



# Propriétés d'endommagement de films de nitrure de titane et d'aluminium étudiées à l'échelle nanométrique

Marie-Hélène Tuilier

Université de Haute Alsace, Mulhouse

# Collaborateurs

---

**Université de Haute Alsace:** *MMPF, Mulhouse.*

Maria GIRLEANU,

Marie-José PAC,

Gilles ARNOLD,

Grégory COVAREL,

Pascal LOUIS,

Myriam BROSSE

**Université de Franche Comté :** *FEMTOST-MN2S, Montbéliard,*

Christophe ROUSSELOT

**Université Louis Pasteur:** *IPCMS-GSI, Strasbourg,*

Ovidiu ERSEN

Jacques WERCMANN

**Ecole des Mines de Douai:** L. KHOUCHAF.

# Plan

---

I- Introduction

II- Expériences

III- Principaux résultats

IV- Conclusions

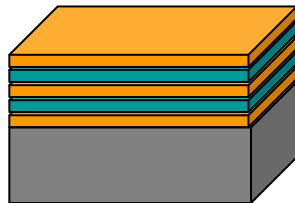
V- Perspectives

# I- Introduction : Revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$

Nitru de Titane  
**TiN**

- 😊 Bonnes propriétés mécaniques
- 😞 Oxydable

**cfc**  
de type NaCl



Multicouche TiN/AlN

Nitru d'aluminium  
**AlN**

- 😊 Bonne résistance à l'oxydation
- 😞 Fragile

**hc**  
de type wurzite



Ternaire  $Ti_{1-x}Al_xN$

# I- Introduction : Revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$

---

L'ajout d'Al à TiN améliore la résistance à l'oxydation (outils de coupe)



$x < 0.6$ : Meilleures performances mécaniques obtenues lorsque Al substitue Ti dans le réseau cubique de TiN.

$x > 0.6$ : Le réseau prend la symétrie hexagonale de AlN et la résistance à l'usure et à l'endommagement est moindre.

La nanostructuration en domaines riches en Al et riches en Ti améliore des propriétés mécaniques et tribologiques.

*H. W. Hugosson et al. JAP. 93, 4505 (2003)*

*P. H. Mayrhofer et al. APL 83, 2049 (2003).*

*K. Kutschej et al. SCT 200, 2358 (2005).*

# I- Introduction : Organisation des films $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

---

L'organisation des films aux différentes échelles détermine les caractéristiques de l'endommagement.

- Structure électronique
- Structure cristallographique
- Nanostructuration
- Texture

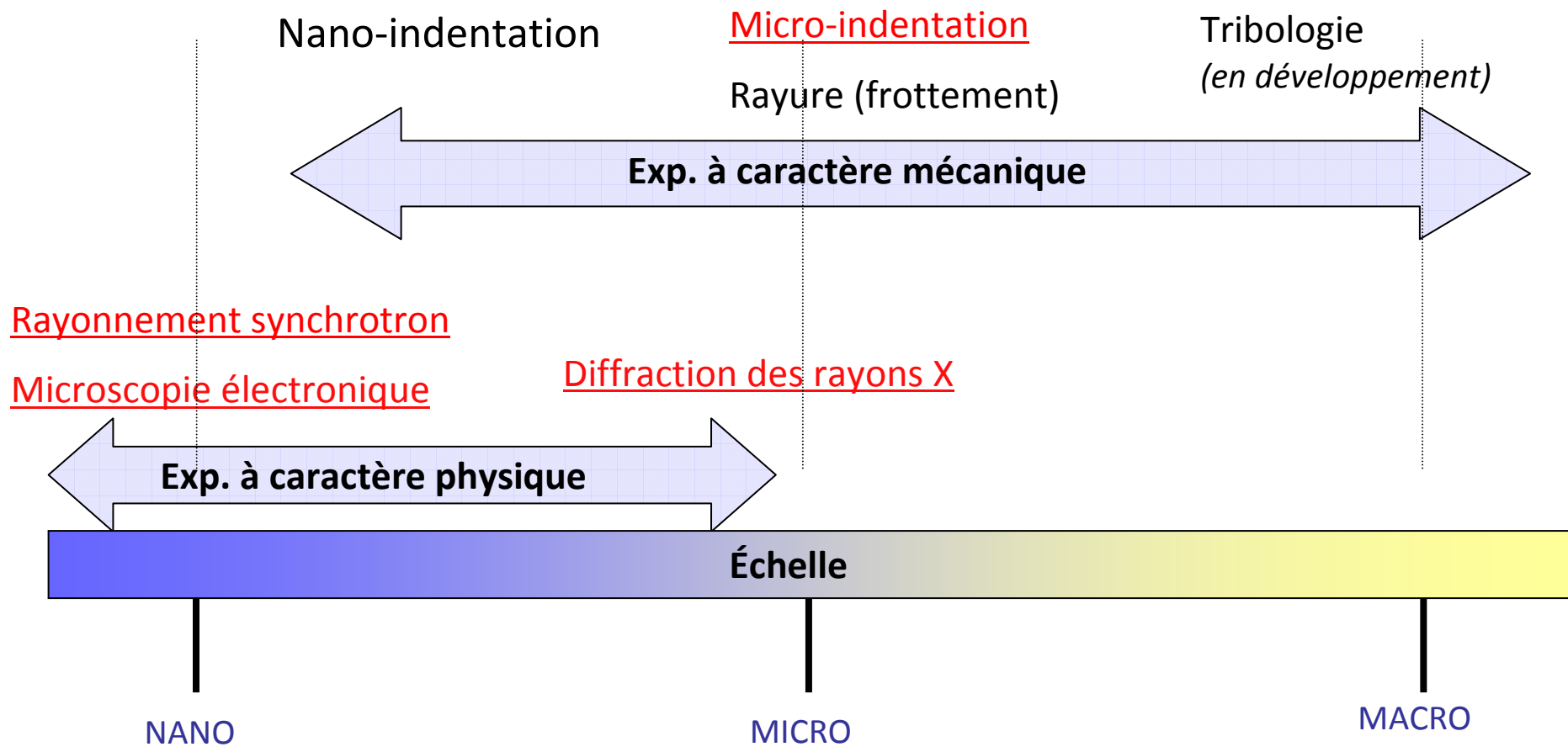
## II- Expériences : Méthodes d'étude

---

- Structure électronique : XAFS
- Nanostructuration : XAFS
- Structