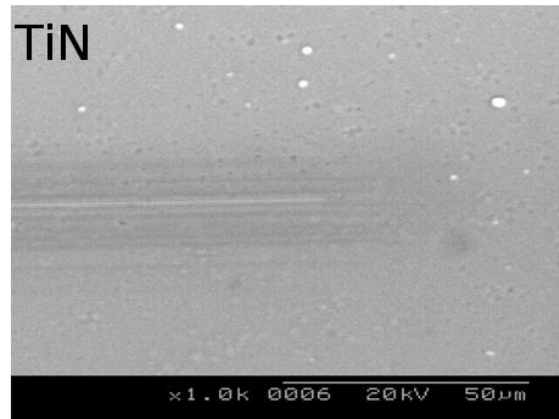
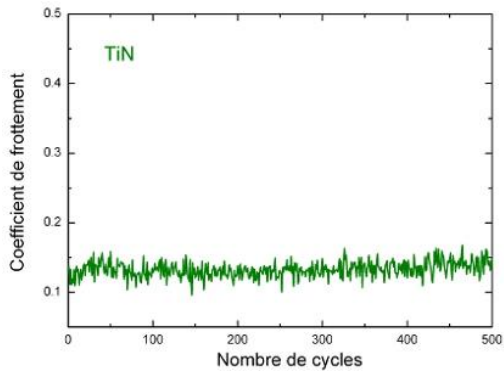


Figure III.14 : Coefficient de frottement de TiN avec l'image MEB du bout de piste.

Lors des cycles de frottement, deux phénomènes majeurs d'usure peuvent s'observer : un endommagement de la couche avec la formation de débris ou un transfert de matière sur la bille de frottement. La bille a été contrôlée par MEB au cours des essais afin de vérifier l'absence de transfert de matière. L'observation MEB de la trace (figure III.14) sur TiN indique la présence de quelques sillons d'abrasion dans la trace et une faible usure du revêtement.

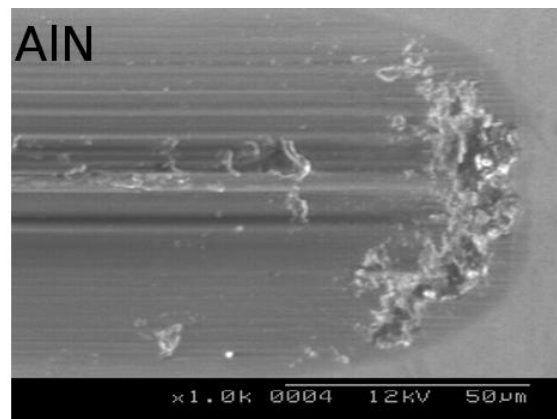
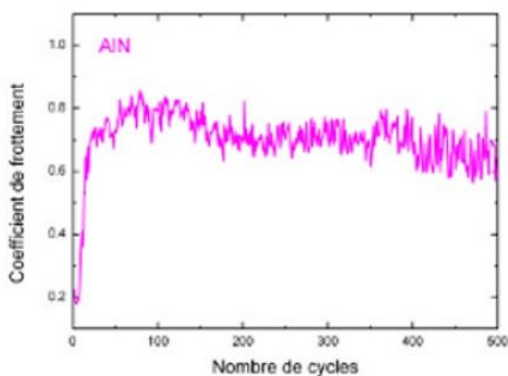


Figure III.15 : Coefficient de frottement de l'AlN avec l'image MEB du bout de piste.

Concernant le coefficient de frottement de AlN, il augmente rapidement durant les 50 premiers cycles pour atteindre des valeurs supérieures à 0,7 (figure III.15). L'image MEB montre un grand nombre de débris de petites tailles. Ces débris sont soit agglomérés en bout de piste soit expulsés sur le bord. Comme mentionné précédemment L_{c1} est faible pour AlN, ce comportement fragile entraîne lors du frottement la création de nombreuses fissures à l'origine de la création de débris qui eux-mêmes génèrent l'augmentation de f et l'apparition des sillons d'abrasion dans la trace en étant piégés sous la bille.

Films $Ti_{1-x}Al_xN$ riches en Ti (structure cubique)

La figure III.16 présente les évolutions des coefficients de frottement et la figure III. 17 les images MEB en bout de trace d'usure. On constate que le coefficient de frottement (f) de $x = 0,36$ reste constant comme pour TiN et que sa valeur est légèrement supérieure, autour de 0,20. Ce comportement n'est pas identique pour $x = 0,38$ où une augmentation sensible du coefficient de frottement apparaît durant les 20 premiers cycles suivie d'une diminution jusqu'à atteindre une valeur constante proche de celle de TiN. Pour cette composition $x = 0,38$, l'usure se décompose en deux phases. La première étape dite de rodage correspond à la formation de débris expliquant l'augmentation rapide du coefficient de frottement. La seconde étape dite régime stationnaire, durant laquelle f a une valeur faible et constante, qui peut s'expliquer soit par le fait que les débris générés pendant la première phase restent piégés au sein de la trace et roulent sous la bille, soit qu'ils sont expulsés en dehors de la trace. Le coefficient de frottement de $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ est du même ordre de grandeur que celui de TiN et $x = 0.36$.

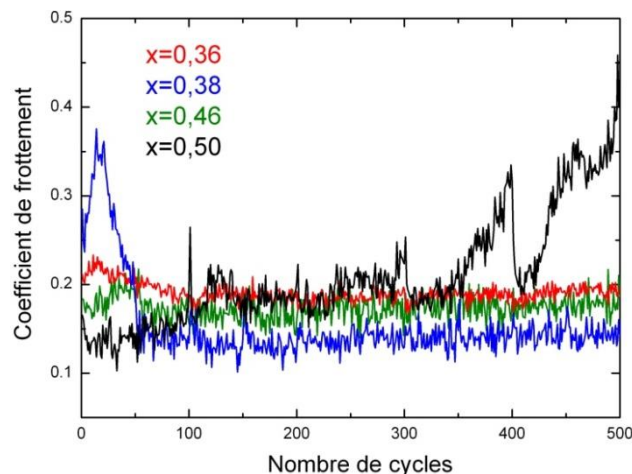


Figure III.16 : Coefficient de frottement des films riches en Ti

Pour $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$, une autre évolution du coefficient de frottement est observée. Une valeur faible et constante, proche de celle mesurée pour TiN, est enregistrée durant les 300 premiers cycles de friction avant d'augmenter fortement. Des essais avec des charges appliquées plus importantes ont montré une augmentation du coefficient de frottement après le même nombre de cycles [22]. Ce comportement s'apparente donc à un comportement en fatigue.

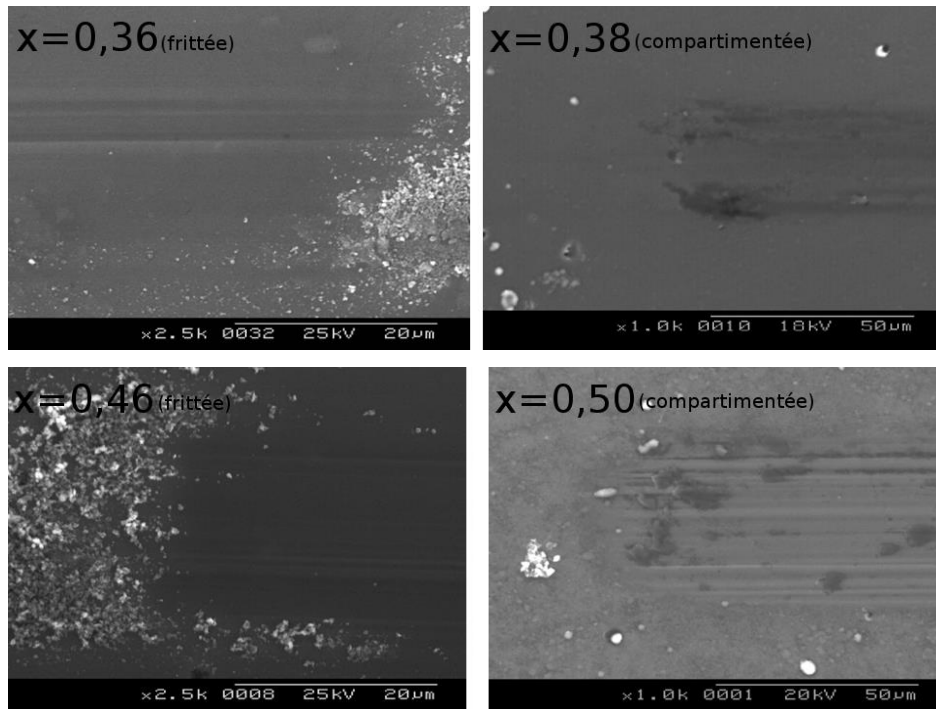


Figure III.17 : Image MEB du bout de piste des films riches en Ti (structure cubique)

La figure III.17 montre des débris expulsés à l'extérieur de la trace pour les films issus de cibles frittées. Pour les cibles compartimentées, les débris restent davantage piégés dans le contact et étalés dans la trace [22]. Sur les images MEB, on observe la présence de sillons d'abrasion. Ces sillons sont très marqués pour $x = 0,50$, moyennement marqués pour $x = 0,46$ et plus faiblement marqués pour $x = 0,36$ et $x = 0,38$. Ils proviennent des débris d'usure générés par les fissures et qui restent piégés sous le frotteur. Pour les compositions proches de $x = 0,5$, la dureté des films est maximale, ce qui génère des débris durs qui vont accélérer l'usure.

Films $Ti_{1-x}Al_xN$ riches en Al (structure hexagonale)

Les compositions riches en Al ($x = 0,62$, $x = 0,68$, $x = 0,82$ et $x = 0,86$) montrent la même évolution du coefficient de frottement (figure III.18). Il augmente rapidement pendant les 50 premiers cycles pour atteindre des valeurs supérieures à 0,7, en raison de la génération de fissures dans le film due à la fragilité de ces revêtements (faible L_{c1}). Lorsque la teneur en Al diminue, L_{c1} augmente ce qui retarde l'augmentation du coefficient de frottement du fait de la capacité du revêtement à mieux résister à l'apparition de fissures.

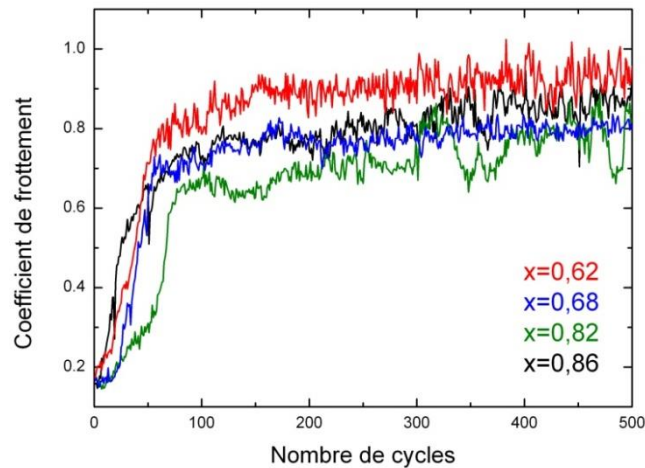


Figure III.18 : Coefficient de frottement des films riches en Al (structure hexagonale).

De nombreux débris d'usure sont observables sur tous les clichés MEB (figure III.19). On peut noter que la majorité d'entre eux sont expulsés hors de la trace. Pour les films issus de cibles compartimentées, des débris restent piégés dans le contact et étalés comme pour les films riches en Ti.

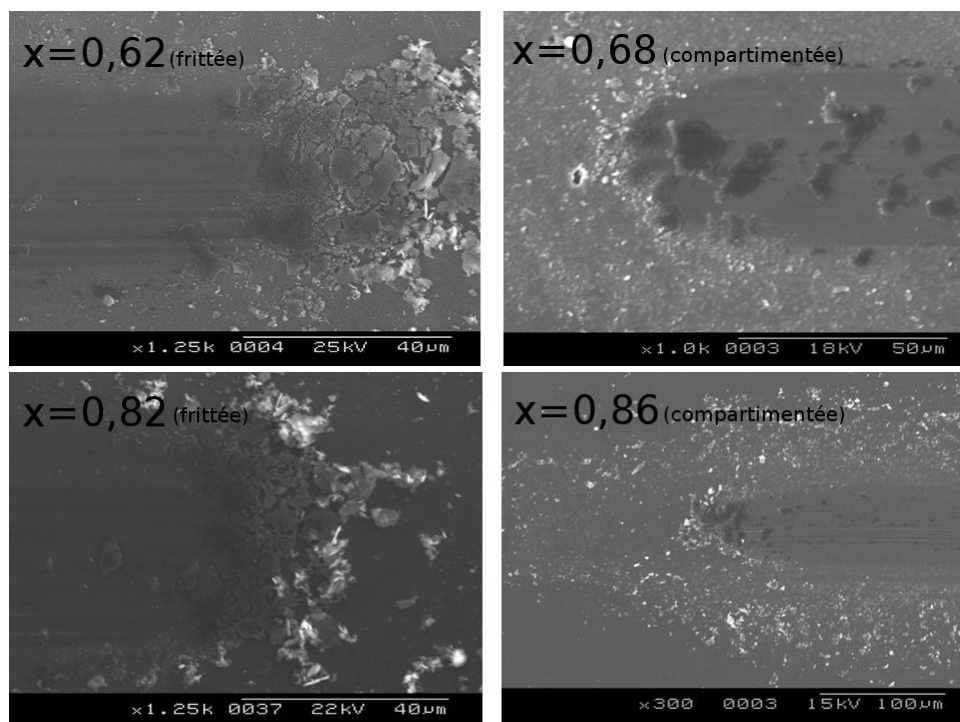


Figure III.19 : Images MEB du bout de piste des films riche en Al après usure.

Volume d'usure

Quel que soit le type de cible utilisé, le volume d'usure final après 500 cycles de frottement augmente avec l'augmentation de la concentration en Al des films (figure III.20). Les films riches en

Ti, du fait d'une résistance à la fissuration plus élevée ont une meilleure résistance à l'usure que ceux riches en Al.

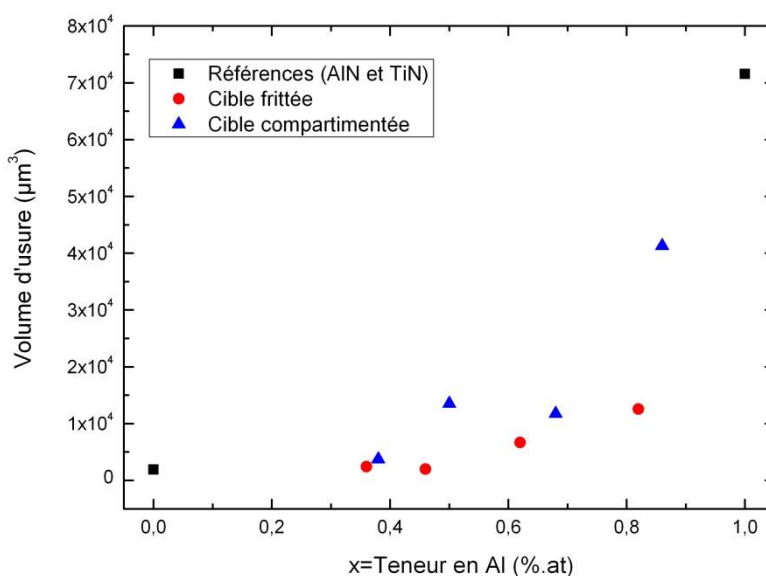


Figure III.20: Volume d'usure des films en fonction de leur teneur en Al.

Pour les films riches en Ti (structure cubique), les volumes d'usure mesurés sur les films issus de cibles frittées sont plus faibles que ceux obtenus à partir des cibles compartimentées, ce qui indique une meilleure résistance à l'usure. Le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ montre la meilleure résistance à l'usure, bien qu'une grande quantité de débris de petite taille soit observée en bout de piste (figure III.17). En ce qui concerne le volume d'usure de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$, il est élevé par rapport à $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$. En effet, ce film subit un comportement de fatigue en frottement et du fait de la grande dureté des débris d'usure, présente une usure accélérée (figure. III.16) par rapport aux autres films dont la composition est au voisinage de la transition structurale. Une analyse en microscopie à force atomique ou interférométrie optique de la piste d'usure permettrait d'obtenir des valeurs de volumes d'usure plus précises et d'appréhender de manière plus fine la résistance à l'usure des films pour des compositions similaires.

Cible frittée

Cible compartimentée

Composition (x)	TiN	0,36	0,38	0,46	0,5	0,62	0,68	0,82	0,86	AIN
$V_{usure} (\mu m^3)$	1898	2421	3738	1975	13538	6669	11746	12531	41327	71565

Tableau III.8 : Volume d'usure après 500 cycles des films déposés à partir des cibles frittées et compartimentées.

III.4. Discussion

Microstructure et nanostructure

Nos conditions de dépôt favorisent la croissance de TiN suivant la direction [200]c, direction correspondant à l'orientation thermodynamiquement la plus stable du réseau cubique [23]. Quel que soit le type de cible utilisée pour déposer les films $Ti_{1-x}Al_xN$, des tendances similaires s'observent. Pour les films riches en titane ($0 \leq x \leq 0,5$), lorsque la teneur en Al augmente, il existe une croissance compétitive entre les directions [200]c et [111]c [24]. Lorsque la teneur en titane est voisine de 50%, la direction [111]c est favorisée. Pour les films riches en Al ($x \geq 0,7$), les domaines croissent suivant la direction [002]h du réseau hexagonal. Pour les compositions au voisinage de la zone de transition, il y a coexistence des phases cubique et hexagonale ($x = 0,62$ et $x = 0,68$).

Le paramètre de maille des films diminue avec l'augmentation de la concentration en Al en raison de la substitution des atomes de Ti par Al [25]. L'évolution des paramètres de maille cubique suit bien la loi de Vegard, et montre l'existence de contraintes résiduelles en compression dans le film. Ce type de contrainte a souvent été observé dans les nitrures métalliques et en particulier pour les films de (TiAl)N [26-28]. Ces modifications structurales de la taille des réseaux s'accompagnent de variations de la taille de cristallites. Notamment, la taille verticale des cristallites diminue à l'approche de la zone de transition structurale, ceci est vrai pour les films cristallisant autant dans le réseau cubique qu'hexagonal.

En général, les films élaborés par PVD ont une croissance colonnaire. Les colonnes ne sont généralement pas composées d'un seul et même grain, mais de plusieurs grains équiaxiaux [29]. En fonction du type de cible utilisée, on note des différences sur ces caractéristiques microstructurales. En particulier, les films issus de cibles frittées présentent des diamètres de colonnes plus petits (images MET) composées de plus petits cristallites (longueur caractéristique) orientées aléatoirement (faible texturation attestée par les arceaux sur les clichés 2D de GIXRD).

En ce qui concerne la nanostructure des films, l'analyse EELS au seuil K de l'azote révèle pour $x = 0,68$ (cible compartimentée), un seuil d'absorption à 399 eV, comme AlN au lieu de 396 eV pour $x = 0,62$ (cible frittée) avec un épaulement plus marqué. La position du seuil ainsi que la forme de l'épaulement indiquent une plus grande proportion d'azote en site octaédrique pour $x = 0,62$ que pour $x = 0,68$, ce qui est en accord avec la diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas seulement dû à la différence de concentration en Al entre $x = 0,62$ et $x = 0,68$, mais aux types de cible utilisés. En effet, une précédente étude [7] portant sur l'évolution du pré-seuil XANES au seuil K du Ti n'a pas montré de différences majeures sur la position en énergie et la forme du pré-seuil entre les

compositions $x = 0,60$ et $x = 0,68$, élaborées à partir des cibles compartimentées. Alors qu'elle a mis en évidence l'augmentation du nombre de sites tétraédriques (environnement hexagonal) par rapport aux sites octaédriques (environnement cubique), lorsque la concentration en Al augmente [6, 7]. Ces résultats indiquent une nanostructure sensiblement identique entre $x = 0,60$ et $x = 0,68$. En revanche, nous avons mis en évidence une différence importante de la forme et de la position du seuil K de l'azote entre $x = 0,62$ (cible frittée) et $x = 0,68$ (cible compartimentée). Cela suggère que le ratio tétraédrique/octaédrique contenu dans le film dépend donc du type de cible utilisée dans le processus de dépôt. En outre, la différence d'environ 2 eV sur la position du seuil peut être liée au caractère des liaisons, qui seraient plutôt covalentes dans $x = 0,62$ (cible frittée) et iono-covalentes dans $x = 0,68$ (cible compartimentée).

Ainsi, les films déposés à partir de cibles frittées améliorent la substitution de Ti par Al en cfc, ce qui conduit à l'existence de la phase cubique pour de plus fortes teneurs en Al que pour les films déposés à partir des cibles compartimentées.

Tribologie et usure des films

Quel que soit le type de cible utilisé, les films riches en Ti, du fait d'une résistance à la fissuration (L_{c1}) plus élevée ont une meilleure résistance à l'usure que ceux riches en Al. Pour les films présentant une structure cubique on remarque que le nombre de sillons d'abrasion (images MEB) augmente lorsque le rapport entre les domaines (111)c et (200)c augmente. Il apparaît donc que l'orientation cristallographique joue un rôle sur l'abrasion des films comme déjà observé pour la dureté [30] et la résistance à l'usure [31] dans des films de TiN texturés suivant la direction [111]c. Une autre explication serait d'envisager un enrichissement préférentiel en atome de Ti des domaines (111)c par rapport à (200)c. En effet TiN étant plus dur que AlN, un enrichissement en Ti pourrait conduire à des débris d'abrasion plus durs, ce qui occasionnerait plus de sillons d'abrasion.

En ce qui concerne l'influence du type de cible, les films déposés à partir de cibles frittées sont plus résistants à la fissuration. On peut tenter d'expliquer cette différence par leurs caractéristiques micro- et nano-structurales. Ainsi, la faible taille et la « mauvaise » organisation des cristallites dans les films déposés à partir de cibles frittées pourraient plus facilement entraver l'initiation et la propagation de fissures. De plus, la meilleure substitution de Ti par Al en réseau cfc pour les films déposés à partir des cibles frittées améliorerait également la résistance à la fissuration de ces films. Cette explication semble correcte si on se réfère à des travaux antérieurs qui ont montré que des propriétés mécaniques comme par exemple la dureté est la plus élevée pour des films (Ti,Al)N où un maximum d'atomes d'Al substituent les atomes de Ti en réseau cfc [18, 28].

La meilleure résistance à l'usure du film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ pourrait s'expliquer par le rapport H/E^* (ratio de la dureté sur le module d'Young). Selon Musil et *al.* [32], les films qui ont un ratio H/E^* supérieur ou égal à 0,1 sont à la fois durs et tenaces et sont susceptibles d'avoir une résistance à l'usure élevée. Les propriétés mécaniques mesurées sur le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ donnent un ratio H/E^* de 0,091. Bien que, cette valeur soit inférieure à 0,1, elle est la plus élevée de l'ensemble des films, ce qui pourrait expliquer la meilleure résistance à l'usure de ce film.

III.5. Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, deux ensembles de films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par pulvérisation cathodique magnétron à partir de deux types de cibles (frittée et compartimentée) ont été étudiés.

Des différences de micro- et nanostructure entre ces deux ensembles de films ont été mises en évidence. L'analyse des domaines cristallisés par DRX en $(\theta-\theta)$ et en incidence rasante ainsi que l'observation des colonnes par MET montrent des diamètres de colonnes plus petits composés de plus petites cristallites moins bien orientées pour les films issus de cibles frittées. Pour ces mêmes films, l'analyse en spectroscopie EELS au seuil K de l'azote montre une plus grande proportion d'atomes d'azote en site octaédrique (réseau cubique), indiquant une meilleure substitution de Ti par Al en réseau cfc. L'utilisation de cibles frittées conduit à des films contenant la phase cubique pour de plus forte teneur en Al que ceux élaborés à partir de cibles compartimentées.

Les différences structurales entre ces films influencent leurs comportements tribologiques. Les films déposés à partir de cibles frittées présentent une meilleure résistance à la fissuration, une dureté plus élevée et une meilleure résistance à l'usure que les films élaborés à partir de cibles compartimentées. Ce meilleur comportement mécanique provient de la micro- et nanostructure des films, notamment des cristallites de plus faible taille, mal organisées les unes par rapport aux autres et contenant une proportion de sites octaédriques plus importante. Enfin, $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ qui a été obtenu à partir d'une cible frittée montre la meilleure résistance à l'usure.

Références bibliographiques

- [1] N. Schalk, T. Weirather, C. Polzer, P. Polcik, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2011) 4705-4710.
- [2] M. Gîrleanu, Thèse de l'université de Haute Alsace, (2010).
- [3] A. Kimura, T. Murakami, K. Yamada, T. Suzuki, *Thin Solid Films*, **382** (2001) 101-105.
- [4] Y. Yamamura, H. Tawara, *Res. Rep., NIFS-DATA Ser.*, **62 2** (1996) 149.
- [5] F. Lapostolle, Tran Huu Loi, A. Billard, C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.*, **97** (1997), 574.
- [6] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, L. Khouchaf, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 4536-4541.
- [7] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, C. Rousselot, A.-M. Flank, *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 083525.
- [8] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, C. Rousselot, D. Thiaudière, *Thin Solid Films*, **526** (2012) 269–273
- [9] M. MacKenzie, G.C. Weatherly, D.W. McComb, A.J. Craven, *Scr. Mater.*, **53** (2005) 983-987.
- [10] D. Holec, R. Rachbauer, D. Kiener, P.D. Cherns, P.M.F.J. Costa, C. McAleese, P.H. Mayrhofer, C.J. Humphreys, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 165122.
- [11] R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.L. Endrino, I. Jiménez, N. Shevchenko, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 113521.
- [12] Y. Kihn, C. Mirguet, L. Calmels, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **143** (2005) 117-127.
- [13] M. Tsujimoto, H. Kurata, T. Nemoto, S. Isoda, S. Terada, K. Kaji, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **143** (2005) 159-165.
- [14] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, P. Louis, O. Ersen, J. Werckmann, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 6190-6195.
- [15] D. Holec, P.M.F.J. Costa, P.D. Cherns, and C.J. Humphreys, *Micron*, **39** (2008) 690-697.
- [16] G. Radtke, T. Epicier, P. Bayle-Guillemaud, and J.C. Le Bossé, *J. microsc.*, **210** (2003) 60-65.
- [17] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, O. Ersen, J. Werckmann, G. Arnold, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.*, **204** (2010) 2042.
- [18] K.J. Yoon, S.J. Cho, *Wear*, **170** (1993) 101-108.
- [19] Y. Tanno, A. Azushima, *Wear*, **266** (2009) 1178-1184.
- [20] S. PalDey, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A*, **342** (2003) 58.
- [21] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, L. Karlsson, *Surf. Coat. Technol.*, **191** (2005) 384.
- [22] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.*, **223** (2013) 79-86.
- [23] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Films*, **197** (1991) 117-128.

- [24] A.R. Shetty, Thèse de l'EPFL, (2012).
- [25] U. Whalström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, *Thin Solid Films*, **235** (1993) 62-70.
- [26] H. Oettel, R. Wiedemann, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 265-273.
- [27] H. Oettel, R. Wiedemann, S. Preissler, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75** (1995) 273-278.
- [28] M.-J.Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, *Thin Solid Films*, **569** (2014) 81-92.
- [29] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *J.Vac.Sci.Technol.A*, **21 (5)** (2003).
- [30] J.-H. Huang, Y.-P. Tsai, G.-P. Yu, *Thin Solid Films*, **355-356** (1999) 440-445.
- [31] J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **365** (2000) 104.
- [32] J. Müsil, *Surf. Coat. Technol.*, **207** (2012) 50-65.

Chapitre IV

Etude au voisinage de la zone de transition (cfc/hcp) par XANES et DANES

IV.1. Introduction

La proportion et la nature des joints de grain contenus dans les films vont jouer un rôle majeur sur les propriétés ductiles et la résistance des revêtements. Ainsi, les performances mécaniques des films (Ti,Al)N qui ont une structure colonnaire dépendent de la capacité des colonnes à glisser les unes contre les autres le long des joints de grains. Le caractère métastable de (Ti,Al)N fait des joints de grains des régions propices aux phénomènes de ségrégation et à l'apparition de précipités [1, 2]. En effet, ces régions semblent être le siège de l'apparition de la phase hexagonale lors de la transition structurale cfc vers hcp. L'information que l'on obtient en étudiant l'ordre local et la structure électronique d'un atome absorbeur peut permettre de mieux comprendre ces mécanismes (ségrégation, transition structurale,...). En combinant la spectroscopie d'absorption des rayons X et la diffraction anormale, il est possible de dissocier les informations contenues dans les régions cristallisées et amorphes. Ce chapitre se concentre sur les compositions au voisinage de la zone de transition structurale. Il est découpé en deux parties : la première portant sur la composition $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ qui se trouve être complètement cubique et la seconde sur la composition $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ qui montre la coexistence des deux réseaux (cfc et hcp).

IV.2. Films $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$, $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ et TiN

Une caractérisation plus fine de la micro- et de la nanostructure des domaines (111)_c et (200)_c contenus dans $x = 0,46$ est réalisée. La microstructure du film est étudiée par diffraction des rayons X ($\omega - 2\theta$) et rocking-curve, tandis que sa nanostructure est analysée par spectroscopie d'absorption des rayons X et diffraction anormale. Les résultats obtenus sur $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ sont comparés à ceux des échantillons de référence TiN (cubique) et $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ (hexagonal).

IV.2.1. Analyse de la microstructure par DRX

Des analyses en diffraction des rayons X ont été effectuées en configuration ($\omega - 2\theta$) sur la ligne Diffabs (SOLEIL). L'énergie des photons incidents a été fixée à 4900 keV. L'épaisseur des films déposés sur Si (100) est d'environ 2 μm . La figure IV.1.a présente les pics de diffraction des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ sur lesquelles a été enregistrée la diffraction anormale. La position angulaire des pics est différente de celle observée sur les diffractogrammes obtenus à partir d'une source conventionnelle de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), en raison d'une longueur d'onde d'utilisation différente ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$). Dans notre cas, ω est égal à θ . A l'aide de cette analyse, on détermine les paramètres de maille et la taille des cristallites de chaque domaine, qui sont des informations utiles à l'interprétation des données de spectroscopie.

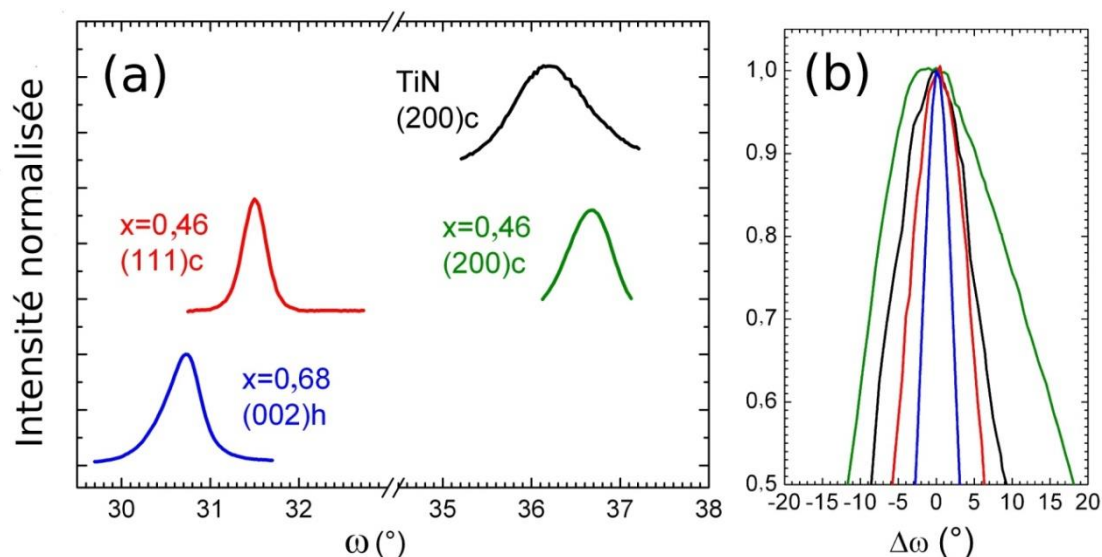


Figure IV.1 : (a) Diffractogramme ($\omega - 2\theta$) et (b) rocking-curve.

Comme en diffraction conventionnelle présentée dans le chapitre III (§ III.3.1.1), on constate que le pic (200)c de $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ est décalé vers les grands angles par rapport à TiN, ce qui se traduit par une diminution du paramètre de maille (tableau IV.1) due à la substitution de Ti par Al de rayon plus petit. De plus, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est deux fois plus petite pour (111)c que pour (200)c. La longueur caractéristique, qui correspond à la taille verticale des cristallites, montre une taille le long de la direction de croissance [111]c de l'ordre de 260 Å, alors que l'orientation (200)c montre une valeur de 140 Å. Les échantillons de référence TiN et $\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$ montrent respectivement une longueur caractéristique de 170 Å et 300 Å. Les tailles de domaines reportées dans le tableau sont légèrement plus élevées que celles présentées dans le chapitre III. L'utilisation du rayonnement synchrotron donne un faisceau incident d'une plus grande brillance, plus intense et collimaté que les sources conventionnelles (anode de Cu). De plus, les échantillons présentés dans le chapitre III ont une épaisseur proche de 3 μm , alors que ceux présentés ici sont déposés à environ 2 μm . Cela explique sans doute les différentes valeurs obtenues entre ces deux chapitres.

Composition	Rocking curve FWHM (°)			Longueur caractéristique(Å)			Paramètre de maille (Å)		
	111c	200c	002h	111c	200c	002h	111c	200c	002h
TiN		18 ± 0,2			170			4,29 ± 0,01	
0,46	13,3 ± 0,2	29 ± 0,3		260	140		4,21 ± 0,01	4,23 ± 0,01	
0,68			5,8 ± 0,1			300			$c_h = 5,08 \pm 0,01$

Tableau IV.1 : Récapitulatif de données obtenues à partir de la diffraction. Les valeurs de TiN et $x = 0,68$ sont issues de la référence [3].

Les largeurs à mi-hauteur des rocking-curves sont présentées en figure IV.1.b, elles permettent d'obtenir des informations sur la taille latérale des domaines diffractant et leur désorientation par rapport à la normale à l'échantillon. Les rocking-curves ont été normalisées en intensité et

positionnées sur une échelle relative, où le pic est centré en 0° . TiN est composé de nano cristallites de faibles tailles verticale et latérale avec $\text{FWHM}_{\text{rocking curve}} = 18 \pm 1^\circ$. Pour $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,46}\text{N}$, les domaines (200)c sont très mal organisés ($\text{FWHM}_{\text{rocking curve}} = 29,0 \pm 1,5^\circ$) et de taille plus petite que TiN. En revanche les domaines (111)c sont mieux organisés ($\text{FWHM}_{\text{rocking curve}} = 13 \pm 1^\circ$) et de taille plus grande que ceux orientés suivant (200)c.

L'orientation (002)h de la composition $x = 0,68$ montre une largeur à mi-hauteur très faible de $5,8 \pm 0,1^\circ$, expliquée par une texture fibrillaire [4] impliquant une faible mosaïcité et des tailles de domaines verticaux importants (300 Å).

IV.2.2. Analyse de la nanostructure par XANES et DANES

Les spectres d'absorption et de diffraction anormale dans la région proche du seuil sont présentés respectivement sur les figures (IV.2.a) et (IV.2.b). La région du seuil K du Titane correspond à la transition d'un électron 1s vers les états à caractère p et d.

XANES

La figure (IV.2.a) montre un pic en dessous du seuil d'absorption, entre 4968 et 4971 eV, qui est appelé pré-seuil. Des informations sur la structure électronique et atomique des films sont obtenues grâce à cette région du pré-seuil. Elle correspond à la transition d'un électron 1s vers les états 3d inoccupés, transition interdite par les règles de sélection dipolaires électriques. Cependant, la liaison Ti-N conduit à un mélange d'états Ti(3d)-N(2p). Dans ces conditions, les transitions électroniques sont partiellement autorisées 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 une symétrie parfaite, a été utilisée largement pour caractériser l'ordre local dans les oxydes. Il y a une similitude frappante entre les régions du pré-seuil K du Ti des oxydes et des nitrures. Farges *et al.* [5] ont étudié un ensemble de composés modèles présentant diverses coordinences (4, 5, 6) de Ti. La différence d'énergie entre la position du pré-seuil et le seuil est pratiquement la même (environ 16 eV) dans les nitrures de (Ti,Al)N que dans les oxydes (environ 18 eV).

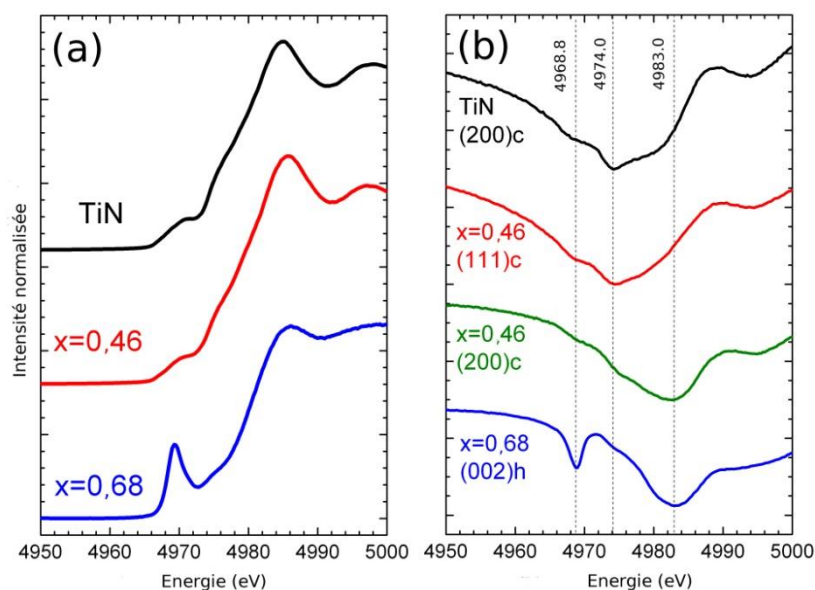


Figure IV.2 : (a) Spectres XANES et (b) Spectres DANES brutes.

Le mélange d'états $Ti(3d)-N(2p)$ est possible lorsque l'atome absorbeur (Ti) se trouve dans un site non centro-symétrique, ce qui autorise partiellement cette transition. Ainsi, lorsque l'atome de Ti est dans un environnement centrosymétrique tel qu'un octaèdre (figure I.1), le pré-seuil est peu intense, inversement lorsqu'il est dans un environnement tétraédrique sans centre de symétrie (figure I.1), le pré-seuil est intense. L'intensité du pré-seuil sera d'autant plus importante que la longueur de liaison entre Ti et N sera réduite [6]. La figure IV.2.a montre l'évolution de l'intensité et de la position du pré-seuil en fonction de la teneur en aluminium dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$. La région du pré-seuil de TiN et $x = 0,46$ s'étend entre 4969 eV et 4971 eV. Le pré-seuil plus fin et intense à 4969,4 eV dans $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ révèle qu'une grande partie des atomes de Ti sont incorporés dans les sites tétraédriques de type AlN [7].

Des modélisations ont été réalisées à partir du programme FEFF9 [8,9] qui utilise un code de calcul *ab initio* des spectres XAFS prenant en compte la diffusion multiple. Les modélisations de la région du pré-seuil XANES ont été réalisées pour une structure cubique et hexagonale à partir d'un cluster d'une centaine d'atomes. Un atome de Ti a été défini comme l'atome absorbeur et localisé au centre du cluster dans un site tétraédrique et octaédrique pour respectivement les structures hcp et cfc. Les pré-seuils XANES modélisés sont représentés en figure IV.3. On observe bien un pré-seuil intense et fin pour un atome de Ti

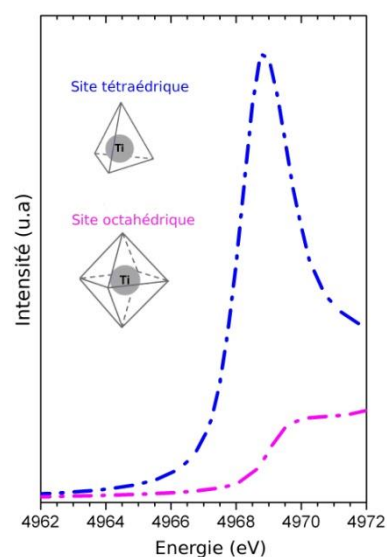


Figure V.3 : Modélisation de la région du pré-seuil K du Ti dans des films riches en Al et en Ti.

intégré dans un site tétraédrique, alors que l'on observe un pré-seuil en forme de plateau lorsque Ti est intégré dans un site octaédrique. Ces observations sont en accord avec les spectres expérimentaux.

DANES

Les spectres DANES de TiN et $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (figure IV.2.b) correspondant à une structure cubique semblent assez similaires aux spectres XANES avec un pré-seuil plat. Cependant, les pré-seuils sont moins marqués dans les spectres DANES que dans les spectres XANES. Un épaulement plus ou moins marqué selon la teneur en Al est observé entre 4974 eV et 4977 eV. Il est attribué aux transitions 1s vers les états np de Rydberg qui sont présentes quelle que soit la coordination des atomes de Ti. En ce qui concerne le spectre DANES du pic (002)h de $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$, il montre dans la région du pré-seuil, un pic bien défini avec un minimum situé à 4969 eV, attribué à la présence de Ti en site tétraédrique. Au-delà de 4973 eV, la forme des spectres DANES obtenus sur les réflexions (111)c et (200)c pour $x = 0,46$ est significativement différente. Le spectre DANES enregistré sur la réflexion 111c pour $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ montre une forme similaire au spectre TiN enregistré sur le pic (200)c. Tous deux montrent un minimum à 4974 eV. En revanche, le spectre DANES du pic (200)c de $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ montre une forme presque similaire au-delà de 4972 eV à celui du pic (002)h de $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$, avec un épaulement à 4974 eV et un minimum à 4983 eV.

IV.2.3. Correction des spectres DANES

La procédure proposée pour corriger l'absorption des spectres DANES est la suivante :

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2 \cdot ABS(E) \cdot LP. \quad \text{Eq.IV.1}$$

Les corrections de Lorentz, de polarisation (LP) varient peu avec l'énergie contrairement à l'absorption. En effet, le phénomène d'absorption à proximité du seuil affecte la forme de l'intensité diffractée $I(Q)$ qui contient l'information f' et f'' et qui varie fortement avec l'énergie. Afin de prendre en compte la contribution de l'absorption dans les spectres, il est nécessaire dans un premier temps de calculer le coefficient d'absorption linéaire $\mu(\text{cm}^{-1})$ de notre matériau. Le coefficient d'absorption linéaire d'un composé peut s'exprimer en fonction de la partie imaginaire des facteurs de diffusion atomique [10, 11].

Dans le cas des films de $Ti_{1-x}Al_xN$:

$$\mu \propto \frac{(1-x) \cdot f''_{Ti} + x \cdot f''_{Al} + f''_N}{(1-x) \cdot M_{Ti} + x \cdot M_{Al} + M_N} \quad \text{Eq.IV.2}$$

M_i : masse atomique de l'atome i.

f''_i : partie anormale du pouvoir diffusant de l'atome i

Pour le calcul de μ , les valeurs des termes f''_{Al} et f''_N des atomes non anomaux ont été calculées à l'aide de la routine DELTAF contenue dans le programme DIFFKK par la méthode de Cromer-Lieberman [12] pour des atomes libres (figure IV.4). En ce qui concerne la partie imaginaire du pouvoir de diffusion du titane f''_{Ti} , elle a été extraite des spectres de fluorescence de l'échantillon étudié. Le coefficient d'absorption contient des oscillations, qui peuvent distordre le signal anomal si cette correction d'absorption est non négligeable.

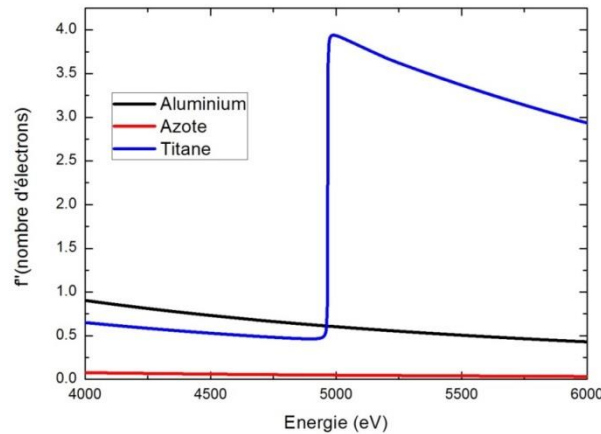


Figure IV.4 : f'' calculés pour Ti, Al et N.

L'expression de la correction d'absorption dépend de la géométrie de diffraction. En géométrie symétrique ($\theta-2\theta$) et pour un échantillon plat, la correction d'absorption s'exprime de la façon suivante :

$$ABS(E) = \frac{1 - e^{\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta}\right)}}{\frac{2\mu}{\sin\theta}} \quad \text{Eq.IV.3}$$

θ : angle d'incidence et d'émergence
 t : épaisseur du film

Dans le cas d'un échantillon infiniment absorbant, la correction d'absorption peut s'exprimer plus simplement :

$$ABS(E) = \frac{1}{\frac{2\mu}{\sin\theta}} \quad \text{Eq.V.4}$$

Dans notre cas, l'absorption d'un faisceau transmis dans TiN est de l'ordre de 20% pour une épaisseur de film de 1,5 μm (figure IV.5), ce qui correspond à l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, on ne peut pas considérer nos échantillons comme infiniment absorbants. On utilise donc l'équation (IV.3) pour calculer la correction d'absorption.

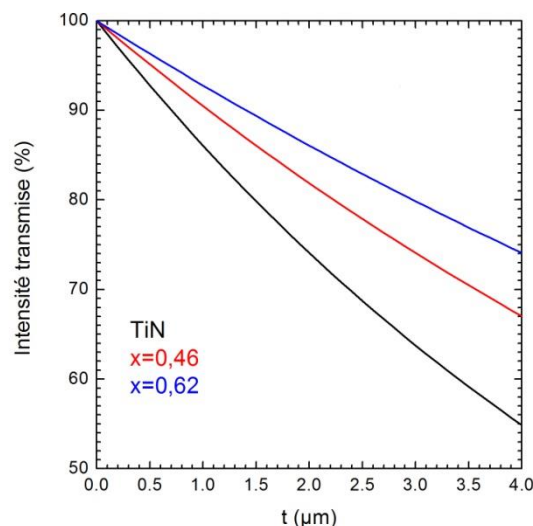


Figure IV.5 : Intensité transmise en fonction de l'épaisseur du film pour une intensité incidente de 100%.

Le calcul du coefficient d'absorption linéaire μ qui intervient dans la correction d'absorption nécessite de connaître la masse volumique de l'échantillon étudié. Dans notre cas, la masse volumique n'est pas connue. Nous l'avons donc déterminé pour différentes compacités, soit 100%, 80% et 60% (tableau IV.2).

	TiN	x=0,46	x=0,68
Compacité 100 %	5,2 g/cm ³	4,6 g/cm ³	3,1 g/cm ³
Compacité 80 %	4,2 g/cm ³	3,7 g/cm ³	2,5 g/cm ³
Compacité 60 %	3,1 g/cm ³	2,8 g/cm ³	1,9 g/cm ³

Tableau IV.2 : Récapitulatif des masses volumiques en g/cm³ obtenues pour différentes compacité

La figure IV.6 ci-dessous représente la correction d'absorption ABS(E) en fonction de la compacité de l'échantillon pour les angles de Bragg de chaque raie. On observe que la concentration en Ti (atome anomal), ainsi que la compacité jouent un rôle important sur l'amplitude de marche d'absorption sur les spectres DANES. Trois repères choisis de façon arbitraire à 4969 eV, 4974 eV et 4973 eV ont été ajoutés sur les spectres pour mieux apprécier l'influence de la correction d'absorption.

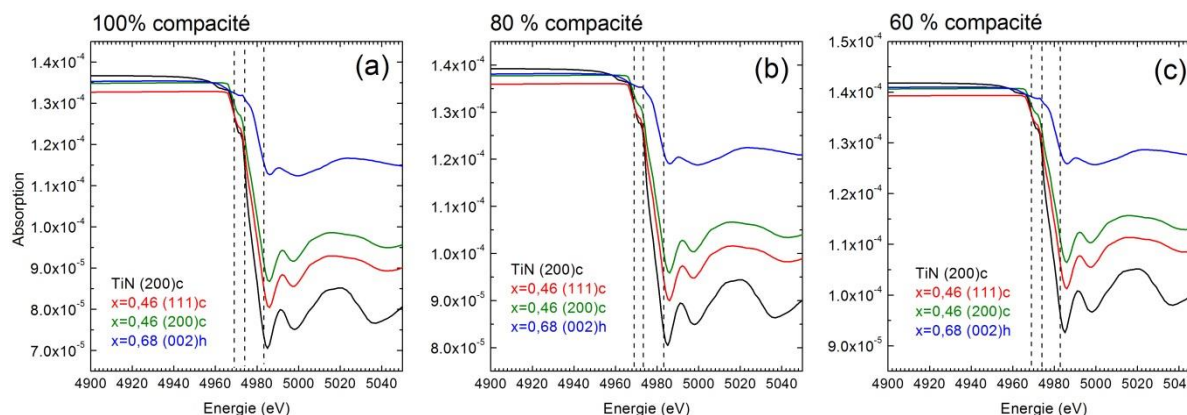


Figure IV.6 : Correction d'absorption en fonction des différentes compacités

La figure IV.7 présente les spectres expérimentaux DANES corrigés de l'absorption. Pour cela, nous avons multiplié ABS^{-1} aux spectres DANES. On observe que le pré-seuil est plus marqué après correction d'absorption mais sa position en énergie est inchangée. On constate que plus la correction d'absorption est importante (compacité élevée), plus l'intensité de la raie blanche est marquée avec un décalage vers les faibles énergies. Concernant la composition $x=0,68$, le pré-seuil est faiblement amplifié et sa position inchangée.

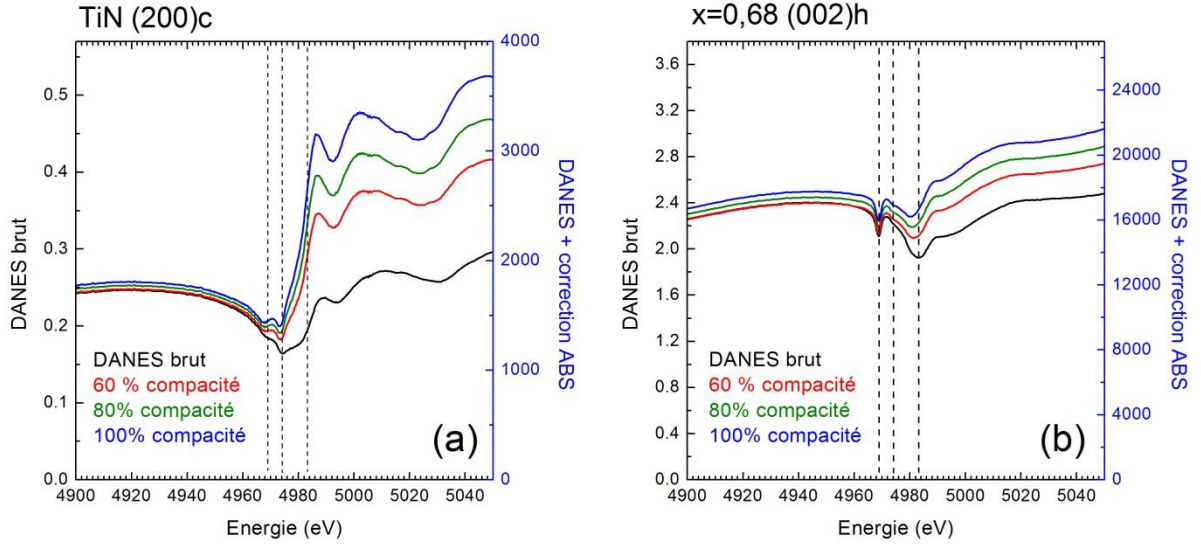


Figure IV.7 : Correction d'absorption sur les spectres DANES (a) TiN et (b) $x=0,68$.

IV.2.4. Décomposition du facteur de structure

Lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celle d'un seuil d'absorption d'un des éléments constituant le film, une partie du faisceau incident est absorbée. Le facteur de diffusion atomique présente alors des anomalies qui sont prises en considération par l'ajout de correction de dispersion anormale au facteur de diffusion initiale $f_0(\vec{Q})$. Les termes f' (correction de dispersion) et f'' (correction d'absorption) sont liés par les relations de Kramers-Kronig, dues au principe de causalité qui impose que tous les processus d'absorption soient accompagnés de processus de dispersion. Le facteur de diffusion atomique complexe qui en découle et qui dépend de la structure cristallographique et de l'énergie des photons incidents peut être développé de façon à séparer les contributions anormales des atomes A. N_A étant le nombre d'atomes anormaux, on obtient alors :

$$\begin{aligned}
 F(\vec{Q}, E) &= F_T(\vec{Q}, E) + F'_A(\vec{Q}, E) + F''_A(\vec{Q}, E) \\
 &= |F_T(\vec{Q}, E)| e^{i\varphi_T(\vec{Q})} + \sum_{j=1}^{N_A} |\alpha_{Aj}(\vec{Q})| e^{i\varphi_T(\vec{Q})} [f'_{Aj}(E) + f''_{Aj}(E)] \quad \text{Eq. IV. 6}
 \end{aligned}$$

$F_T(Q,E)$ contribution non anormale de la structure c.a.d. contribution des atomes de Al et N et contribution non anormale (f_{0Ti}) de Ti
 $F'_A(Q,E)$ contribution anormale réelle c.a.d. contribution des atomes de anormaux (f''_{Ti}) de Ti
 $F''_A(Q,E)$ contribution anormale imaginaire c.a.d. contribution des atomes anormaux (f'_{Ti}) de Ti

Par analogie au traitement de données en absorption, le facteur de diffusion atomique d'un atome j peut être séparé en deux parties : une partie lisse et une partie oscillante qui dans le cas du DANES sont difficilement séparables.

$$f_j(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f'(E) + if''(E) + \Delta f''(E)[\chi'(E) + i\chi''(E)] \quad \text{Eq.IV.7}$$

La partie oscillante résulte d'interférences entre les ondes des photoélectrons sortant de l'atome absorbeur et des ondes diffusées par les atomes voisins. Dans le cas de la zone du pré-seuil, ces phénomènes n'interviennent pas. La méthode usuelle pour traiter les données est d'extraire le signal DANES par l'affinement des valeurs de f' et f'' en utilisant la relation de Kramers-Kronig à partir de l'intensité DANES. Dans notre cas, nous allons comparer les courbes après correction de l'absorption pour une compacité de 80%. Les termes lisses f' (correction de dispersion) et f'' (correction d'absorption) du titane calculés (figure IV.8) à l'aide de la routine DELTAF sont représentés en figure IV.8. La largeur naturelle du niveau K de Ti ($\approx 1,2$ eV) est prise en compte dans le calcul.

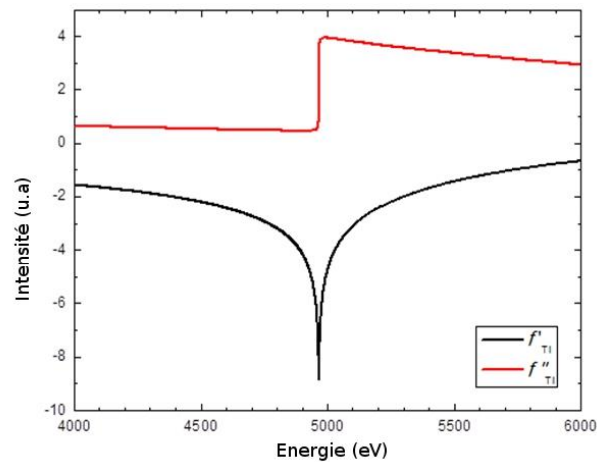


Figure IV.8: f' et f'' du titane.

Pour rendre compte de l'intensité diffractée (Eq.IV.1), nous avons calculé $|F(Q,E)|^2$. Dans le cas du système ternaire (Ti,Al)N, une approximation sur les structures cristallographiques et les positions des atomes résonants (atomes de Titane) est réalisée. En effet, on prend en considération la substitution entre les atomes de Ti et Al suivant la composition par une loi de mélange, ainsi que le type de structure cristallographique (cubique ou hexagonale) pour le calcul du facteur de structure intervenant dans les spectres. Un exemple du calcul de la partie lisse du facteur de structure complexe est présenté à la suite pour une structure cfc d'orientation (200).

Rappel des coordonnées réduites d'une structure cfc type NaCl:

$$N (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2)$$

$$Ti (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2) ; (0, 0, 1/2)$$

Tout d'abord, on calcule le facteur de structure F_{hkl} à l'aide des coordonnées réduites et de l'équation II.12.

$$F_{hkl} = f_N e^{-2\pi j(h.0+k.0+l.0)} + f_N e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+l.0)} + f_N e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+k.0+\frac{l}{2})} + f_N e^{-2\pi j(h.0+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})} \\ + f_{Ti} e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+k.0+l.0)} + f_{Ti} e^{-2\pi j(h.0+\frac{k}{2}+l.0)} + f_{Ti} e^{-2\pi j(h.0+k.0+\frac{l}{2})} + f_{Ti} e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})}$$

$$F_{hkl} = f_N + f_N e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2})} + f_N e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{l}{2})} + f_N e^{-2\pi j(\frac{k}{2}+\frac{l}{2})} + f_{Ti} e^{-2\pi j(\frac{h}{2})} + f_{Ti} e^{-2\pi j(\frac{k}{2})} \\ + f_{Ti} e^{-2\pi j(\frac{l}{2})} + f_N e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})}$$

$$F_{hkl} = f_N \cdot \left(1 + e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{l}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{k}{2}+\frac{l}{2})} \right) \\ + f_{Ti} \cdot e^{-2\pi j(\frac{h}{2})} \cdot \left(1 + e^{-2\pi j(\frac{k}{2}+\frac{l}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{l}{2}-\frac{h}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{k}{2}-\frac{h}{2})} \right)$$

Ensuite, on définit les indices des plans diffractant, soit (200).

$$F_{200} = f_N \cdot \left(1 + e^{-2\pi j(\frac{0}{2}+\frac{0}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{0}{2}+\frac{2}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{0}{2}+\frac{2}{2})} \right) \\ + f_{Ti} \cdot e^{-2\pi j(\frac{0}{2})} \cdot \left(1 + e^{-2\pi j(\frac{0}{2}+\frac{2}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{2}{2}-\frac{0}{2})} + e^{-2\pi j(\frac{0}{2}-\frac{0}{2})} \right)$$

$$F_{200} = f_N \cdot (1 + 1 + 1 + 1) + f_{Ti} \cdot (1 + 1 + 1 + 1)$$

$$F_{200} = 4 \cdot f_N + 4 \cdot f_{Ti} \quad \text{Eq.IV.8}$$

Puis, on réalise une loi de mélange en substituant une partie des atomes de Ti par des atomes de Al.

$$F_{200} = 4f_N + 4 \cdot (xf_{Al} + (1-x)f_{Ti}) \quad \text{Eq.IV.9}$$

Enfin, on calcule le facteur de structure lisse pour (200)c.

Au seuil K de Ti: $F_{Ti\text{lisse}}(\vec{Q}, E) = f_{0Ti}(\vec{Q}) + f'_{Ti}(E) + if''_{Ti}(E)$

Partie réelle: $Re(f_{0Ti}) = f_{0Ti}(\vec{Q}) + f'_{Ti}(E)$

Partie imaginaire: $Im(f_{0Ti}) = f''_{Ti}(E)$

$$F_{200\text{lisse}} = 4f_{0N} + 4(1-x)f_{0Ti}(\vec{Q}) + 4(1-x)f'_{Ti}(E) + 4(1-x)if''_{Ti}(E) + 4xf_{0Al}$$

$$F_{200\text{lisse}} = 4f_{0N} + 4(1-x)(Re(f_{0Ti} + f'_{Ti}), + if''_{Ti}(E)) + 4xf_{0Al}$$

$$Re(F_{200\text{lisse}}) = 4f_{0N} + 4xf_{0Al} + 4(1-x)Re(f_{0Ti} + f'_{Ti})$$

$$Im(F_{200\text{lisse}}) = 4(1-x)if''_{Ti}(E)$$

Le module du facteur de structure lisse s'exprime de la manière suivante:

$$|F_{200} \text{ lisse}| = \sqrt{(4f_{0N} + 4xf_{0Al} + 4(1-x)Re(f_{0Ti} + f'_{Ti}))^2 + (4(1-x)f''_{Ti}(E))^2} \quad \text{Eq.IV.10}$$

Le facteur de structure du composé TiN pour la raie(111) cubique est :

$$F_{111} = 4. f_N - 4. f_{Ti} \quad \text{Eq.IV.11}$$

Le facteur de structure du composé AlN suivant la raie (002) hexagonal est :

$$F_{002} = 2. (f_{Al} + if_N) \quad \text{Eq.IV.12}$$

Après la loi de mélange ont obtient :

Structure cubique

$$F_{111} = 4f_N - 4. (xf_{Al} + (1-x)f_{Ti}) \quad \text{Eq.IV.13}$$

Structure hexagonale

$$F_{002} = 2. ((xf_{Al} + (1-x)f_{Ti}) + if_N) \quad \text{Eq.IV.14}$$

Comme on peut le voir ci-dessous (figure IV.9), l'intensité est fortement dépendante du pouvoir diffractant des plans cristallographiques. En effet, pour un volume diffractant identique, les plans (200)c ont un pouvoir diffractant plus important que ceux associés aux plans (111)c ou (002)h. On observe que la raie cubique (111) et (200) sont très sensibles à f' (avec une sensibilité légère de f'' pour la raie (111)c). En ce qui concerne la raie hexagonale (002)h, il y a à la fois une contribution de f'' et de f' .

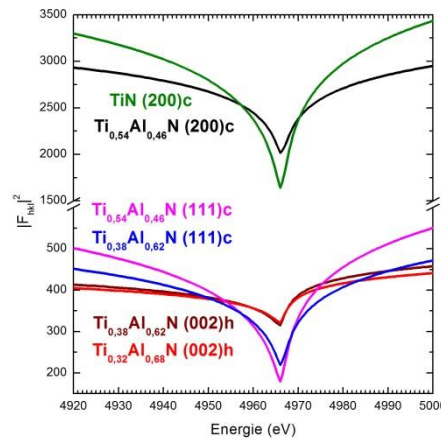


Figure IV.9: Facteur de structure lisse de différentes raies de diffraction (hkl) en fonction de la composition.

IV.2.5. Comparaison entre les spectres DANES et XANES

La figure (IV.10) représente pour chaque composition et orientation cristallographique, les spectres DANES bruts et corrigés avec le spectre XANES normalisé. La région du pré-seuil des spectres DANES (TiN et $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$) pour les réflexions cubiques s'étend de 4965 à 4972 eV. Elle semble plus marquée

pour les spectres DANES que les spectres XANES. La forme du pré-seuil DANES pour les réflexions (200)c et (111)c est typique de l'environnement octaédrique du titane. Le spectre DANES de $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ enregistré sur la réflexion (002)h peut être considéré comme une référence de l'environnement de Ti en site tétraédrique, en raison d'un pic de pré-seuil intense et fin. En revanche, le pré-seuil est plus asymétrique dans le spectre XANES, en raison de la contribution de certains atomes de Ti se trouvant en environnement cubique [3].

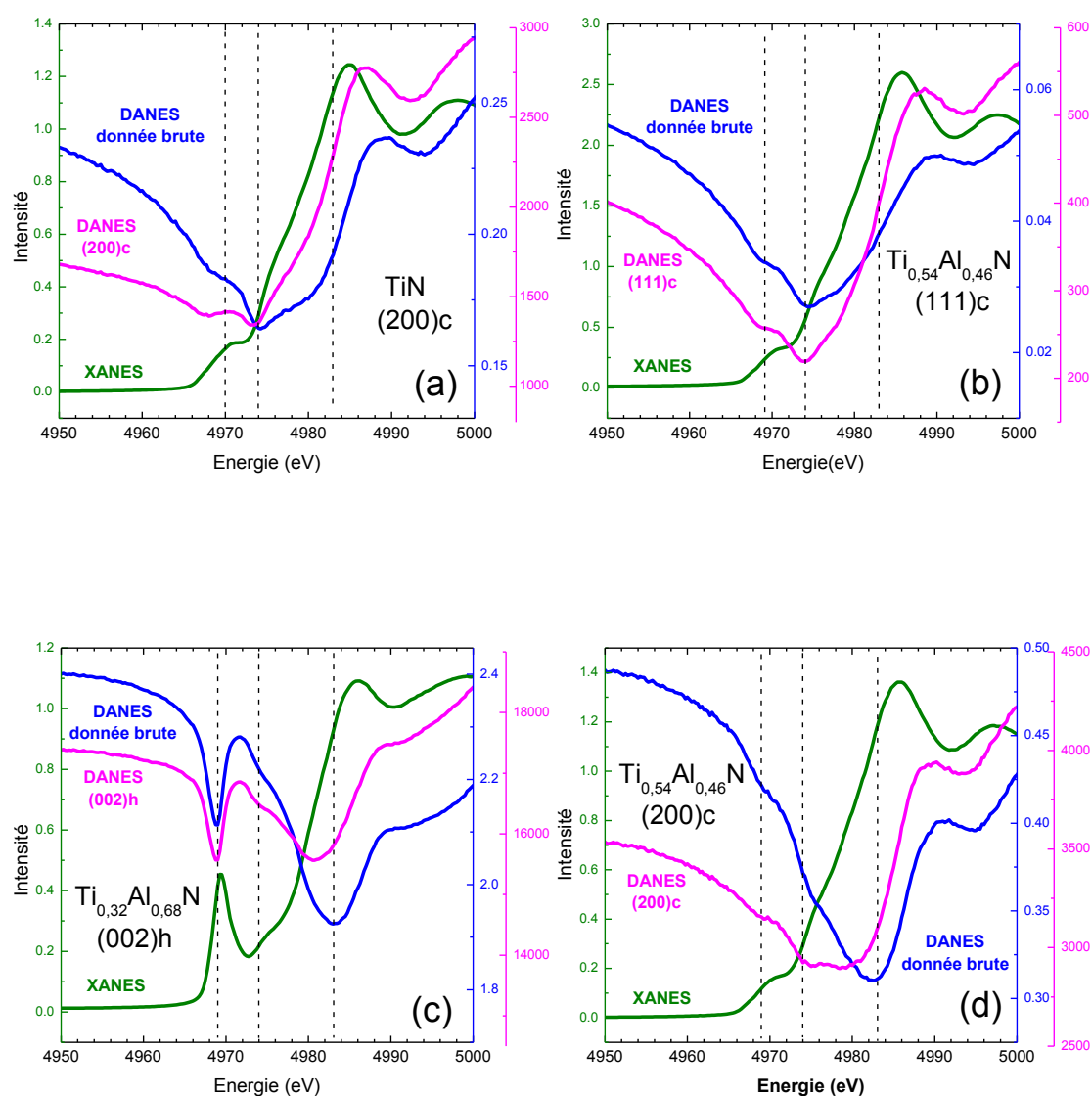


Figure IV.10: Spectres XANES et DANES bruts et corrigés.

Au-delà de la région du pré-seuil, les spectres DANES corrigés mettent en évidence une contribution autour de 4974 eV (qui a été renforcée sur $x=0,46$ (200)c), que l'on observe aussi sur les spectres XANES. Il est attribué aux transitions 1s vers des états np de Rydberg. TiN (200)c et $x=0,46$ (111)c

montrent toujours les mêmes similitude jusqu'à 4983 eV, même après correction d'absorption. Au-delà de 4985 eV, les oscillations des spectres DANES [13, 14] sont légèrement décalées par rapport aux spectres XANES du fait des contributions relatives des termes f'_{Ti} et f''_{Ti} . L'interprétation complète de ces spectres demande l'extraction des termes f' et f'' des données de diffraction dans le cas cubique et dans le cas hexagonal.

IV.2.6. Discussion sur le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$

Les spectres DANES corrigés de l'absorption sont présentés sur la Figure IV.10. La région du pré-seuil, qui s'étend entre 4969 et 4971 eV pour TiN et $x=0,46$, a la forme d'un plateau attribué à un environnement cubique. Le pré-seuil de $x=0,68$ (002)h présente un pic intense à 4969,4 eV, caractéristique de l'environnement purement tétraédrique des atomes de Ti dans le réseau hexagonal. Les spectres DANES de TiN (200)c et $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (111)c montrent des similitudes. En effet, ils présentent un minimum très marqué à 4974 eV. En revanche, le spectre DANES du pic (200)c de $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ ressemble à celui du pic (002)h de $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$, avec un minimum à 4980 eV et un épaulement à 4974 eV. La procédure de correction d'absorption nous a permis de comparer ces spectres et de mettre en évidence les différences/similitudes et à extraire le pré-seuil.

Une précédente étude réalisée sur les oxydes de $PbTiO_3$ et $SrTiO_3$ peut nous permettre de mieux comprendre la forme du pré-seuil K du Ti suivant l'environnement dans lequel se trouve le titane. Woicik et al. [17] ont observé sur les spectres XANES la présence d'un pic plus intense à 4974 eV pour $SrTiO_3$ (structure cubique) que pour $PbTiO_3$ (structure tétragonale). La réduction d'intensité de ce pic à 4974 eV qui correspond à la transition 1s-4p pourrait s'expliquer par une levée de dégénérescence occasionnée par une perte de symétrie. Ainsi, la plus forte intensité attribuée à la transition 1s-4p (4974 eV) observée sur les spectres DANES de TiN (comparée à $x = 0,68$) et $x = 0,46$ (111)c (comparée à $x = 0,46$ (200)c) pourrait s'expliquer par un meilleur ordre à courte distance avec la présence d'octaèdre Ti-N₆ régulier. La microstructure des films de TiN étudiée par microscopie électronique en transmission [16], fait apparaître une structure colonnaire où les colonnes sont constituées de nanocristallites cubiques croissant suivant la direction <100> entourées par des joints de grain. La diffraction des rayons X a montré une longueur caractéristique verticale faible avec une mosaïcité importante. Les nano-grains de TiN sont fortement désorientés les uns par rapport aux autres dans les colonnes, mais l'ordre local autour des atomes de Ti situés dans chaque cristallite est élevé.

De plus, des similitudes ont aussi été observées entre les spectres DANES de $x=0,46$ (200)c et $x=0,62$ (111)c (figure IV.17). On peut penser que les différences observées pour les pics (200)c et (111)c de $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ proviennent d'une plus grande quantité d'Al incorporée dans les domaines (200)c qui induirait des distorsions autour des atomes de Ti.

De précédents travaux sur des films (Ti,Al)N ont déjà fait état de phénomènes d'enrichissement durant la croissance compétitive des domaines. Beckers *et al.* [15] ont étudié par DRX, l'évolution des domaines (111)_c et (200)_c en cours de croissance de films Ti_{1-x}Al_xN déposés par co-pulvérisation magnétron en atmosphère réactive. Ces résultats ont mis en évidence l'accroissement des domaines (111)_c au détriment des domaines (200)_c avec l'augmentation de la concentration en Al pour des compositions proches de $x = 0,5$. Dans le même temps, ils ont aussi observé la diminution du paramètres de maille (111)_c et l'augmentation de celui du (200)_c. Ils ont proposé un mécanisme d'enrichissement des domaines (111)_c en Al pour expliquer l'évolution de la texture et des paramètres de maille. Si l'on confronte les résultats obtenus sur $x = 0,46$ à ceux de Beckers *et al.* [15] pour une composition similaire, $x = 0,48$, on constate les mêmes tendances, soit un paramètre de maille (111)_c plus faible que (200)_c et une taille des cristallites (111)_c pratiquement 2 à 3 fois plus grande que (200)_c. Beckers *et al.* [15] ont conclu que les variations des paramètres de maille tendent à indiquer une plus grande substitution de Ti par Al dans les domaines (111)_c. Il faut rester prudent sur l'interprétation de ces auteurs, qui fondent leur raisonnement sur l'évolution du paramètre de maille. Cette évolution ne dépend pas seulement de la substitution des atomes, mais aussi d'autres phénomènes comme les défauts de croissance (création de lacune, insertion d'atome en sites interstitiels,...). L'apport de la diffraction anormale avec l'extraction des termes f' et f'' contenus dans l'intensité DANES permettrait de valider l'hypothèse portant sur la présence de fortes distorsions à l'ordre local dans les domaines (200)_c pouvant être occasionnées par l'incorporation d'atomes d'Al.

IV.3. Film $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$

Nous allons maintenant nous intéresser à la composition $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ pour mieux comprendre la micro- et nanostructure au voisinage de la transition structurale. Des analyses en diffraction des rayons X ($\theta - \theta$) et rocking-curve sont réalisées pour déterminer l'évolution de la microstructure des films en fonction de leur épaisseur. L'orientation préférentielle du film change au cours de la croissance, en raison du mécanisme de croissance compétitive. Ensuite, des analyses en microscopie électronique en transmission sont menées pour obtenir des informations sur la morphologie des grains et leur orientation cristallographique. Enfin, les spectres en spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) et diffraction anormale (DANES) sont présentés

IV.3.1. Evolution des directions de croissance en fonction de l'épaisseur du film

Les diffractogrammes (figure IV.11) issus de l'analyse DRX avec une source conventionnelle en configuration ($\theta - \theta$) (§ II.5.1.3) montrent les directions de croissance en fonction de l'épaisseur du film. On constate qu'à faible épaisseur ($\text{ép} \leq 1,4 \mu\text{m}$) les directions de croissance correspondent uniquement à un réseau cubique. Alors qu'à forte épaisseur ($\text{ép} \geq 3\mu\text{m}$), l'apparition de directions de croissance hexagonale est observée.

Pour les épaisseurs 1,0 et 1,4 μm , nous observons les directions de croissance $[111]_c$, $[200]_c$ et $[220]_c$. Le pic de diffraction $(220)_c$ montre une intensité 3 à 4 fois plus faible que $(111)_c$ et $(200)_c$. De plus, on note la diminution de l'intensité du pic $(200)_c$ par rapport à $(111)_c$ entre les épaisseurs 1,4 et 3 μm .

Pour une épaisseur de 3 μm , on constate l'apparition de directions de croissance hexagonale $[100]_h$, $[110]_h$ et $[002]_h$. Elles coexistent avec les directions cubiques précédemment observées. Le pic $(111)_c$ montre une intensité 3 fois plus élevée que les autres directions du réseau cubique. En ce qui concerne la structure hexagonale, le pic $(002)_h$ montre une intensité importante comparée aux pics $(110)_h$ et $(100)_h$, qui sont pratiquement noyés dans le bruit de fond.

Pour une épaisseur de 3,7 μm , la coexistence des deux structures est toujours observée. Cependant, on remarque que les directions hcp $[110]_h$ et $[002]_h$ ont gagné en intensité entre 3,0 et 3,7 μm . De plus, on note que l'intensité du pic $(220)_c$ tend à augmenter entre 3 et 3,7 μm , alors que l'intensité des pics $(111)_c$ et $(200)_c$ tend à diminuer.

En conclusion, l'augmentation de l'épaisseur du film engendre la diminution de l'intensité des pics correspondant au réseau cubique et l'apparition de pics du réseau hexagonal. Pour une épaisseur

comprise entre 3 et 3,7 μm , la croissance hexagonale est favorisée au détriment de la structure cubique, même si cette dernière continue à croître suivant la direction [220]c.

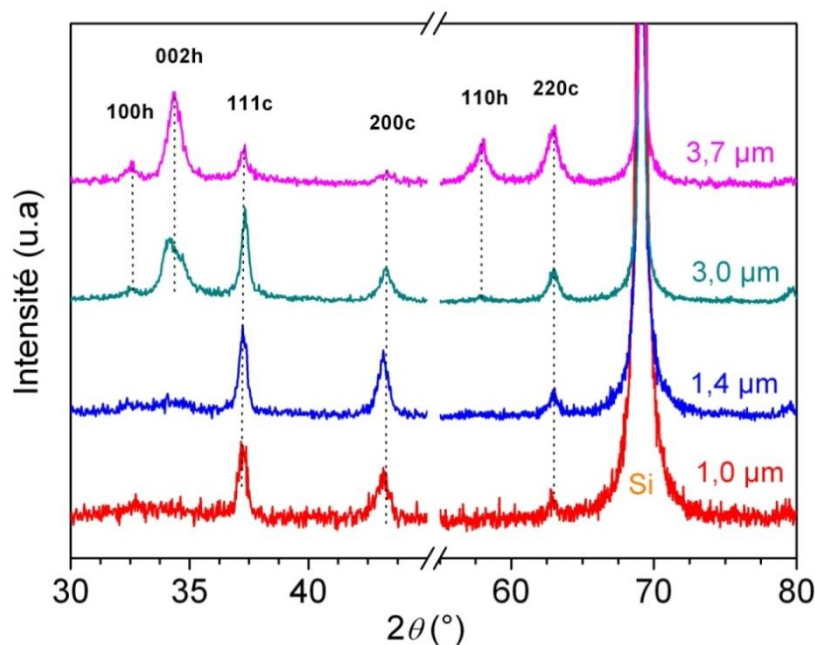


Figure IV.11: Diffractogramme ($\theta - 2\theta$) des films $\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,62}\text{N}$ en fonction de leur épaisseur.

La figure IV.12 présente le pic de diffraction (002)h du film d'épaisseur 3 μm . L'enregistrement a été réalisé sur synchrotron en configuration ($\omega - 2\theta$) à une longueur d'onde de $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ avec ω égal à θ . Le pic est dédoublé indiquant l'existence de deux réseaux. Une déconvolution du pic expérimental a été réalisée à l'aide du logiciel Origin en utilisant une fonction de Gauss pour dissocier les deux contributions. Après calcul des paramètres de maille et vérification des positions angulaires avec les fiches de référence ICDD, les deux contributions sont attribuées à une phase hexagonale croissant suivant la direction [002]h. La contribution 1 montre un paramètre de maille $c_h = 5,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ avec une longueur caractéristique de l'ordre de 150 \AA . Tandis que la contribution 2 donne un paramètre de maille $c_h = 5,08 \pm 0,04 \text{ \AA}$ avec une longueur caractéristique de l'ordre de 130 \AA . Ainsi, deux types de domaines (002)h renfermant des états de contrainte différents coexistent.

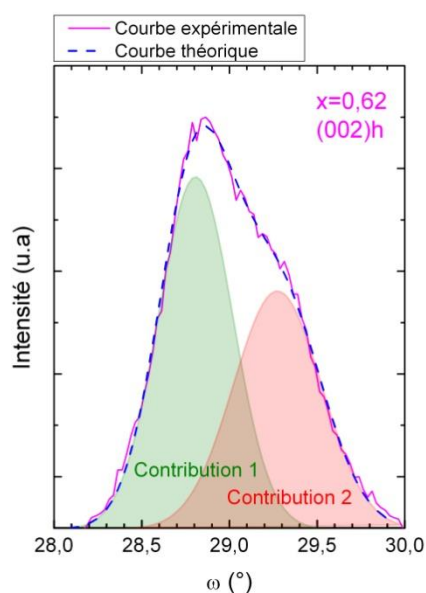


Figure IV.12 : Pic (002)h de $\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,62}\text{N}$ à une épaisseur de 3 μm .

IV.3.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur du film

La figure IV.13 présente les paramètres de maille calculés (Eq. II.16) à partir des positions angulaires des pics (111)_c, (200)_c et (220)_c de la figure IV.11 en fonction de l'épaisseur du film. Le paramètre de maille peut apporter des informations sur l'évolution de l'état de contrainte dans le film en fonction de l'épaisseur. L'incertitude des paramètres de maille est comprise entre 0,01 et 0,03 Å.

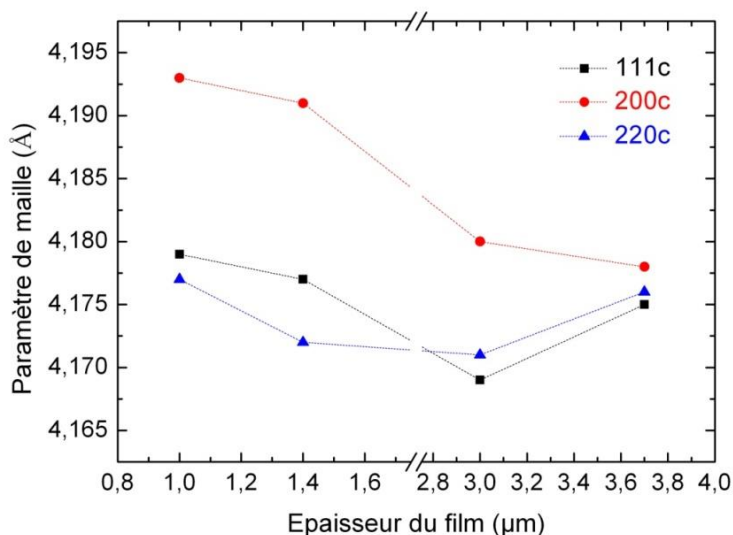


Figure IV.13 : Paramètres de maille en fonction de l'épaisseur des films $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$.

Les paramètres de maille calculés pour (200)_c montrent des valeurs nettement supérieures à celles obtenues pour (111)_c et (220)_c, ce qui indique un état de contrainte en compression plus important. Pour une épaisseur de 3,7 µm, les valeurs des paramètres de maille sont sensiblement identiques pour les trois orientations.

Les domaines qui croissent suivant la direction [200]_c ont un paramètre de maille qui diminue avec l'épaisseur du film. Tandis que les domaines (111)_c et (220)_c affichent une valeur minimale, proche de 4,17 Å pour une épaisseur de film de 3 µm. Ces valeurs tendent vers des paramètres de maille libre de contrainte. En effet, la loi de Vegard donne un paramètre de maille de 4,12 Å pour un film $x = 0,62$ non contraint.

IV.3.3. Evolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur du film

Les tailles verticales des cristallites calculées (Eq. II.17) à partir de la figure IV.11 sont présentées en figure IV.14. La taille des cristallites pour les domaines (111)_c et (220)_c reste constante entre 1 et 3 µm avec une valeur respectivement proche de 180 Å et 110 Å. Entre 3 et 3,7 µm, une forte diminution des longueurs caractéristique des domaines cubiques est observée pour atteindre une

valeur de 120 Å pour (111)c et 80 Å pour (220)c. En parallèle, on a un accroissement de la taille des domaines de (002)h. En ce qui concerne la taille des cristallites (200)c, elle varie peu en fonction de l'épaisseur avec une valeur moyenne de l'ordre de 130 Å.

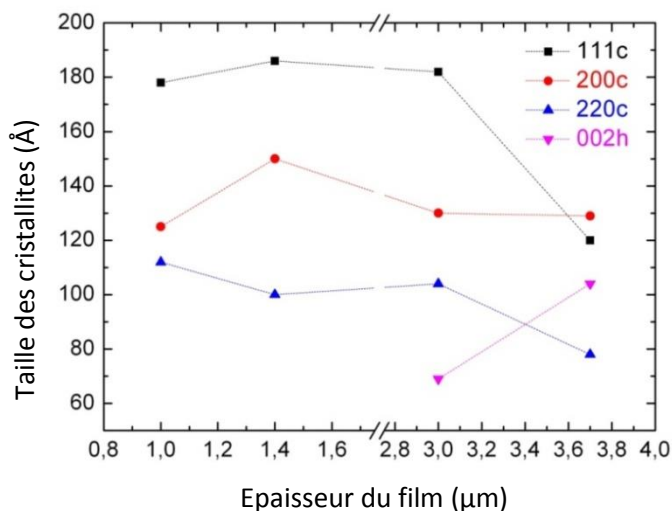


Figure IV.14 : Longueur caractéristique en fonction de l'épaisseur du film.

IV.3.4. Rocking-curve

La figure IV.15 représente la largeur à mi-hauteur des rocking-curves obtenues sur les réflexions (111)c et (002)h des compositions $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$, $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ (à 2 μm d'épaisseur) et $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ (à 3 μm d'épaisseur). L'orientation (111)c montre une valeur légèrement plus élevée pour $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ comparée à $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ avec respectivement $17 \pm 1^\circ$ et $13 \pm 1^\circ$. En ce qui concerne l'orientation (002)h, là aussi la largeur à mi-hauteur est plus importante pour $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ avec $13 \pm 1^\circ$ comparée à $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ avec $5,8 \pm 0,1^\circ$.

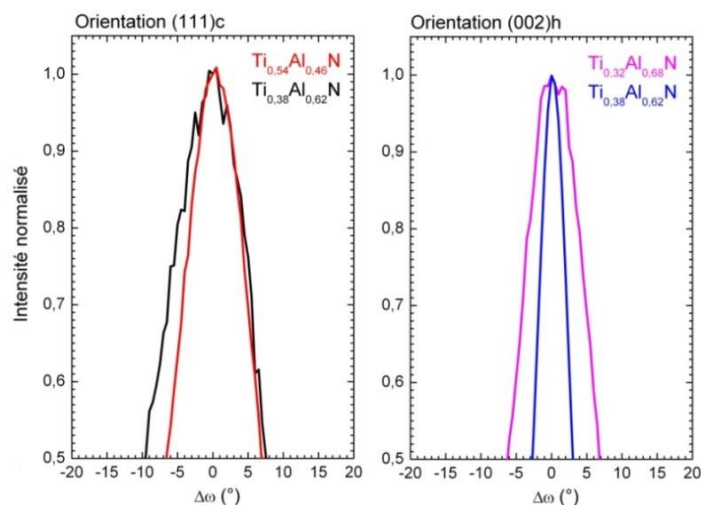


Figure IV.15: Rocking-curves des compositions $x = 0,46$; $x = 0,62$ et $x = 0,68$ pour les orientations (111)c et (002)h.

IV.3.5. Analyse par microscopie électronique en transmission.

Une analyse en microscopie électronique en transmission a été réalisée sur le film $\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,62}\text{N}$ déposé à une épaisseur de 3,7 μm sur substrat Si (100). L'amincissement de l'échantillon en section transverse a été réalisé par « Focused ion beam » à l'université d'Aix-Marseille. L'image en champ clair de la lame mince (figure IV.16) montre bien une structure colonnaire. Sur cette image a été réalisé un diffractogramme SAED dans différentes zones illustrées par des lettres, (a) étant la zone proche du substrat donc en début de croissance et (e) proche de la surface du film. Un diaphragme de sélection d'aire de 160 nm de diamètre a été utilisé pour réaliser les diffractogrammes. Les interfaces sont annotées par Si pour le substrat de silicium et par Pt pour la couche de platine déposée avant amincissement. La direction de croissance est indiquée par une ligne rouge sur les diffractogrammes. Le diffractogramme (IV.16.a) montre une couche polycristalline typique du début de croissance avec des domaines (111)_c, (200)_c et (220)_c. La direction [111]_c est préférentielle marquée par des taches plus intenses. De plus, des taches de faible intensité suivant l'axe de croissance peuvent être indexées à des domaines (002)_h. Ainsi, la phase hexagonale existerait dès les premiers stades de croissance, mais ne serait pas en quantité suffisante pour être détectée en diffraction des rayons X. Le diffractogramme (IV.16.b) montre les mêmes domaines cubiques, à savoir (111)_c, (200)_c et (220)_c et la présence de domaines hexagonaux avec des taches de diffraction indexées à (100)_h, (110)_h et (002)_h. Deux orientations préférentielles suivant les directions [002]_h et [111]_c semblent se dessiner. Néanmoins, la présence d'anneaux montre que le caractère polycristallin reste encore très marqué. Le diffractogramme (IV.16.c) révèle que le film commence à se texturer avec la disparition des anneaux de diffraction et la présence de taches intenses. Toutefois, ces taches de diffraction restent relativement larges indiquant une mosaïcité importante. Les directions de croissance sont [111]_c pour la structure cubique et [002]_h pour la structure hexagonale. Le calcul des angles entre les plans des différents réseaux indique la rotation des domaines autour de l'axe de croissance, soit [111]_c et [002]_h pour respectivement la structure cfc et hcp (Annexe 1). Le diffractogramme (IV.16.d) révèle un changement d'orientation préférentielle au 2/3 de la couche. Les directions de croissance qui étaient initialement [002]_h et [111]_c deviennent respectivement [110]_h pour la structure hexagonale et [220]_c pour la structure cubique. Cependant, la texture n'est pas encore bien marquée, en raison de la présence d'anneaux et de taches faiblement intenses. Le diffractogramme (IV.16.e) montre des taches intenses synonymes d'une texture bien marquée suivant les directions [220]_c et [110]_h en haut de couche. Les analyses DRX révèlent bien une augmentation de l'intensité des pics de diffraction (110)_h et (220)_c entre 3 et 3,7 μm . Cependant, le pic (002)_h en DRX augmente aussi entre 3 et 3,7 μm , alors que la diffraction des électrons n'indique plus de domaines croissant suivant la direction [002]_h en haut de couche. La

diffraction des rayons X sonde l'ensemble des domaines contenus dans l'épaisseur du film, alors que la diffraction des électrons réalisée en vue transverse ne prend en compte qu'une partie des domaines à une épaisseur donnée du film. De plus, chaque échantillon analysé en DRX est différent, ce qui peut conduire à de légères différences de texturation des domaines (intensité de pic) d'un film à l'autre. Les résultats montrent bien la même évolution de texture avec le même ordre d'apparition au cours de la croissance du film. Seule l'épaisseur à laquelle va apparaître une texture donnée diffère légèrement d'un échantillon à l'autre.

En résumé, on observe en début de croissance un film très mal texturé (polycristallin) avec des domaines majoritairement cubiques et quelques traces de domaines hexagonaux. A plus forte épaisseur, une forte texturation du film suivant les directions $[111]_c$ et $[002]_h$ s'observe avec l'existence de taches de diffraction $(111)_c$ et $(002)_h$ confondues. En haut de couche, on remarque un changement d'orientation préférentielle, où les directions de croissance qui étaient initialement $[002]_h$ et $[111]_c$ deviennent respectivement $[110]_h$ et $[220]_c$.

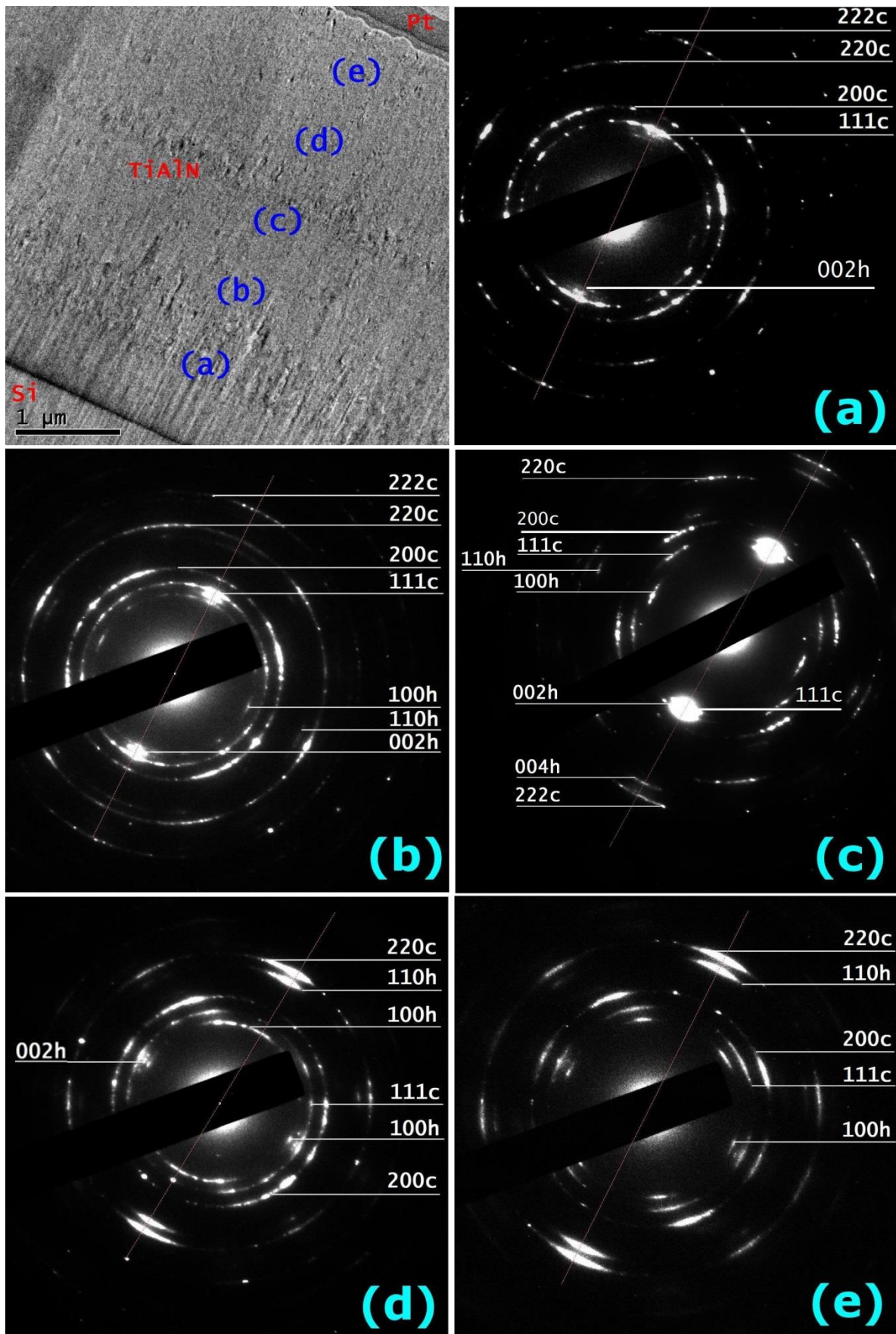


Figure IV.16: Images MET en champ clair (vue transverse) de $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ à $3,7 \mu m$ d'épaisseur accompagnées des figures de diffraction.

IV.3.6. Analyse de la nanostructure par DANES et XANES

La nanostructure des différentes régions (amorphes et cristallisées) de la composition $x = 0,62$ à une épaisseur de $3 \mu\text{m}$ a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X et diffraction anormale. Les figures (IV.17.a) et (IV.17.b) représentent les spectres XANES et DANES au seuil K du Ti réalisés respectivement sur les pics (002)_h et (111)_c. Ces figures représentent les spectres DANES bruts (en bleu) et corrigés (en rose) avec le spectre XANES normalisé (en vert). Le spectre XANES montre un pré-seuil comportant un maximum peu intense situé au environ de 4970 eV, dû à la présence d'atomes de Ti en sites tétraédrique et octaédrique. En effet, la forme est différente de celle observée sur les spectres XANES de TiN et $x = 0,46$. Le spectre DANES (figure IV .17.b) de la réflexion (111)_c montre un pré-seuil plat situé entre 4968 et 4971 eV correspondant à une structure cubique. Le spectre DANES (111)_c de $x = 0,62$ montre une forme très proche de celle observée sur la réflexion (200)_c de $x = 0,46$ (figure. IV.7.d). En ce qui concerne le spectre DANES de la réflexion (002)_h (figure IV.17.a), il montre un pré-seuil dédoublé composé de deux pics séparés d'environ 2 eV, avec des positions avoisinant 4968 eV et 4970 eV. Elle est attribuée au fractionnement du champ cristallin (levée de dégénérescence DAN des orbitales 3d en e et t_2) [17]. En effet, le champ cristallin tétraédrique dédouble les orbitales d en deux ensembles, dont l'un est doublement dégénéré e et l'autre triplement dégénéré t_2 .

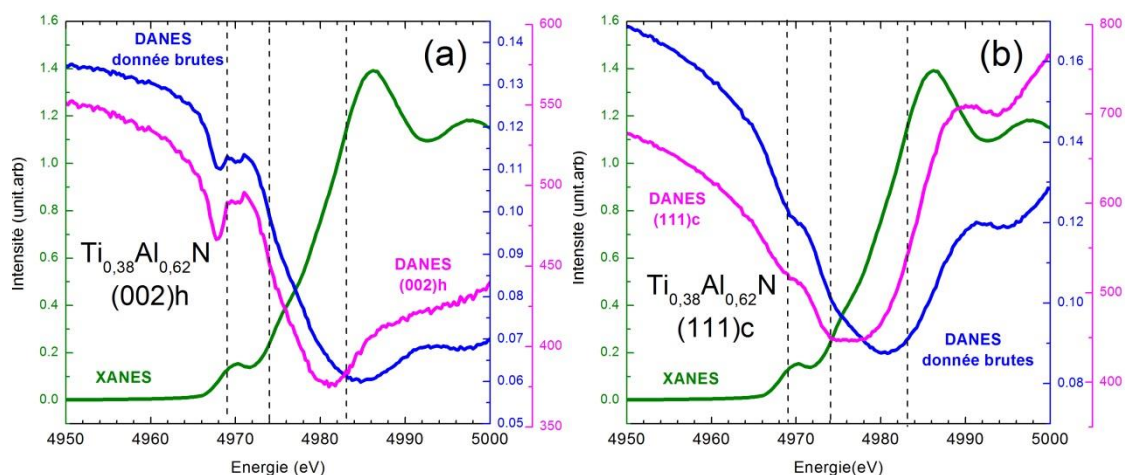


Figure IV.17: Spectres DANES et XANES de la composition $x = 0,62$ à $3 \mu\text{m}$ sur le pic de diffraction (a) 002_h et (b) 111_c.

IV.3.7. Discussion sur le film $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$

Les analyses DRX réalisées sur la composition $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ pour différentes épaisseurs de film montrent un changement de structure cristallographique au cours de la croissance. Aux faibles épaisseurs, les directions de croissance sont uniquement cubiques ($ep < 1,4 \mu m$). Alors qu'aux fortes épaisseurs ($ep > 3 \mu m$), la phase hexagonale apparaît et se développe au détriment de la structure cubique. L'apparition de la structure hexagonale à $3 \mu m$ s'accompagne d'une diminution des longueurs de cohérence des domaines (111)c. Généralement, la texture fibrillaire [4] qui s'observe pour l'orientation (002)h est associée à une faible mosaïcité. Pour $x = 0,62$, la largeur à mi-hauteur du rocking-curve des domaines (002)h est assez élevée, sensiblement identique à celle des domaines (111)c mais inférieure à celle des domaines (200)c (FWHM pratiquement deux fois plus important).

La diffraction des électrons a mis en évidence une relation d'orientation entre les domaines (111)c et (002)h avec des taches de diffraction confondues et très intenses le long de la direction de croissance. Cette relation d'orientation pourrait s'expliquer par les mêmes éléments de symétrie du réseau cubique et hexagonal suivant respectivement les directions [111]c et [002]h (figure IV.18). En effet, il n'est pas rare d'observer dans la bibliographie des relations d'épitaxie entre l'orientation cubique (111)c et l'orientation hexagonale (002)h [18].

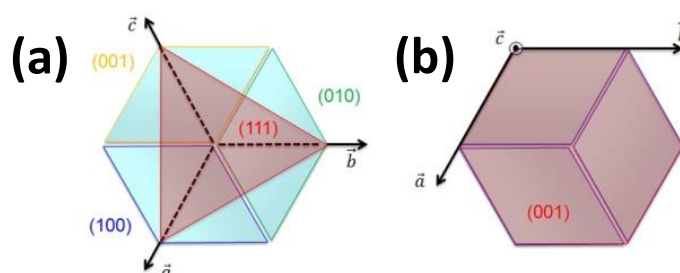


Figure IV.18: Schéma des structures (a) cfc et (b) hcp, représentées suivant leur axe de croissance, respectivement [111]c et [002]h.

Le spectre DANES réalisé sur le pic de diffraction (002)h pour un film de $3 \mu m$ d'épaisseur montre un dédoublement du pré-seuil qui peut être attribué à une levée de dégénérescence des orbitales 3d en e et t_2 . Cette levée de dégénérescence pourrait s'expliquer par d'importante déformation des sites. Même si la diffraction des rayons X ne donne pas une information à la même échelle que la spectroscopie, le dédoublement du pic de diffraction (002)h de $x = 0,62$ ($ep = 3 \mu m$) indique la présence de deux réseaux hexagonaux de paramètre de maille différent qui semble étayer l'existence de forte déformation du réseau.

Les résultats obtenus sur la composition $x = 0,62$ montrent que ce sont les domaines (111)c qui favorisent la croissance de la structure hexagonale. Une explication pourrait être apportée à partir des travaux de Shetty et al. [19]. Ils ont étudié par DRX la croissance compétitive des domaines

(111)c et (200)c en fonction de l'épaisseur des films ($x \approx 0,50$). Ils ont mis en évidence qu'à faible épaisseur, les domaines (200)c sont favorisés, alors qu'à forte épaisseur, les domaines (111)c sont favorisés au détriment des domaines (200)c. Ils ont observé que le changement de texture ne se fait pas seulement par recouvrement des domaines (200)c par des domaines (111)c, mais aussi par le basculement des domaines (200)c vers une orientation (111)c. On peut supposer que les domaines (111)c deviendront dominants par rapport à ceux de (200)c avec l'augmentation de la teneur en Al ou/et l'augmentation de l'épaisseur des films (Ti,Al)N.

Concernant les paramètres de maille (111)c et (220)c, une valeur minimale (Fig. IV. 13) se rapprochant de la valeur obtenue pour des mailles libres de contrainte est mesurée lorsque la structure hcp apparaît. Pac et *al.* [20], qui ont étudié l'évolution des contraintes internes en fonction de la concentration en Al dans $Ti_{1-x}Al_xN$, ont montré que la contrainte interne est minimale pour $x = 0,6$, composition correspondant à l'apparition de la phase hexagonale.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les films $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ et $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$, dont les compositions se trouvent au voisinage de la zone de la transition structurale ont été étudiées sur grand instrument par spectroscopie d'absorption et diffraction anormale des rayons X.

Les spectres DANES corrigés de l'absorption montrent dans la région du pré-seuil, qui s'étend entre 4969 et 4971 eV pour TiN et $x=0,46$, la forme d'un plateau attribué à un environnement cubique. Le pré-seuil de $x=0,68$ (002)h présente quant à lui un pic intense à 4969,4 eV, caractéristique de l'environnement purement tétraédrique des atomes de Ti dans le réseau hexagonal. Les spectres DANES de TiN (200)c et $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (111)c montrent des similitudes. En effet, ils présentent un minimum très marqué à 4974 eV. En revanche, les spectres DANES du pic (200)c de $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ et (111)c de $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ ressemblent à celui du pic (002)h de $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$, avec un minimum à 4980 eV et un épaulement à 4974 eV. Ces résultats pourraient mettre en évidence de plus fortes distorsions du réseau dans les domaines (200)c que dans les domaines (111)c. Ces distorsions seraient occasionnées par un enrichissement en Al des domaines (200)c par rapport aux domaines (111)c dans le film $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$. L'extraction des termes f' et f'' contenues dans l'intensité DANES est nécessaire pour faire une interprétation complète de ces spectres.

Les analyses DRX réalisées sur la composition $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ pour différentes épaisseurs de film ont montré un changement de structure cristallographique au cours de la croissance. Aux faibles épaisseurs, les directions de croissance sont uniquement cubiques, alors qu'aux fortes épaisseurs la phase hexagonale apparaît. L'analyse MET réalisée sur le film $x = 0,62$ de forte épaisseur semble

indiquer une «relation d'orientation» entre les domaines (111)_c et (002)_h. C'est la croissance de domaines (111)_c qui favoriserait l'apparition de la structure hexagonale orientée suivant la direction de croissance [002]_h.

Références bibliographiques

- [1] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 2358.
- [2] U. Wahlström, L. Hultamn, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, *Thin Solid Films*, **235** (1993) 62-70.
- [3] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, C. Rousselot, D. Thiaudière, *Thin Solid Films*, **526** (2012) 269-273.
- [4] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, O. Ersen, J. Werckmann, G. Arnold, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf.Coat. Technol.*, **204** (2010) 2042–2045.
- [5] F. Farges, G.E. Brown and J.J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 1809.
- [6] N. Jiang, D. Su, J.C.H. Spence, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 214117.
- [7] 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.
- [8] J.J. Rehr, J.J. Kas, M.P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, F. Vila, *C.R.Physique*, **10** (2009) 548.
- [9] K. Jorissen, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 245124.
- [10] S.BOS, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Etudes DANES: Méthodologie et Application à des échantillons absorbants, (1999).
- [11] J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, J.-F. Berar, *Chem. Rev.*, **101** (6), (2001) 1843-1868.
- [12] D.T. Cromer, D. Liberman, *Acta Cryst. A*, **37** (1981) 267.
- [13] J.O. Cross, M. Newville, J.J. Rehr, L. B. Sorensen, C.E. Bouldin, G. Watson, T. Gouder, G. H. Lander and M. I. Bell, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 11215.
- [14] M. G. Proietti, H. Renevier, J. L. Hodeau, J. Garcia, J. F. Bélar and P. Wolfers *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 5479.
- [15] M.Beckers, N.Schell, R.M.S.Martins, A.Mücklich, W.Möller, *J.Vac.Sci.Technol. A*, **23(5)** (2005).
- [16] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, P. Louis, O. Ersen, J. Werckmann, C. Rousselot, and M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 6190.
- [17] J.C. Woicik, E.L. Shirlyay, C.S. Hellberg, K.E. Andersen, S.Sambasivan, D.A. Fischer, B.D. Chapman, E.A. Stern, P. Ryan, D.L. Ederer, H. Li, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 140103.
- [18] S. Inoue, K. Okamoto, N. Matsuki, T.-W. Kim, H. Fujioka, *Journal of crystal growth*, **289** (2006) 574-577.
- [19] A.R. Shetty, A. Karimi, *Appl. Surf. Sci.*, **258** (2011) 1630-1638
- [20] M.-J.Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, *Thin Solid Films*, **569** (2014) 81-92.

Chapitre V

*Multicouches $Ti_{0,54}Al_{0,46}N/Ti_{0,54}Al_{0,46}$
déposés par pulvérisation réactive à
signal de commande cyclique*

V.1. Introduction

A l'heure actuelle, plusieurs stratégies pour l'élaboration de revêtements de protection sont envisageables, soit en couche simple soit sous forme nanostructurée. Les dépôts dits « nanostructurés » peuvent être regroupés en 2 grandes familles : d'une part les revêtements multicouches formés par plusieurs strates de matériaux dont l'épaisseur de chaque couche n'excède pas quelques dizaines de nanomètres et d'autre part, les nanocomposites qui sont constitués par la dispersion de grains de quelques nanomètres, dans une matrice amorphe de nature différente. Ces types de dépôts donnent une dureté et une ténacité élevées, qui permettent d'envisager leurs utilisations dans des conditions d'usinage sévères. Dans ce contexte, l'utilisation d'une technique innovante comme la pulvérisation réactive à signal de commande cyclique « reactive gas pulsing process » (RGPP), peut permettre d'élaborer des multicouches. Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur l'élaboration de multicouche céramique/métallique en faisant varier le débit de gaz réactif. La composition choisie est $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$, qui correspond au film offrant les meilleures performances mécaniques. Pourquoi déposer des multicouches céramique/métallique ? D'après Holleck *et al.* [1], les multicouches les plus performants mécaniquement sont constitués par une alternance de couches d'un matériau covalent (nitrure) et d'un matériau métallique. A ce jour, aucune études n'ont été menés sur les multicouches TiAl/(Ti,Al)N élaborés à partir de la technique RGPP. Nous proposons dans ce chapitre une première étude expérimentale sur l'influence de la période sur la microstructure des films et leurs comportements à l'usure. En effet, la période se trouve être l'un des paramètres les plus importants pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, comme par exemple une dureté élevée [2]. Tout d'abord, les conditions d'élaboration et la technique de dépôt seront présentées. Par la suite, la microstructure des films et leurs interfaces seront caractérisés par DRX, MET et EELS. Enfin, une analyse du comportement à l'usure sera effectuée avant de conclure.

V.2. Dispositif et conditions expérimentales

V.2.1. Pulvérisation réactive à signal de commande cyclique

Le procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique [3] est une technique de dépôt permettant de moduler facilement la composition chimique des revêtements. Ce dispositif consiste à générer différents types de signaux appliqués au débit massique du gaz réactif. Cette approche conduit à l'élaboration de nitrure, d'oxyde, de carbure,... présentant des compositions variables [4-7]. A ce jour, les couches de TiO_xN_y sont celles qui bénéficient de la plus grande expérience sur

l'optimisation des paramètres de dépôt [8-10] par cette technique. Aucun travail n'a encore été réalisé sur l'élaboration de multicouche (Ti,Al)N/TiAl par ce procédé.

Cette méthode de dépôt peut faire intervenir dans l'enceinte de travail, 1 à 2 gaz réactifs en plus du gaz plasmagène. A l'aide d'une commande de contrôle les différents gaz intervenant dans la synthèse du revêtement sont introduits suivant une consigne préétablie. Cette consigne est définie par le paramétrage d'un signal périodique ou constant du débit des gaz réactifs. Dans cette thèse, nous n'avons utilisé qu'un seul gaz réactif, l'azote qui est pulsé dans la chambre réactionnelle suivant un signal périodique, tandis que l'argon est injecté à débit constant. Ainsi, on obtient un revêtement ayant une concentration en azote variable suivant l'épaisseur.

Signal de commande cyclique

Le signal de commande peut être de différentes formes (figure V.1) : rectangulaire, triangulaire, sinusoïdale, exponentielle,...

Une période T du signal de commande cyclique comprend deux phases t_{on} et t_{off} , respectivement phase d'ouverture et phase de fermeture telles que $T = t_{on} + t_{off}$. La forme du signal de commande est déterminée par les paramètres τ_{mon} et τ_{des} .

Le rapport cyclique α est le rapport entre le temps t_{on} de la phase d'ouverture et la période T :

$$\alpha = t_{on}/T \quad \text{Eq. V.1}$$

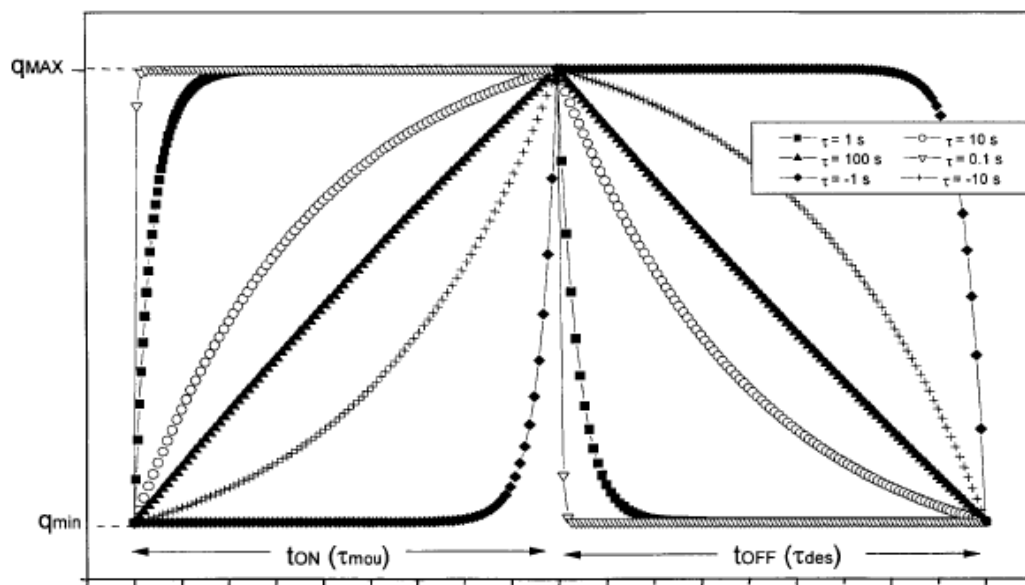


Figure V.1 : Les différents signaux de commande en fonction de τ_{mon} et τ_{des} [3].

Le débit de gaz réactif est commandé par les équations suivantes :

Equation de phase d'ouverture :

$$q_{N_2}(t) = \left(q_{N_2Max} - q_{N_2Min} \right) \frac{1 - e^{-t/\tau_{mon}}}{1 - e^{-t_{off}/\tau_{mon}}} + q_{N_2Min} \quad \text{Eq. V.2}$$

Equation de phase de fermeture :

$$q_{N_2}(t) = \left(q_{N_2Max} - q_{N_2Min} \right) \left(1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{off}/\tau_{des}}} \right) + q_{N_2Min} \quad \text{Eq. V.3}$$

t_{on} : Temps d'ouverture.

t_{off} : Temps de fermeture.

$q_{N_2}(t)$: Quantité d'azote introduit dans l'enceinte à l'instant t .

q_{N_2Max} : Quantité maximale (consigne) d'azote introduit par le signal de commande cyclique.

q_{N_2Min} : Quantité minimale (consigne) d'azote introduit par le signal de commande cyclique.

τ_{mon} : Temps de transition entre q_{N_2Min} et q_{N_2Max} durant t_{on} .

τ_{des} : Temps de transition entre q_{N_2Max} et q_{N_2Min} durant t_{off} .

V.2.2. Paramètres de dépôt et échantillons déposés

Les dépôts ont été réalisés à partir d'une cible frittée Ti/Al : 66/33. Un signal créneau carré a été choisi pour pulser le gaz réactif entre une pression maximale d'azote de 0,13 Pa et une pression minimale de 0 Pa (figure IV.2). Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions d'élaboration que les précédents échantillons présentés dans les chapitres III et IV (température ambiante, distance cible/substrat : 6,2 cm, puissance RF (cathode) : 80 W, sous-couche métallique de 45 nm).

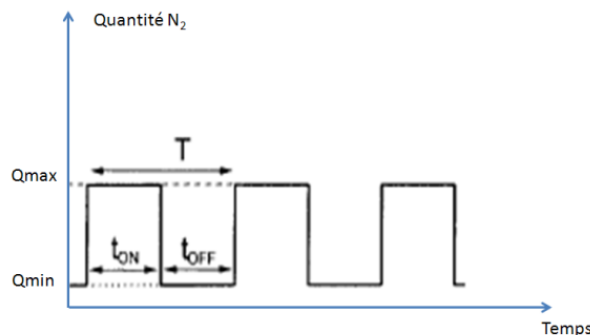


Figure V.2 : Illustration d'un signal créneau.

Q_{Max} : Quantité maximale (consigne) de diazote introduit par le signal de commande cyclique.

Q_{Min} : Quantité minimale (consigne) de diazote introduit par le signal de commande cyclique.

La vitesse de dépôt de la couche céramique (≈ 290 nm/h) est 3 à 4 fois plus lente que celle d'une couche métallique (≈ 1040 nm/h), ainsi le rapport cyclique (α) a été fixé à 0,75 de telle sorte à obtenir un revêtement multicouche avec des couches d'épaisseurs similaires entre les deux matériaux ($e_{TiAlN} \approx e_{TiAl}$). Cinq multicouches ont été déposés sur Si(100) avec des périodes temporelles T différentes, soit $T = 44$ s ; 90 s ; 160 s ; 230 s ; 480 s. L'épaisseur totale des multicouches déposées est de 2 μ m quelle que soit la super-période (Λ), ce qui implique que le nombre total de super-périodes (N) contenues dans la multicouche varie. La super-période (Λ) correspond à l'épaisseur de

l'empilement TiAlN/TiAl déposé pendant une durée T. Les revêtements multicouches déposés peuvent être apparentés à un empilement de type super-réseau en raison de la faible périodicité proche d'une dizaine de nanomètres, même si cette appellation est abusive dans notre cas. Elle désigne en général des empilements de couches nanométriques avec une accommodation épitaxiale aux interfaces de deux couches successives comportant une structure cristallographique comparable.

Période T (s)	Nombre de période N	Super-période estimée Λ (nm)	Epaisseur de couche estimée $e_{TiAlN} = e_{TiAl}$ (nm)
480	40	50	25
230	82	24	12
160	120	16	8
90	153	10	5
44	430	4	2

Tableau V.1: Paramètres caractérisant les multicouches réalisées

V.2.3. Films références

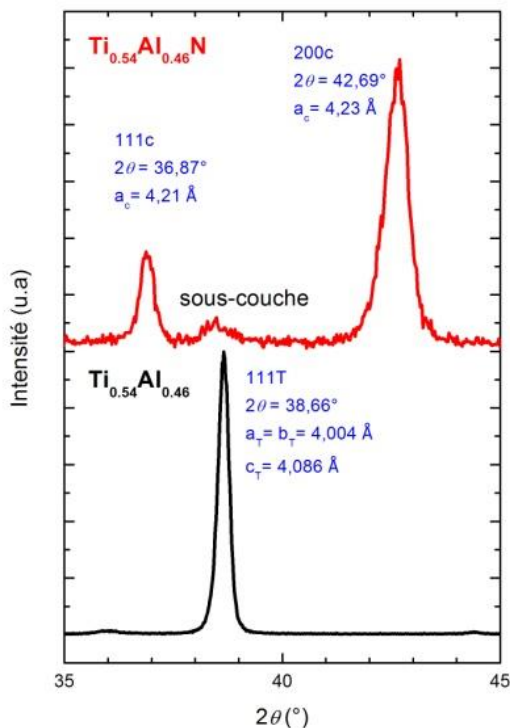


Figure V.3 : Diffractogramme ($\theta - 2\theta$) de $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ et $Ti_{0.54}Al_{0.46}$.

Des couches de référence $Ti_{0.54}Al_{0.46}$ et $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ ont été déposées dans les mêmes conditions de dépôt que celles employées pour la synthèse des multicouches. Elles ont été déposées sur substrat Si(100) à une épaisseur d'environ 400 nm. Le revêtement $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ (figure V.3) montre une structure cubique à faces centrées type NaCl qui croît suivant les directions [111]c et [200]c. Les paramètres de maille relevés sont de $4,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$ pour les domaines (111)c et de $4,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour (200)c et des distances interatomiques respectivement $d_{111} = 2,43 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2,11 \text{ \AA}$. La taille verticale des cristallites (§ II.5.1.6) est de 210 Å pour (111)c et 130 Å pour (200)c. En ce qui concerne le film $Ti_{0.54}Al_{0.46}$, il cristallise dans une structure tétragonale de groupe d'espace P4/mmm (figure V.4). La détermination de la structure a été

réalisée à l'aide de la fiche ICDD (03-065-5414) pour un composé TiAl de paramètre de maille $a = b = 4,0010 \text{ \AA}$ et $c = 4,0710 \text{ \AA}$. Le calcul du paramètre de maille d'une structure tétragonale est effectué à partir de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a_t^2} + \frac{l^2}{c_t^2}}} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. V.4}$$

Le diffractogramme (Figure V.3) montre une seule direction de croissance suivant [111]_t. Les paramètres de maille calculés $a = b = 4,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $c = 4,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$ sont proches de ceux de la fiche ICDD, ce qui indique un état libre de contrainte avec une distance interatomique de $2,32 \text{ \AA}$. La longueur de cohérence est de l'ordre de 300 \AA .

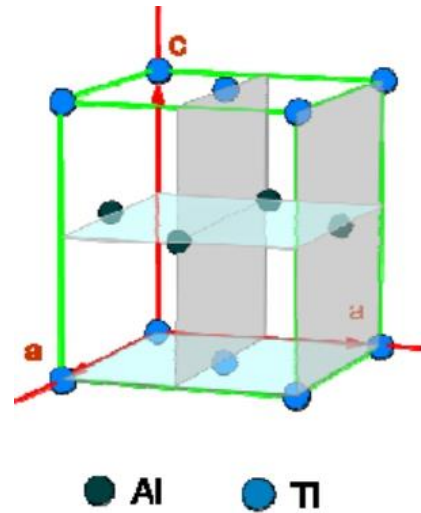


Figure V.4 : Réseau cristallographique tétragonal de la phase γ de TiAl [11]

Les coordonnées réduites de ce réseau sont les suivantes :

$$\begin{aligned} & \text{Ti } (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \\ & \text{Al } (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+u) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u) \end{aligned}$$

$$\text{Où } u = c - a = 4,0710 - 4,0010 = 7.10^{-2} \text{ \AA}$$

Dans la suite de ce chapitre des analyses par DRX seront réalisées sur les multicouches. Afin d'exploiter ces diffractogrammes, il est nécessaire de calculer le facteur de structure de cette maille tétragonale. En s'aidant de la formule générale (Eq. II.12) présentée dans le chapitre II, nous obtenons :

$$F_{hkl} = f_{\text{Ti}} e^{-2\pi j(h.0+k.0+l.0)} + f_{\text{Ti}} e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+l.0)} + f_{\text{Al}} e^{-2\pi j(\frac{h}{2}+k.0+\frac{l+2u}{2})} + f_{\text{Al}} e^{-2\pi j(h.0+\frac{k}{2}+\frac{l+2u}{2})} \quad \text{Eq.V.5}$$

Le réseau tétragonal TiAl a un facteur de structure (111), 2 à 3 fois plus élevé que celui du réseau cfc TiAlN suivant l'orientation (111)_c.

V.3. Microstructure des multicouches

V.3.1. Diffraction des rayons X

L'étude de la microstructure des multicouches par diffraction des rayons X s'est limitée dans ce chapitre à la diffraction en configuration symétrique aux grands angles. L'arrangement périodique qui caractérise la matière cristallisée donne lieu à des interférences entre les ondes diffusées par les différents atomes, ce qui se traduit par une diffusion intense suivant la direction de croissance. Lorsque l'on a affaire à une structure modulée, on peut décrire cette structure comme un cristal de très grande maille (composée de couches successives de matériau A et B correspondant à la super-période) suivant la direction de croissance. Dans le réseau réciproque, cette super-période (Λ) est à l'origine de l'apparition de pics de diffraction supplémentaires autour de la position angulaire

correspondant à la direction de croissance. L'intensité de ces pics de super-réseau est modulée par le facteur de structure, qui contient les informations sur l'ensemble des deux couches en présence. Ainsi, la figure de diffraction résulte de la convolution de la variation de la distance interatomique et de la modulation de la composition.

Caractéristiques d'un super-réseau idéal

Afin de simplifier la présentation des paramètres des multicouches (figure V.5), les deux composants de la bicouche sont indicés par A et B : n_A désigne le nombre de monocouches de A contenues dans la bicouche, d_A la distance interréticulaire du matériau A le long de la direction de croissance Z, e_A l'épaisseur de la couche A ($e_A = n_A d_A$), f_A est le facteur de structure atomique de l'espèce atomique A. Des notations analogues sont utilisées pour le second matériau B. Pour caractériser le super-réseau, on note $\Lambda = e_A + e_B$ la super-période, d_0 la distance interatomique moyenne du revêtement multicouche.

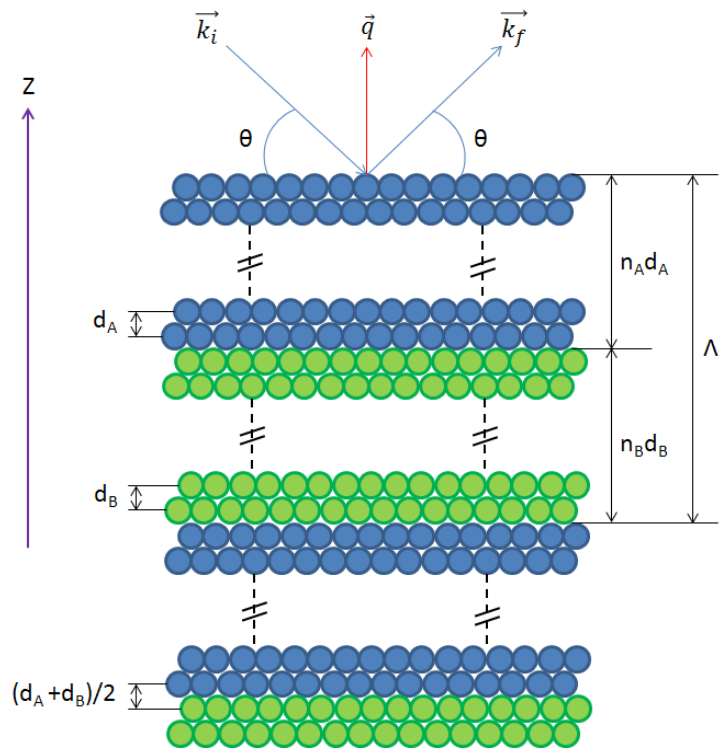


Figure V.5: Paramètres permettant de définir un super-réseau.

Lorsque le volume du cristal diffractant est infini, on peut considérer les pics de diffraction comme des pics de Diracs. Dans le cas des multicouches, le volume du cristal se limite au nombre de périodes contenues dans l'échantillon. Ainsi, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est inversement proportionnelle au nombre de périodes N contenues dans la multicouche. En général, la largeur à mi-hauteur est déterminée sur le pic principal. Le pic principal de la multicouche, qui est généralement le pic de diffraction le plus intense correspond également au pic de Bragg associé à la distance interatomique moyenne (d_0) dans le sens de l'empilement. Dans le cas d'un super-réseau idéal, présentant des interfaces abruptes et des nombres de couches atomiques n_A et n_B entiers, l'intensité diffractée peut se calculer facilement. Seule la périodicité selon la direction de croissance est prise en compte, étant donné que les plans de croissance du super-réseau sont supposés infinis et entièrement décrits par leur facteur de structure f_n correspondant à la nature chimique du plan n. Ainsi, le pouvoir de diffusion de A dans la multicouche peut être exprimé de la façon suivante [12] :

$$F_A(q_z) = \sum_{n=1}^{n_A} f_a e^{-iq_z(n+\frac{1}{2})d_A} \quad \text{Eq.V.6}$$

Pour le matériau B, la démarche est analogue. Le vecteur de diffraction noté \vec{q} est colinéaire à la direction de croissance ; sa norme est $q_z = |\vec{q}_z| = \frac{2\pi}{d} = 4\pi \sin \theta / \lambda$. L'intensité diffractée par la couche A est calculée à partir de la formule ci-dessous :

$$I_A(q_z) = |F_A(q_z)|^2 \cdot \left| \frac{\sin(n_A \cdot d_A \cdot q_z / 2)}{\sin(d_A \cdot q_z / 2)} \right|^2 \quad \text{Eq.V.7}$$

Pour la couche B, la démarche est analogue. Dans le cas de la multicouche, la fonction de Laue $L_A(q_z) = \frac{\sin^2(Nq_z\Lambda/2)}{\sin^2(q_z\Lambda/2)}$ qui prend en compte le caractère périodique du cristal, considère que le cristal est fini suivant la direction de croissance Z et infini suivant les deux autres directions de l'espace (directions du plan de diffraction). Ainsi, l'intensité diffractée par la multicouche peut être calculée à partir de la formule ci-dessous [12] :

$$I(q_z) = (I_A + I_B + 2\sqrt{I_A I_B} \cos(q_z \Lambda / 2)) \frac{\sin^2(Nq_z \Lambda / 2)}{\sin^2(q_z \Lambda / 2)} \quad \text{Eq.V.8}$$

I_A : Intensité de la couche A.
 I_B : Intensité de la couche B.
 Λ : Période de la multicouche.

Dans le cas présent, l'intensité totale diffractée présente donc des maxima dictés par la fonction de Laue de la super-période, où les positions des pics sont espacées de $2\pi/\Lambda$, et d'autant plus fins que l'épaisseur totale $N\Lambda$ est importante. Les positions des pics peuvent être repérées par rapport à la position du pic principal qui correspond à la distance interatomique moyenne d_0 :

$$q_z = p \frac{2\pi}{d_0} + m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \text{Eq.V.9}$$

où m et p sont des entiers. Les pics sont indexés dans le premier ordre de diffraction avec $p=1$, de telle sorte que les pics correspondant à $m \neq 0$ sont appelés satellites.

Le pic principal est défini par :

$$d_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_0} \quad \text{Eq.V.10} \quad \text{où} \quad d_0 = \frac{n_A d_A + n_B d_B}{n_A + n_B} \quad \text{Eq.V.11}$$

θ_0 : Angle associé au pic principal.
 d_0 : distance interatomique moyenne.

Ainsi, la super-période peut être déterminée à partir de la position des pics du spectre expérimental:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{m+1} - \sin \theta_m)} \quad \text{Eq.V.12}$$

V.3.2. Analyse DRX des multicouches $\text{Ti}_{0,46}\text{Al}_{0,54}\text{N}/\text{Ti}_{0,46}\text{Al}_{0,54}$

La figure V.6 représente l'ensemble des diffractogrammes en configuration $(\theta - \theta)$ obtenus sur les multicouches. L'analyse DRX montre la présence de phases TiAl et (Ti,Al)N pour la multicouche ($\Lambda = 4$ nm). Les pics de diffraction sont relativement larges, ce qui indique une faible taille de cristallites. Les deux phases croissent suivant les directions de croissance [200] et [111], le pic le plus intense est attribué aux domaines (200)c de (Ti,Al)N. Les distances interatomiques calculées pour les deux phases sur les domaines (111)c montrent des valeurs proches de celles observées sur les films de référence, soit $d_{\text{TiAl}} = 2,34 \pm 0,03$ Å et $d_{\text{TiAlN}} = 2,41 \pm 0,01$ Å. Il n'est pas rare de ne pas observer d'interférences caractéristiques des multicouches pour les faibles périodicités. En effet, la structure multicouche peut disparaître, en raison de phénomène d'interdiffusion entre les couches, ce qui limite l'existence d'interfaces abruptes et augmente la rugosité interfaciale [13]. Dans le cas d'une forte rugosité, les pics satellites ne sont pas résolus, car les pics de Bragg sont relativement faibles et larges, et les pics satellites sont perdus dans le bruit de fond ou dans les épaulements de ces pics de Bragg [14].

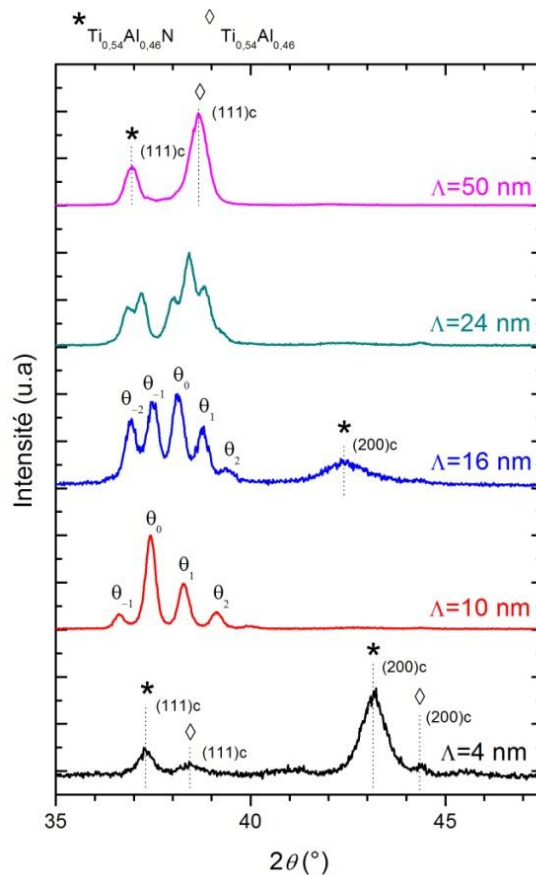


Figure V.6 : Diffractogramme $(\theta - \theta)$ des multicouches TiAlN/TiAl en fonction de leur périodicité.

Le diffractogramme de la multicouche ($\Lambda = 10$ nm) est quant à lui typique d'une multicouche. Le pic noté θ_0 est attribué au pic principal, alors que l'on observe de part et d'autre de ce pic, les pics satellites. La direction de croissance se fait suivant la direction [111]. L'intensité des pics satellites n'est pas répartie de façon symétrique autour du pic principal. Cette asymétrie peut être reliée à divers effets : rugosités, interdiffusion, contraintes, désaccord de maille,... Par exemple, la simulation d'un super-réseau idéal ($\Lambda = 10$ nm) réalisée à partir de la formule (Eq. V.8) met en évidence le changement de la distribution d'intensité lorsqu'on fait varier la différence de distance interréticulaire entre les deux couches TiAl et TiAlN. En effet, pour une différence de distance interréticulaire nulle, c'est-à-dire $d_{\text{TiAlN}} = d_{\text{TiAl}} = 2,43$ Å, la distribution des intensités est parfaitement symétrique autour du pic principal (figure V.7.a) obtenu pour $d_0 = 2.43$ Å, tandis qu'elle devient de plus en plus asymétrique avec l'augmentation de cette différence [12]. Ceci est illustré dans la figure V.7.b, où les intensités des pics satellites sont différentes de part et d'autre du pic principal $d_0 = 2,37$ Å. Pour réaliser cette simulation, un désaccord de maille de 0,11 Å entre les couches (TiAl)N et TiAl a été appliqué, soit $d_{\text{TiAlN}} = 2,43$ Å et $d_{\text{TiAl}} = 2,32$ Å.

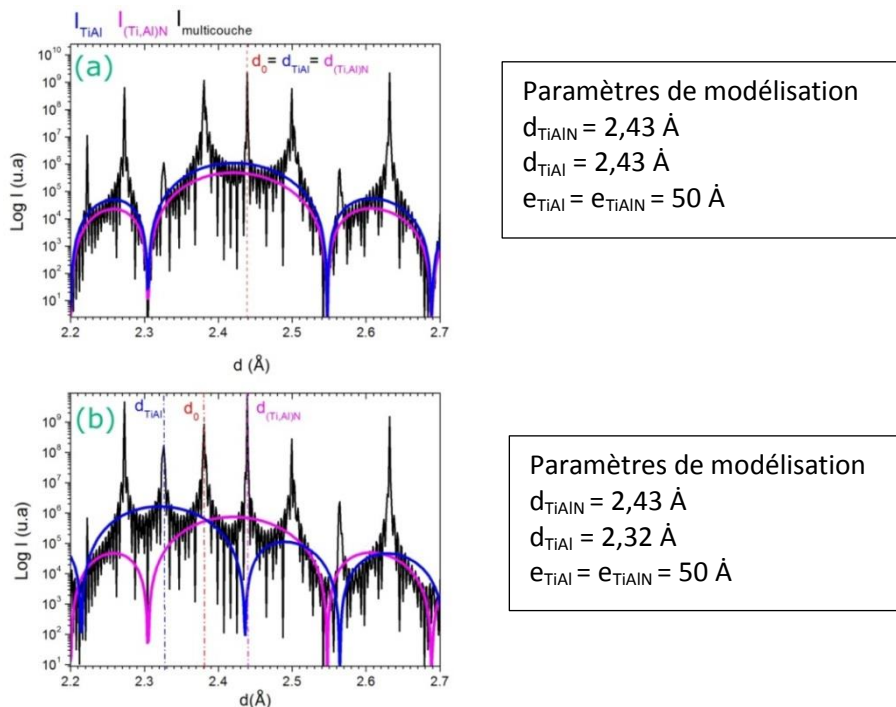


Figure V.7 : Simulation d'une multicouche idéale TiAlN/TiAl ($\Lambda=10$ nm), (a) sans désaccord de maille et (b) avec un désaccord de maille

Dans le cas d'une multicouche réelle, les informations que l'on peut directement extraire du diffractogramme sont la superpériode Λ (Eq.V.12) et la distance interréticulaire moyenne d_0 (Eq.V.10). Λ et d_0 calculés pour cette multicouche ($\Lambda = 10$ nm) sont $\Lambda = 10,9 \pm 0,1$ nm et $d_0 = 2,40 \pm 0,02$ Å. En revanche, le nombre de plans atomiques dans chaque couche ainsi que les distances interplanaires d_{TiAl} et d_{TiAlN} ne peuvent pas être déterminés directement. Il est nécessaire

pour cela de réaliser une modélisation du diffractogramme pour un jeu de paramètres, puis de les ajuster pour faire tendre la modélisation vers les résultats expérimentaux, tout en prenant en compte dans la modélisation les effets d'imperfections du super-réseau (effets d'interdiffusion, de fluctuation d'épaisseur des couches, de contrainte et de désaccord de maille,...).

En ce qui concerne la multicouche ($\Lambda = 16$ nm), son diffractogramme montre l'existence d'un pic principal suivant la direction de croissance [111] entouré de pics satellites (figure V.6). Là aussi, l'intensité des pics satellites est asymétrique. La superpériode calculée à partir de la position des pics de diffraction, nous donne $\Lambda = 15,1 \pm 0,1$ nm et une distance interréticulaire moyenne $d_0 = 2,36 \pm 0,02$ Å. On observe une seconde direction de croissance suivant [200] indexée à la phase (Ti,Al)N, ce qui révèle une moins bonne organisation des couches céramiques avec la coexistence de domaines (111)c et (200)c. Lorsque les grains croissent suivant des plans différents avec des vitesses de croissance différentes, il peut arriver d'avoir une croissance dite incohérente. Les grains qui croissent avec la vitesse de croissance la plus élevée vont engendrer un effet d'ombrage en limitant la croissance des grains voisins. Ce phénomène conduit à une forte rugosité interfaciale et une variation de l'ondulation des périodes en cours de croissance [15].

La DRX de la multicouche ($\Lambda = 50$ nm) révèle deux pics bien dissociés indexés aux phases (Ti,Al)N et TiAl qui croissent suivant la direction [111] (figure V.6). Leur position respective correspond à celle observée dans les films de référence, soit $d_{TiAl} = 2,32 \pm 0,01$ Å et $d_{TiAlN} = 2,43 \pm 0,01$ Å. Pour de forts désaccords de maille et des périodes importantes, le terme d'interférence s'estompe au profit des contributions de diffraction des éléments purs des couches TiAl et TiAlN dans le facteur de diffraction de la bicouche, ce qui accentue l'intensité diffractée des pics de la multicouche proches des positions correspondant aux paramètres de maille des couches simples [12]. Cet effet est illustré par le diffractogramme de la multicouche ($\Lambda = 24$ nm) qui révèle une atténuation des interférences. La super-période calculée est $\Lambda = 23,3 \pm 0,1$ nm.

Période (nm)		4	10	16	24	50	
	hkl	2 θ (°)					
Phase (Ti,Al)N	111	37,28 ± 0,03	X	X	X	36,87 ± 0,01	
	200	43,16 ± 0,02				42,40 ± 0,03	
Phase TiAl	111	38,42 ± 0,03		X	X	X	38,66 ± 0,01
	200	44,38 ± 0,03					
Multicouche	111	X	2 θ_0 =37,35 ± 0,01 2 θ_{-1} =36,55 ± 0,01 2 θ_1 =38,20 ± 0,01 2 θ_2 =39,05 ± 0,01	2 θ_0 =38,14 ± 0,02 2 θ_{-1} =37,48 ± 0,02 2 θ_2 =36,94 ± 0,02 2 θ_1 =38,76 ± 0,02 2 θ_2 =39,4 ± 0,02	2 θ =36,8 ± 0,02 2 θ =37,8 ± 0,02 2 θ =38,02 ± 0,02 2 θ =38,42 ± 0,01 2 θ =38,8 ± 0,02	X	

Tableau V.2 : Récapitulatif des positions des pics de diffraction

En résumé, nous n’observons pas d’interférences caractéristiques des multicouches pour la plus faible et la plus grande période, soit 4 nm et 50 nm. La multicouche ($\Lambda = 4$ nm) montre la coexistence de domaines TiAl et (Ti,Al)N mal cristallisés qui croissent suivant les directions [200] et [111]. La multicouche ($\Lambda = 50$ nm) montre deux pics (111) bien dissociés indexés aux phases (Ti,Al)N et TiAl. Pour les périodes comprises entre 10 et 24 nm, on observe une direction de croissance [111] avec l’existence d’interférences typiques des multicouches. L’élargissement des pics avec l’augmentation de la période résulte de la diminution du nombre de périodes contenues dans le film.

Etant donné que le revêtement multicouche déposé avec une super-période de 10 nm montre une structure multicouche bien définie avec une bonne texturation suivant la direction [111], il a été choisi pour le reste de l’analyse structurale par MET.

V.3.3. Analyse MET de la multicouche $Ti_{0,46}Al_{0,54}N/Ti_{0,46}Al_{0,54}$ ($\Lambda = 10$ nm)

La morphologie, les domaines cristallins et l’organisation colonnaire de la multicouche ($\Lambda = 10$ nm) ont été étudiés par MET. L’analyse du diffractogramme de sélection d’aire (Figure V.8.a) réalisé sur la coupe transversale révèle la croissance de domaines suivant la direction [111], représenté par le trait rouge et indexée à la tache 1. L’agrandissement de cette tache de diffraction (figure V.8.b) montre plusieurs taches d’interférences, dont le profil d’intensité (figure V.8.c) réalisé à l’aide du logiciel Digital Micrograph a la même allure que le diffractogramme DRX (figure V.6). Le diamètre du diaphragme de sélection a été fixé à 600 nm, pour sonder un grand volume ($\approx 0,028 \mu m^3$).

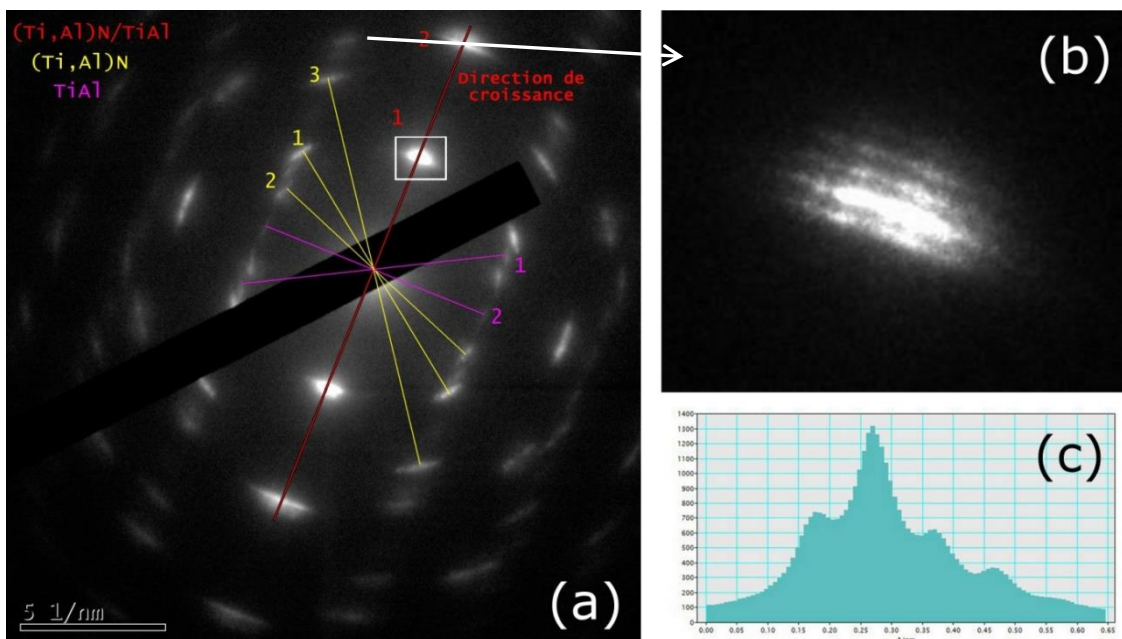


Figure V.8: (a) Diffractogramme de la multicouche ($\Lambda=10$ nm), (b) agrandissement de la tache correspondant à la direction de croissance [111], (c) avec son profil d’intensité.

Phases	Tache n°	d_{hkl} expérimental (Å)	d_{hkl} théorique (Å)	Indice (hkl)	Angle entre le plan de croissance et celui de la tâche (°)
Multicouche	1	2,40	2,35	111	0
Multicouche	2	1,18	1,17	222	0
Ti _{0,54} Al _{0,46} N	1	2,05	2,06	200	52
Ti _{0,54} Al _{0,46} N	2	2,35	2,38	111	68
Ti _{0,54} Al _{0,46} N	3	1,45	1,46	220	33
Ti _{0,54} Al _{0,46}	1	2,19	2,32	111	62
Ti _{0,54} Al _{0,46}	2	2,52	2,82	110	91

Tableau V.3 : Récapitulatif des distances inter-réticulaires et des indexations réalisées sur le diffractogramme

Plusieurs taches de diffraction ont pu être indexées à la phase (Ti,Al)N (tableau V.3). Les plans (200) (tache 1 en jaune), (111) (tache 2 en jaune) et (220) (tache 3 en jaune) se trouvant respectivement à 52, 68 et 33° de l'axe de croissance [111], semblent être en bon accord avec les calculs d'angles obtenus entre les plans de la maille cubique dans le réseau réciproque en annexe 1.

Les distances interatomiques de (Ti,Al)N mesurées sont en accord avec les valeurs théoriques tirées de la fiche de référence ICDD (04-016-6854) pour une poudre de composition Ti_{0,55}Al_{0,45}N. En ce qui concerne les taches de diffraction attribuées à la phase TiAl (en violet), elles sont moins intenses comparées à celles de (Ti,Al)N et les distances interatomiques sont plus faibles que les distances théoriques obtenues d'après la fiche ICDD (03-065-5414) pour une poudre de composition TiAl. Ces valeurs indiqueraient que les couches TiAl sont contraintes. Au vu de la figure de diffraction (figure V.8.a), l'échantillon peut être considéré comme texturé suivant la direction [111], mais pas épitaxié. En effet, le réseau tourne autour de l'axe de croissance [111] avec une répartition aléatoire de ses domaines cristallins (polycristallin).

L'image en champ clair (figure V.9.a) révèle bien l'architecture de la multicouche avec l'alternance des couches métalliques TiAl (en foncé) et céramiques TiAlN (en clair) ainsi que la présence d'une structure colonnaire. La modulation des couches au cours de la croissance semble homogène sans montrer de défauts de périodicité. Cependant, l'épaisseur des couches entre TiAl et (Ti,Al)N ne sont pas équivalentes, elle semble plus épaisse pour la couche (Ti,Al)N.

Afin d'avoir des informations sur l'orientation des domaines au sein des colonnes, des images en champ sombre sont réalisées. Les images en champ sombre présentées en figure V.9.c et V.9.d sont obtenues respectivement à partir de la tache **cs1** (figure V.9.b) (direction de croissance [111] du film multicouche TiAlN/TiAl) et de la tache **cs2** (figure V.9.b) (direction [200] de la phase (Ti,Al)N). La figure V.9.c montre que les plans de croissance (111) existent dans l'ensemble des couches, contrairement à la figure V.9.d qui révèle des domaines (200) que dans les couches (Ti,Al)N. On constate que les domaines croissent avec une certaine cohérence les uns par rapport aux autres dans

une même colonne. Ces résultats montrent bien l'absence d'épitaxie grain par grain entre les couches et confirme la texturation suivant la direction de croissance [111] pour les deux couches. La taille des cristallites correspond approximativement à l'épaisseur des couches. Les images en champ sombre confirment une épaisseur plus importante des couches (Ti,Al)N par rapport aux couches TiAl.

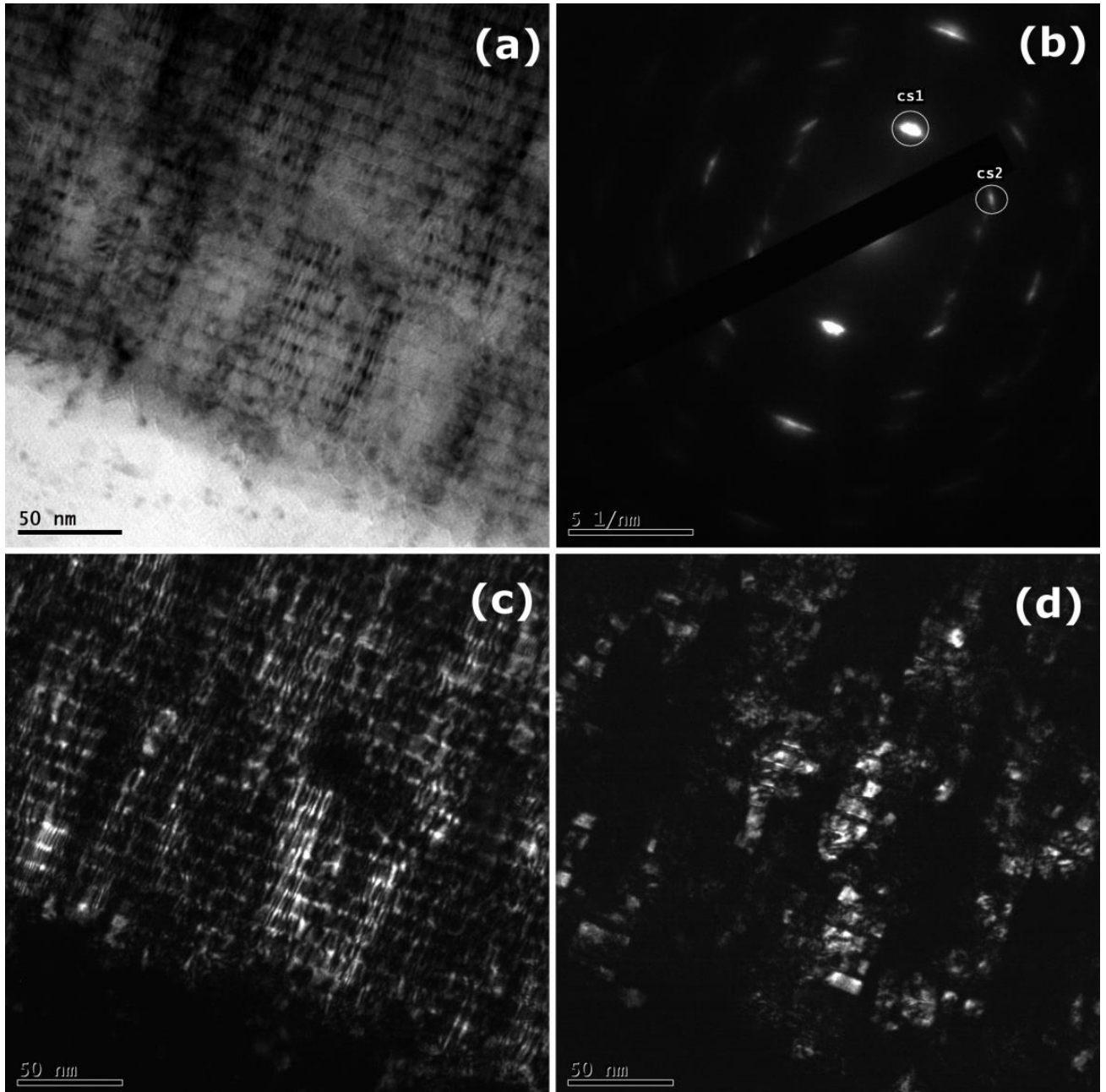


Figure V.9 : Image (a) en champ clair avec (b) sa figure de diffraction, (c) champ sombre de la tache cs1 et (d) champ sombre de la tache cs2.

V.4. Nanostructure des multicouches

V.4.1. Orientation des domaines cristallins dans une colonne

L'analyse en haute résolution offre des informations à l'échelle atomique sur la structure des couches, sur les caractéristiques des interfaces et sur la configuration atomique près des défauts.

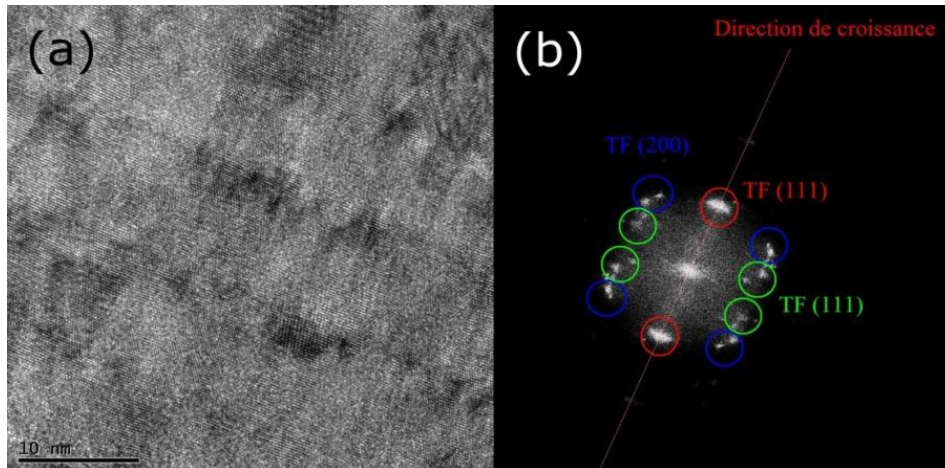


Figure V.10 : (a) Image en haute résolution (HRTEM), (b) Transformée de Fourier de l'image HRTEM.

La reconstruction d'image à partir des transformées de Fourier (TF) de l'image en haute résolution met en évidence les zones de différentes orientations cristallographiques. En premier lieu, on réalise une TF de l'image HRTEM (figure V.10.a), afin de déterminer les plans diffractants contenus dans l'image (figure V.10.b). Après sélection d'une famille de plan, on réalise une transformée de Fourier inverse, pour reconstruire l'image HRTEM suivant la famille de plans sélectionnée. Ce traitement est réalisé à l'aide du Logiciel DigitalMicrograph. L'image reconstruite à partir de la tache de la TF entourée en rouge (figure V.10.b) correspondant à la direction de croissance du film multicouche, montre des plans (111) parallèle à la surface du film, quelles que soient les colonnes et la nature de la couche (figure V.11.a). Une colonne caractéristique est délimitée par les pointillés jaunes. Des discontinuités entre les plans sont observées en limite de colonnes. Ces défauts structuraux pourraient être attribués à des dislocations et/ou des erreurs d'empilements [16]. L'image correspondant à la tache de la TF entourée en bleu (figure V.10.b), montre que les plans (200) s'observent préférentiellement dans la couche céramique (Ti,Al)N pour cette colonne, indiquée par les flèches bleues (figure V.11.b). Ce résultat est en accord avec l'image en champ sombre présentée en figure V.9.d. La tache de diffraction utilisée pour réaliser la TF(111) (vert) prend en compte les plans (111) inclinés de 70° par rapport à la direction de croissance. Ces plans s'observent dans les couches métalliques TiAl de la colonne (pointillés jaunes) indiquée par les flèches vertes (figure V.11.c), mais aussi dans des couches (Ti,Al)N de colonnes adjacentes. Ces reconstructions confirment l'absence d'épitaxie à l'interface des couches même au sein d'une même colonne.

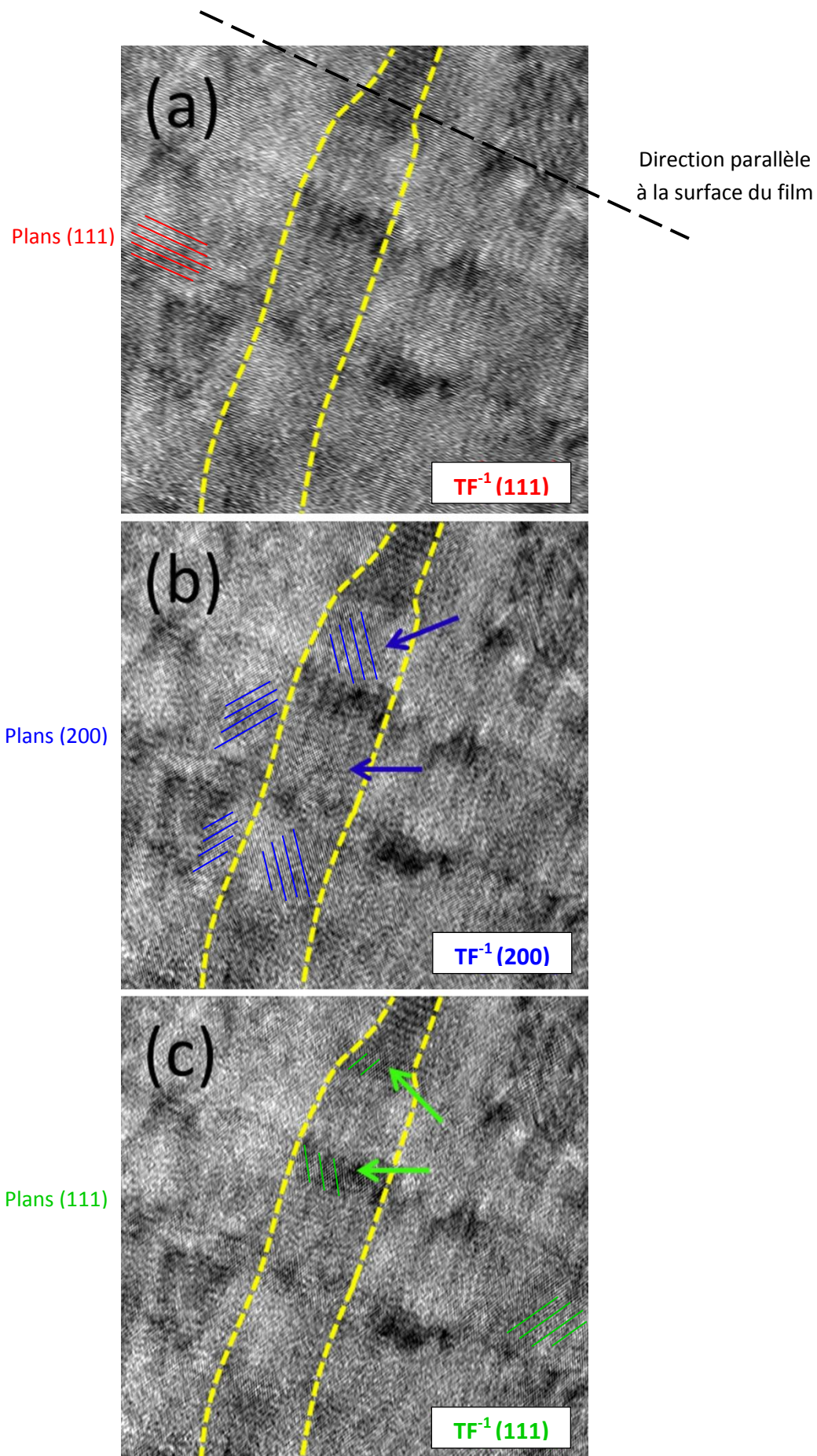


Figure V.11 : Reconstruction des images à partir des TF de la figure V.10.b, (a) plans de croissance (111) du film multicouche, (b) plans (200) de la couche TiAlN, (c) plans (111) inclinés de 70° par rapport aux plans de croissance.

V.4.2. Interfaces

La technique de spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote a été mise en œuvre pour caractériser l'interface. Les spectres EELS ont été enregistrés sur une gamme d'énergie comprise entre 300 et 500 eV, afin d'obtenir le seuil K 1s de l'azote et le seuil L 2p du titane sur le même spectre. Ainsi, la concentration proportionnelle d'azote et de titane en pourcentage a pu être déterminée en prenant en compte les intensités des seuils de l'azote et du titane.

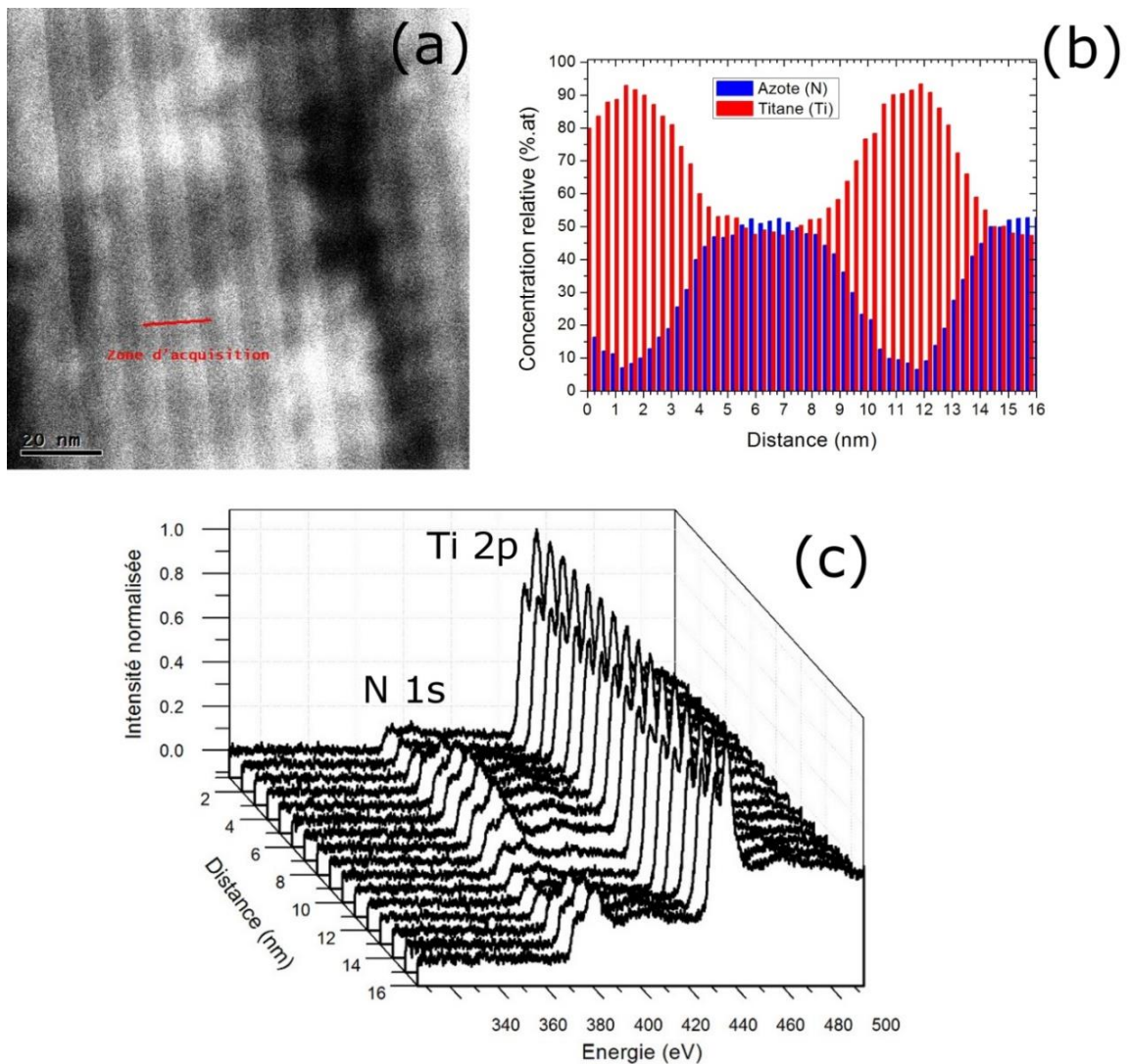


Figure V.12 : (a) Image STEM en champ clair de la multicouche ; (b) Concentration relative d'azote et de titane ; (c) Spectres EELS enregistrés sur la ligne rouge de l'image STEM

L'acquisition a été réalisée sur une distance d'environ 16 nm, soit une période et demi, (ligne rouge, figure V.12.a). Les spectres obtenus après correction sont présentés en figure V.12.c. L'intensité du seuil de l'azote au voisinage de 400 eV (§ 4.1.1) varie en fonction de la distance d'acquisition, elle montre deux minima, l'un vers 0 et l'autre vers 12 nm correspondant aux couches TiAl. Cependant,

ces deux minima ne sont pas nuls, ils montrent la présence d'azote dans la couche métallique (figure V.12.b). Plusieurs raisons peuvent expliquer l'origine d'azote dans la couche métallique :

- Re-dépôt d'azote occasionné durant la préparation de la lame mince.
- Phénomène d'interdiffusion.
- L'utilisation de conditions de dépôt non adaptées qui ne favorise pas la décontamination en N_2 de l'enceinte lors du dépôt de la couche TiAl.

La dernière raison semble peu probable, car on observe aussi la présence d'un seuil attribué à l'azote dans la sous-couche métallique. Les conditions d'élaboration employées lors du dépôt de la sous-couche métallique garantissent une grande pureté et l'absence d'azote en son sein. Cette présence d'azote dans la sous-couche peut s'expliquer soit par un phénomène de re-dépôt durant la préparation de la lame mince, soit par un phénomène d'interdiffusion.

L'épaisseur des couches (Ti,Al)N et TiAl a été estimée respectivement à $3,50 \pm 0,25$ nm et à $1,50 \pm 0,25$ nm avec une zone interfaciale d'environ 2,6 nm. L'épaisseur de l'interface entre la couche céramique/métallique semble légèrement plus grande ($2,75 \pm 0,25$ nm) que celle observée entre métallique/céramique ($2,50 \pm 0,25$ nm), ce qui pourrait être attribué à des cinétiques de réaction (contamination, décontamination) différentes.

V.5. Usure

Les tests de frottement ont été réalisés sur des revêtements de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposés sur Si(100) avec une charge normale appliquée de 80 mN. Les conditions expérimentales tels que la vitesse de déplacement, le diamètre de la bille, le nombre de cycle sont présentés dans le chapitre II (§ II.8). Le coefficient de friction des différents revêtements multicouches varie peu. Il est de l'ordre de 0,2, légèrement supérieur à celui mesuré sur le ternaire $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ avec 0,16.

Afin d'évaluer l'influence de la période sur l'usure du film, l'observation du bout de la trace d'usure par microscopie optique et le calcul du volume d'usure ont été réalisés. L'échantillon référence $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ (figure V.13.a) montre des débris repoussés en bout de trace. Aucun débris n'est observé dans la trace ni en bord de trace. Le frottement répété sur les multicouches ($\Lambda = 4$ nm) (figure V.13.b) et ($\Lambda = 10$ nm) (figure V.13.c) génère des débris de petites tailles agglomérés en bout de piste avec quelques débris expulsés en bord de piste. Quelques stries d'abrasion sont observées à l'intérieur des traces. Les images des multicouches ($\Lambda = 16$ nm) (figure V.13.d), ($\Lambda = 24$ nm) (figure V.13.e) et ($\Lambda = 50$ nm) (figure V.13.f) révèlent un nombre plus important de débris, dont la taille paraît plus grande, expulsés en bout et en bord de piste, ce qui atteste d'un comportement plus fragile. De plus, un fort endommagement à l'intérieur de la trace est observé par arrachement des couches.

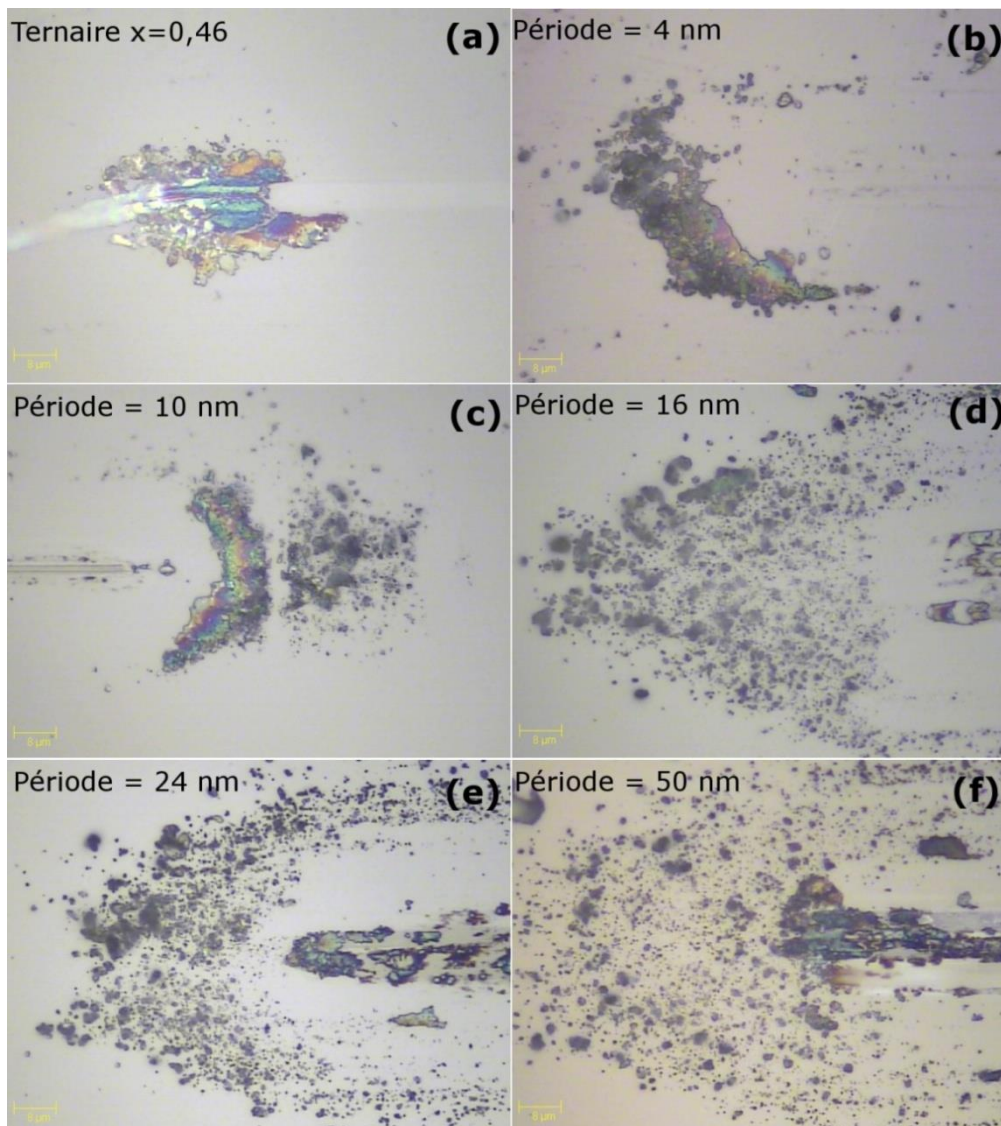


Figure V.13 : Image du bout de trace **(a)** $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$; **(b)** multicouche $\Lambda=4$ nm ; **(c)** multicouche $\Lambda=10$ nm ; **(d)** multicouche $\Lambda=16$ nm ; **(e)** multicouche $\Lambda=24$ nm ; **(f)** multicouche $\Lambda=50$ nm .

Le calcul du volume d'usure (figure V.14) montre que l'ensemble des multicouches ont un volume d'usure supérieur au ternaire $x = 0,46$ ($V_{\text{usure}} = 90 \mu\text{m}^3$). Le volume d'usure minimum est observé pour la multicouche ($\Lambda = 10$ nm). Le volume d'usure augmente très rapidement d'un facteur 7 entre ($\Lambda = 10$ nm) et ($\Lambda = 24$ nm). Dans notre cas, la diminution de la résistance à l'usure des films avec la période pourrait en partie s'expliquer par la diminution du nombre d'interfaces contenues dans le film avec l'augmentation de la période, car on reste à épaisseur de film constante. En effet, la multiplication du nombre d'interfaces joue le rôle d'amortisseur en absorbant l'énergie de la sollicitation [17]. Cependant, la multicouche ($\Lambda = 4$ nm) qui correspond à la plus faible période montre un volume d'usure supérieur à la multicouche ($\Lambda = 10$ nm). Ce comportement inattendu peut s'expliquer par une forte rugosité interfaciale.

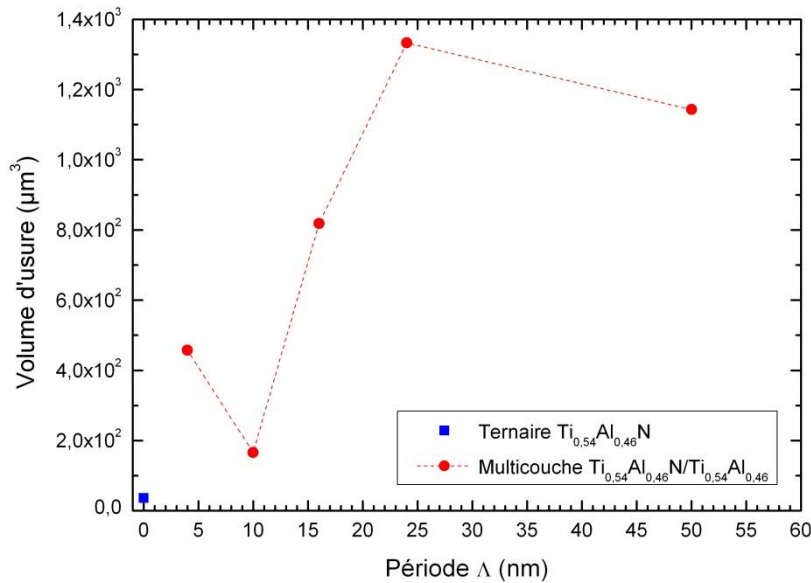


Figure V.14 : Evolution du volume d'usure des multicouches TiAlN/TiAl en fonction de leur périodicité.

Lorsque la période augmente, l'observation de la trace d'usure montre une augmentation de l'endommagement à l'intérieur de la trace, sûrement par arrachement des couches. Ce phénomène pourrait provenir des contraintes en cisaillement conduisant à la délamination entre les couches.

V.7. Conclusion

Ce chapitre présente quelques résultats sur la microstructure de multicouches (Ti,Al)N/TiAl élaborées par RGPP, ainsi que leurs propriétés à l'usure en fonction de leur période. La technique d'élaboration par pulvérisation réactive à signal de commande cyclique (RGPP) a permis de réaliser des multicouches reproductibles et homogènes au cours de la croissance du film.

L'analyse DRX montre une direction de croissance suivant [111] pour l'ensemble des multicouches, hormis $\Lambda = 4$ nm, avec des interférences typiques d'une architecture multicouche pour les films de périodicité intermédiaire ($\Lambda = 10, 16, 24$ nm). La plus faible période ($\Lambda = 4$ nm) révèle un important phénomène d'interdiffusion, qui est courant pour des valeurs de période faible. La diminution de la résistance à l'usure des multicouches lorsque la période augmente est due à la variation du nombre d'interfaces contenues dans le film. Le revêtement multicouche $\Lambda = 10$ nm montre la meilleure résistance à l'usure.

L'analyse en MET de la multicouche ($\Lambda = 10$ nm) montre une forte texturation suivant la direction de croissance [111] en accord avec la DRX et la présence d'une croissance colonnaire. Aucune relation d'épitaxie entre les couches n'a été observée. La zone d'interdiffusion évaluée par EELS est assez importante avec une épaisseur d'environ 2,6 nm.

Ce chapitre a permis de confirmer la faisabilité de réaliser des multicouches de nitrures métalliques par RGPP en faisant varier le débit d'azote. De nombreux ajustements du procédé et des caractérisations complémentaires doivent être envisagées.

Références bibliographiques

- [1] H. Holleck, V. Schier, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 328-336.
- [2] Philip C. Yashar, William D. Sproul, *Vacuum* **55** (1999) 179-190.
- [3] Brevet d'invention: « Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant », N° de publication : 2905124, N° d'enregistrement national : 0607542, Date de dépôt : 22/08/06.
- [4] N.M.G. Parreira, T. Polcar, A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 5481-5486.
- [5] M. Fenker, H. Kappl, C.S. Sandu, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 2358-2362.
- [6] J.M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, J. Takadoum, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 5312-5316.
- [7] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 4825-4829.
- [8] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 7720-7726.
- [9] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 7727-7732.
- [10] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 7733-7738.
- [11] Paul Ervé TCHOUBE NGNEKOU, Thèse de l'université de Toulouse, *Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl* (2010).
- [12] Anny Michel, thèse de l'université de strasbourg, *Etude de la structure de multicouches métalliques Co/Ru et Co/Mn par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission* (1995).
- [13] E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto, A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16(3)** (1998) 1272-1276.
- [14] J.C. Tavares, L. Rebouta, E.J. Alves, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, M.F. da Silva, J.C. Soares, *Nucl. Instr. And Meth.* **B136-138** (1998) 278-282.
- [15] V.P. Godbole, K. Dovidenko, A.K. Sharma, J. Narayan, *Mater. Sci. Eng.* **B68** (1999) 85-90.
- [16] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J-E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **62(2)** (1987) 481-484.
- [17] Q. Luo, W.M. Rainforth, W.D. Münz, *Wear* **225-229** (1999) 74-82.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de mon travail de thèse a été la préparation par pulvérisation réactive magnétron de revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ dont j'ai fait la caractérisation structurale et micro tribologique. Une partie importante de ce travail a consisté à étudier l'influence du type de cible sur les propriétés des films à différentes échelles avec un intérêt particulier pour les films dont la composition est au voisinage de la transition structurale (cfc/hcp). Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de croissance et de changement structural, j'ai étudié plus spécifiquement par spectroscopie, l'ordre local des films en m'intéressant à la région du pré-seuil. L'originalité de ce travail repose, d'une part, sur la grande variété des techniques utilisées, et d'autre part, sur l'utilisation de techniques sophistiquées telles que la spectroscopie d'absorption et la diffraction anormale des rayons X réalisées sur grand instrument.

Bilan des résultats

L'analyse structurale à l'aide des différentes méthodes d'investigation a mis en évidence une structure complexe des films $Ti_{1-x}Al_xN$. Quel que soit le type de cible utilisée, l'analyse DRX montre que l'ajout d'Al au binaire TiN qui cristallise suivant [200]c conduit à une croissance compétitive du film entre les domaines (200)c et (111)c. Le nombre de domaines (111)c tend à augmenter jusqu'à l'apparition de la phase hcp. L'évolution des paramètres de maille cubique s'apparente à une loi de Vegard et montre l'existence de contraintes résiduelles en compression dans les films. Pour $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$, les analyses DRX, DANES et XANES montrent que les domaines (111)c présentent un meilleur ordre à longue et courte distance avec un paramètre de maille plus faible que les domaines (200)c. La diffraction anormale a montré de fortes distorsions à l'ordre local dans les domaines (200)c pouvant être occasionnées par l'incorporation d'un plus grand nombre d'atomes d'Al dans ces domaines. Au voisinage de la zone de transition $x \approx 0,6$, la coexistence des deux réseaux (cfc et hcp) s'observe avec une diminution de la taille des cristallites. La diffraction des électrons réalisée en MET sur $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ montre que les domaines (111)c semblent favoriser l'apparition de la structure hcp suivant la direction de croissance [002]h, en raison d'une relation d'orientation entre ces deux réseaux. Pour les films riches en Al, la structure est hexagonale avec une texture fibrillaire [002]h et une taille des cristallites importante.

En couplant les résultats de ce travail avec la bibliographie notamment avec les études antérieures réalisées par l'équipe, un modèle morphologique des cristallites contenues dans le film est proposé (figure VI.1). Ce modèle ne fait pas état de la structure colonnaire, mais représente l'évolution de la

taille et de l'orientation des cristallites qui composent les colonnes en fonction de la composition du film. Ce modèle n'est valable que dans des conditions d'élaboration proches des nôtres.

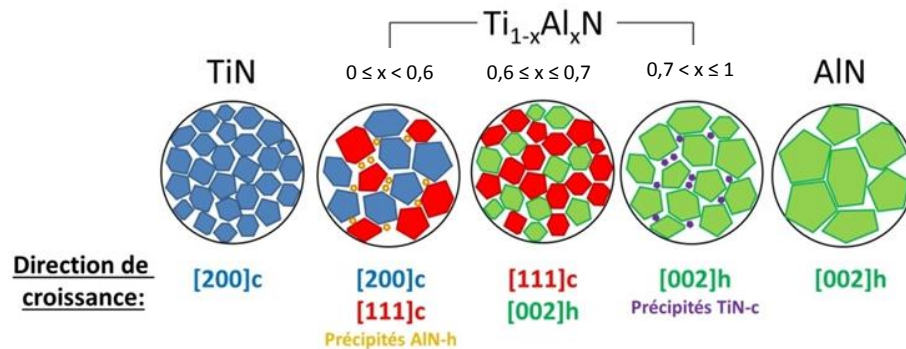


Figure VI.1 : Modèle morphologique.

L'étude du comportement tribologique des échantillons a montré que les films riches en Ti ont une meilleure résistance à l'usure que ceux riches en Al en raison d'une meilleure résistance à la fissuration. Pour les films présentant une structure cubique on remarque que le nombre de sillons d'abrasion augmente lorsque le nombre de domaines (111)c augmente par rapport à celui de (200)c. Les domaines (111)c favorisent la création de sillons d'abrasion en raison d'un enrichissement préférentiel en atomes de Ti de ces domaines, TiN ayant une plus grande dureté qu'AlN.

Cependant, le type de cible utilisés, compartimentées ou frittées engendre des différences sur les propriétés des films. La DRX montre que les films issus de cibles frittées présentent des colonnes de plus petits diamètres, composées de plus petites cristallites orientées aléatoirement par rapport à ceux élaborés à partir des cibles compartimentées. La figure VI.2 représente les spectres XANES au seuil K du Ti réalisés sur les films issus des cibles frittées et compartimentées. Les spectres XANES et EELS ont mis en évidence que les films déposés à partir de cibles frittées incorporent plus d'Al en réseau cfc que ceux élaborés à partir de cibles compartimentées. L'ensemble des propriétés micro- et nano structurale est à l'origine d'un meilleur comportement tribologique des films issus de cibles frittées. Les plus petites cristallites, mal organisées et la meilleure substitution de Ti par Al en réseau cubique génèrent une meilleure résistance à la fissuration, car ils entravent l'initiation et la propagation de fissures dans le

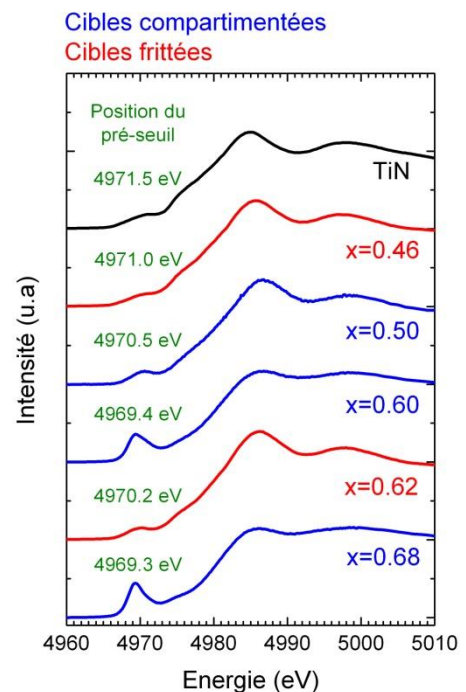


Figure VI.2 : Spectres XANES

revêtement (nanocomposite). C'est pourquoi, ces films ont un meilleur comportement à l'usure notamment la composition $x = 0,46$.

Dans le chapitre V, j'ai montré qu'il était possible d'élaborer des multicouches en utilisant une seule cible et en pulsant le gaz réactif à l'aide de la technique de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique (reactive gas pulsing process RGPP). Les premiers résultats obtenus sur la microstructure et le comportement tribologique des multicouches $Ti_{0,54}Al_{0,46}N/Ti_{0,54}Al_{0,46}$ montre que la diminution de la super-période conduit à l'augmentation de la résistance à l'usure des revêtements.

Perspectives

L'utilisation de sources de dépôt PVD faciles à mettre en œuvre telles que les cibles frittées est une solution intéressante pour l'amélioration des performances mécaniques des revêtements de protection (Ti,Al)N en les dotant d'une nanostructure complexe.

Dans une volonté d'améliorer constamment les performances mécaniques de ces revêtements, une stratégie de structuration contrôlée à différentes échelles peut être envisageable pour le futur en couplant la nano-structure des couches (Ti,Al)N (nano-composite) avec l'alternance de couches de différents matériaux via la technique d'élaboration par pulvérisation réactive à signal de commande cyclique (RGPP). La technique RGPP permet de réaliser des multicouches reproductibles et homogènes. Dans cette thèse, seule la périodicité des multicouches a été analysée. Il serait envisageable par la suite de faire varier d'autres paramètres d'élaboration tels que le rapport cyclique, la forme du signal de commande,...

Annexes

ANNEXE 1

Calcul des angles entre les plans du réseau cubique

→ Vecteurs fondamentaux du réseau cubique direct :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix}$$

→ Vecteurs fondamentaux du réseau réciproque :

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

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} 1/a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/a \end{pmatrix}$$

→ Vecteur du réseau réciproque \vec{G} dans l'espace de Fourier : $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$

$$\vec{G}_{111} = \begin{pmatrix} 1/a \\ 1/a \\ 1/a \end{pmatrix} \quad \vec{G}_{100} = \begin{pmatrix} 1/a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{G}_{220} = \begin{pmatrix} 2/a \\ 2/a \\ 0 \end{pmatrix}$$

Angle entre les plans (111) et (100) :

$$\beta = \arccos \left| \frac{\vec{G}_{111} \cdot \vec{G}_{100}}{\|\vec{G}_{111}\| \cdot \|\vec{G}_{100}\|} \right| = \arccos \left(\frac{\begin{pmatrix} 1/a \\ 1/a \\ 1/a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1/a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}}{\sqrt{3/a^2} \cdot 1/a} \right) = \arccos \left(\frac{1/a^2}{\sqrt{3/a^2} \cdot 1/a} \right)$$

Angle entre les plans (111) et (220) :

$$\beta = \arccos \left| \frac{\vec{G}_{111} \cdot \vec{G}_{220}}{\|\vec{G}_{111}\| \cdot \|\vec{G}_{220}\|} \right| = \arccos \left(\frac{\begin{pmatrix} 1/a \\ 1/a \\ 1/a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2/a \\ 2/a \\ 0 \end{pmatrix}}{\sqrt{3/a^2} \cdot \sqrt{8/a^2}} \right) = \arccos \left(\frac{4/a^2}{\sqrt{3/a^2} \cdot \sqrt{8/a^2}} \right)$$

$$\beta = 54,74^\circ \text{ entre (111) et (100)}$$

$$\beta = 35,26^\circ \text{ entre (111) et (220)}$$

$$\beta = 70,53^\circ \text{ entre (111) et (-111)}$$

$$\beta = 90^\circ \text{ entre (111) et (-220)}$$

Calcul des angles entre les plans du réseau hexagonal

→ Vecteurs fondamentaux du réseau hexagonal direct :

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

→ Vecteurs fondamentaux du réseau réciproque :

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

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

→ Vecteur du réseau réciproque \vec{G} dans l'espace de Fourier : $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$

$$\vec{G}_{001} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/c \end{pmatrix} \quad \vec{G}_{101} = \begin{pmatrix} 1/a\sqrt{3} \\ 1/a \\ 1/c \end{pmatrix} \quad \vec{G}_{102} = \begin{pmatrix} 1/a\sqrt{3} \\ 1/a \\ 2/c \end{pmatrix}$$

Angle entre les plans (001) et (101) :

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

Angle entre les plans (001) et (102) :

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

$$\beta = 90^\circ \text{ entre (100) et (001)}$$

$$\beta = 61,57^\circ \text{ entre (101) et (001)}$$

$$\beta = 42,73^\circ \text{ entre (102) et (001)}$$

$$\beta = 31,62^\circ \text{ entre (103) et (001)}$$

ANNEXE 2

Amincissement des films

1. Vue transverse

En général, les observations en section transverse permettent de donner des informations sur l'interface (substrat/film), la périodicité d'une multicouche ou l'évolution de la structure du film en fonction de l'épaisseur.

1.1. Collage sandwich

La préparation sandwich consiste à réaliser un collage face à face côté dépôt entre les deux morceaux du film préalablement clivés par une résine époxyde (M. Bond 610), afin de former un sandwich substrat/film/colle/film/substrat (figure 1). Cela va permettre de protéger les couches de surface pendant le processus d'amincissement. Après disposition du sandwich dans une presse, celle-ci est placée dans l'étude pendant

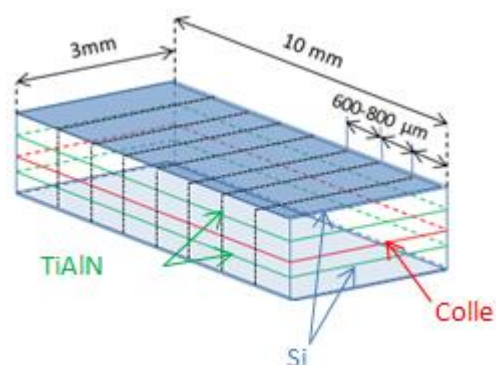


Figure 1 : Schéma représentant la découpe du sandwich en tranche.

2h à une température de 170°C afin de faire polymériser la colle. Par la suite, il est nécessaire de



Figure 2 : Scie à fil « W3242 ».

tronçonner le sandwich à une dimension plus faible pour permettre un amincissement par la méthode tripode (biseau). Le tronçonnage est réalisé à l'aide d'une scie à fil vertical « Modèle W3242 » (figure 2). Le fil qui est tendu verticalement entre deux bobines repose sur l'échantillon avec une très faible force d'application pour limiter les contraintes mécaniques. Le fil de coupe est en acier inoxydable sur lequel des particules de diamant de diamètre compris entre 5 et 60 micromètres sont incrustées. Des tranches de 600 à 800µm de largeur sont découpées.

1.2. Polissage mécanique

Nous réalisons par la suite le polissage de nos échantillons à l'aide d'une polisseuse « MultiPrep™ » (figure 3) qui permet la préparation de lame mince de façon semi-automatique. Grâce aux deux vis micrométriques du porte-objet (roulis et tangage), il est possible d'ajuster précisément l'inclinaison de l'échantillon par rapport au plan abrasif. Il est donc envisageable d'avoir un polissage parallèle ou avec un angle d'incidence déterminé,.... Un indicateur numérique permet de quantifier l'enlèvement de matière, qui peut être contrôlé en temps réel. La vitesse de rotation, la charge appliquée ainsi que

l'oscillation peuvent être réglées. L'échantillon est fixé sur un support en pyrex (figure 4) préalablement rectifié. Le collage de l'échantillon est réalisé avec une super glue sur une interface (Si/film/colle/film/Si) tel que la direction de polissage soit parallèle à la ligne de colle du sandwich. De



Figure 3 : Polisseuse « MultiPrep™ ».

manière générale, on admet que la profondeur dans laquelle des dégâts sont induits au cours du processus d'abrasion mécanique peut être trois fois supérieure à la taille du grain de l'abrasif utilisé. Etant donné que nous avons utilisé une scie à fil qui génère peu de défauts et des diamètres de grains abrasifs pouvant atteindre 60 μm , nous pouvons réaliser le pré-polissage directement avec le disque de 15 μm jusqu'à une profondeur de 180 μm . Ensuite, on diminue la granulométrie des disques abrasifs après avoir atteint la profondeur nécessaire pour éliminer les défauts liés au

disque précédant. Dans notre cas, nous avons utilisé des disques abrasifs contenant des grains de carbure de silicium de granulométrie décroissante qui sont enchâssés dans un support en PVC. Le tableau ci-dessous (tableau 1) résume les vitesses de rotation et la profondeur d'abrasion pour chaque taille de grain abrasif utilisé. La profondeur totale d'abrasion de la première face doit être comprise entre 300 et 350 μm . Il est important que le polissoir rotatif soit propre ainsi que les disques abrasifs. De plus, le déplacement de l'échantillon doit être fait de façon régulière en spirale de l'extérieur vers l'intérieur du disque pour éviter d'endommager l'échantillon par des débris.

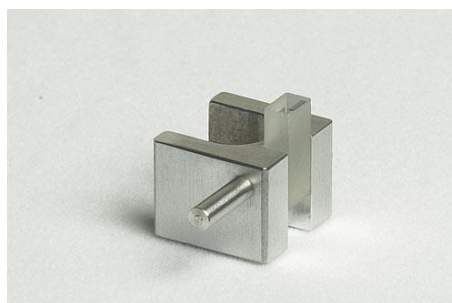


Figure 4 : Porte-objet « Bloc de pyrex ».

Taille du grain (μm)	Vitesse de rotation (tr/min)	Profondeur min d'abrasion (μm)
30	40	Dépend du mode de découpe
15	30	90
6	10	45
3	10	18
1	10	9
0,5	50	Jusqu'à poli miroir

Tableau 1 : Paramètres de polissage en fonction de la granulométrie de l'abrasif.

Le polissage final est réalisé à l'aide d'un feutre sur lequel est imbibée une solution de silice colloïdale avec des grains de (0,025 à 0,05 μm) de diamètre. Les grains ne sont pas fixes, mais ils sont retenus par le feutre et permettent d'avoir une action plus douce sur la surface de l'échantillon et éliminer toutes les rayures visibles. On suit la même procédure pour le polissage de la seconde face jusqu'à atteindre une épaisseur de 30-50 μm . Pour le biseau, on utilise un disque de 3 μm , et on incline le plateau de 2° à l'aide des vis micrométriques. On polit jusqu'à l'apparition des franges

d'interférence, puis on passe au disque de 1 μm et 0,5 μm afin d'éliminer les dernières rayures. L'origine des franges vient de la réflexion d'une partie de la lumière incidente sur la face observée et sur la face opposée qui ressortent par la face d'entrée. En raison de la différence de marche, les deux faisceaux réfléchis sont déphasés et interfèrent entre eux. Ensuite, on fixe avec de la résine époxydique l'échantillon sur une rondelle de cuivre de 3mm de diamètre de telle sorte que la partie biseautée soit centrée sur la rondelle pour réaliser le bombardement ionique.

1.3. Bombardement ionique



Figure 5 : Precision ion polishing system GATAN.

Le mécanisme du bombardement ionique peut être résumé par l'interaction entre des particules ioniques et le matériau. En général, on utilise des éléments donnant des ions à forte masse atomique. Les ions sont créés sous vide à l'aide d'une décharge électrique qui les accélère sous quelques keV (Argon) en un faisceau focalisé. Ce faisceau est dirigé sur la surface à amincir, où les ions pénètrent le matériau jusqu'à frapper successivement différents atomes avec une énergie suffisante pour les déplacer. Ces atomes qui sont projetés dans le solide entraînent de nouvelles collisions (collisions en cascade) qui provoquent un arrachement d'atomes de la surface. La vitesse d'amincissement dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions, de la densité électronique du faisceau, des masses relatives de l'échantillon à amincir et de la structure cristalline de ce dernier.

L'amincissement par bombardement ionique est réalisé à l'aide du système « Precision Ion Polishing System GATAN » (figure 5). Ce dispositif est équipé d'une chambre sous vide permettant de travailler dans un vide de 10^{-4} - 10^{-5} Pa et de deux canons à ions classiques (effet Penning). La rondelle est disposée sur le porte-objet de l'appareil de sorte que l'échantillon biseau soit centré sur le faisceau d'ions. Les deux faces de l'échantillon sont bombardées en utilisant une rotation sectorielle simple, sans attaquer la zone mince de front, mais par l'arrière ou perpendiculairement à la ligne de colle du sandwich. On utilisera un angle de 4 à 5 ° par rapport au plan de l'échantillon pour la surface de dessus et un angle de 7 à 8 ° pour la surface de dessous (figure 6). L'angle est plus important pour ce dernier pour limiter l'abrasion de la rondelle. Une tension d'accélération de 5keV a été utilisée.

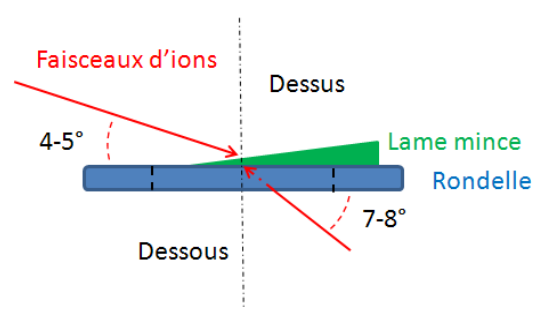


Figure 6 : Schéma illustrant le bombardement ionique de la lame mince.

2. Vue plane

Ce procédé d'amincissement permet d'obtenir une vue plane en passant par le bombardement ionique. La première étape consiste à découper un disque de 3 mm de diamètre à partir d'un échantillon brute. Cette nouvelle géométrie circulaire va permettre de limiter la redéposition durant le bombardement ionique.

2.1. Carottage

Dans notre cas de figure, la découpe du disque est réalisée à l'aide d'une carotteuse à ultrason « Model 601 TPC-Tool Ultrasonic Cutter » (figure 7) . Cette technique consiste à prélever avec un trépan à ultrason un échantillon de faible dimension à partir d'un échantillon brute, afin de faciliter son amincissement. Cette méthode utilise un générateur à ultrasons pour mettre en vibration un axe métallique. Celui-ci porte en son extrémité un outil de découpe creux mis en vibration latérale avec une très faible amplitude. Un lubrifiant avec de l'abrasif est utilisé entre l'outil et l'objet.



Figure 7 : Carotteuse à ultrason « 601 TPC-Tool ultrasonic cutter »

L'abrasif constitué de grains de matériaux plus durs que l'échantillon va le découper avec précision. Cette technique est rapide, elle permet de produire en une seule opération un échantillon de la forme et de la dimension souhaitées. De plus, les dégâts mécaniques sont faibles et les risques thermiques inexistant. Cependant, l'inconvénient majeur est que cette technique ne peut être utilisée sur des matériaux ductiles ou très fragiles. Nous avons utilisé un trépan circulaire d'un diamètre de 3 mm avec une poudre abrasive de carbure de bore.

2.2. Polissage mécanique.

Le polissage mécanique va permettre de diminuer l'épaisseur des disques pour limiter le temps de bombardement ionique. On utilise la polisseuse « MultiPrep™ » en mode face parallèle. On vient disposer le disque sur le plot en pyrex, que l'on colle côté dépôt. On polit le disque jusqu'à obtenir une épaisseur finale compris entre 30 et 50 μm .

2.3. Bombardement ionique.

Le disque est disposé sur le porte-objet de façon à n'avoir aucun jour entre l'échantillon et le plot pour limiter au maximum la redéposition. L'échantillon est fixé sur le porte-objet côté dépôt. Contrairement à la cross-section, une seule face de l'échantillon sera bombardée (côté Si) en utilisant une rotation sectorielle simple et un angle de 4 à 5 ° par rapport au plan de l'échantillon avec une tension d'accélération de 5 keV.

3. Artefacts de préparation

L'abrasion mécanique intervient dans le domaine de la déformation plastique, ce qui peut créer de nombreux défauts au sein du matériau (écrouissage, dislocation, création de fissure,...). Ce type de préparation peut aussi induire une modification chimique par pollution, transport de matière ou diffusion d'espèces. Dans le cas du bombardement ionique, l'implantation d'ions, la création de zone amorphe, l'augmentation de la rugosité et un changement de stœchiométrie ou de phase à cause de la température peuvent être observés.

ANNEXE 3

Traitement des oscillations EXAFS

Les oscillations $\chi(E)$ observées dans la région EXAFS sont dues à la modification de la fonction d'onde du photoélectron éjecté par un effet d'interférence lié à la présence des atomes voisins de l'atome excité. L'extraction des oscillations nécessite l'application de la formule suivante au spectre expérimental:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad \text{Eq.1}$$

$\mu(E)$: Coefficient d'absorption mesuré

$\mu_0(E)$: Absorption atomique pour un atome sans environnement (absorption atomique).

$\chi(E)$: Partie oscillante du spectre EXAFS.

L'onde associée au photoélectron est émise dans le solide, une partie de cette onde est diffusée par les atomes voisins et interfère avec l'onde émise. Ainsi, l'état final dépend du résultat de ces interférences, est fonction du vecteur d'onde k du photoélectron, qui est lié à l'énergie E du photon incident. Pour relier $\chi(E)$ aux paramètres structuraux, il est nécessaire de convertir l'énergie en vecteur d'onde du photoélectron à l'aide de la relation:

$$k = 2\pi \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{h^2}} \quad \text{Eq.2}$$

E : L'énergie du photon incident.

E_0 : L'énergie du seuil d'absorption.

m_e : Masse de l'électron.

h : Constante de Planck.

Le calcul de la partie oscillante, dans l'hypothèse de phénomène de diffusion simple et de rétrodiffusion, selon l'approximation de l'onde plane et pour une distribution gaussienne des atomes voisins autour de l'atome central, donne la formule de l'EXAFS (Eq. 3) qui explicite les informations cristallographiques contenues dans les oscillations. Les atomes voisins de l'atome absorbeur sont modélisés par des couches sphériques successives (1,2,...,i) situées à des distances R_1, R_2, \dots, R_i , chacune d'entre elles étant peuplée par N_i atomes :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i^*}{k \cdot R_i^2} |f_i(k, \pi, R_i)| \cdot e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k, R_i)) \quad \text{Eq.3}$$

Facteur de phase :

- $(2kR_i + \varphi_i(k))$: Déphasage total subi par le photoélectron au cours d'un aller-retour entre l'atome absorbeur et un atome voisin. Ce terme inclut le parcours du photoélectron entre les deux atomes, et les déphasages dus à la rétrodiffusion sur le diffuseur et à la traversée du potentiel de l'atome central.

Facteur d'amplitude :

- $|f_i(k, \pi, R_i)|$: Amplitude de rétrodiffusion des atomes voisins i .
- S_0 : Facteur d'amplitude prenant en compte les excitations multiples.
- $\exp(-2R_i/\lambda(k))$: Terme d'amortissement dû au libre parcours moyen λ du photoélectron.
- $\exp(-k^2\sigma_i^2)$: Terme d'amortissement des oscillations de type Debye-Waller, rendant compte du désordre statique et de l'agitation thermique (σ_i^2 : écart quadratique moyen par rapport à la position de l'atome).
- N_i^* : Nombre effectif d'atomes voisins dans la couche i . Il dépend du nombre d'atomes N_i réellement contenus dans la couche i , mais aussi pour chaque atome j de la couche i , de l'angle α_j^i entre la direction de polarisation du faisceau incident et la direction de la liaison avec l'atome central :

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i} \cos^2 \alpha_j^i \quad \text{Eq.4}$$

Dans le cas d'échantillons polycristallins, ce terme se réduit à la valeur moyenne, soit N_j , le nombre d'atomes voisins diffuseurs à la distance R_j . Les oscillations EXAFS sont déterminées par des paramètres cristallographiques (R_i, N_i, σ_i) et des paramètres électroniques ($|f_i(k, \pi, R_i)|, \varphi_i(k, R_i), \lambda(k)$). Ces derniers paramètres sont généralement tirés de la littérature ou calculés à partir de système de référence. Une procédure de traitement des spectres expérimentaux permet d'extraire les paramètres cristallographiques en réalisant une transformée de Fourier (TF) des oscillations.

$$F(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \cdot \chi(k) \cdot e^{2ikR} dk \quad \text{Eq.5}$$

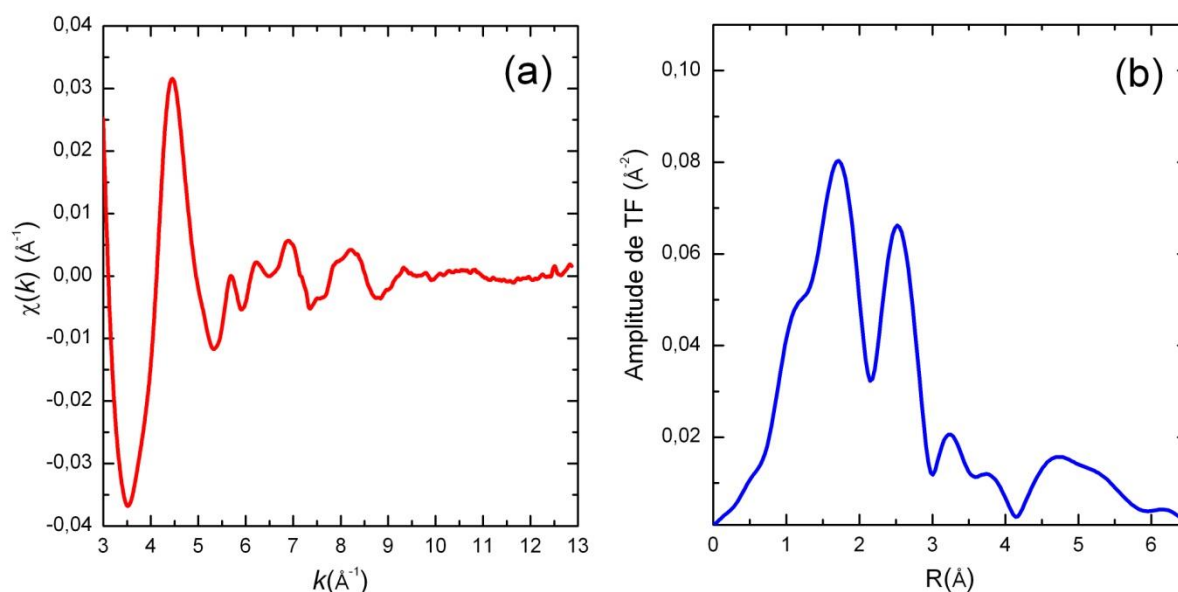


Figure 1 : Exemple de traitement des données enregistrées au seuil K de Ti à l'aide du logiciel ATHENA pour la composition $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$; (a) spectre $\chi(k)$ EXAFS ; (b) amplitude de la TF du spectre EXAFS calculée dans une fenêtre comprise entre 3,6 et 10 Å.

Ainsi, on passe de l'espace en vecteur d'onde k (Figure 1.a) à la distribution radiale des atomes voisins de l'atome absorbeur (Figure 1.b). En ce qui concerne $\chi(k)$, les oscillations s'amortissent rapidement pour des grandes valeurs de k . Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la fonction $\chi(k)$, il est possible de la multiplier par un facteur k^n . Un fenêtrage est réalisé sur la pseudo-fonction de distribution radiale (Figure 1.b) pour éliminer les pics secondaires et amplifier les pics principaux (zone d'intérêt) de telle sorte à réduire les effets de bords. Il est possible de déterminer les paramètres structuraux en modélisant les oscillations du spectre expérimental à l'aide d'un logiciel d'ajustement. Nous avons utilisé le logiciel IFEFFIT, en particulier le programme ATHENA, qui prend en compte la diffusion multiple et permet l'ajustement du signal EXAFS dans l'espace des R et des k.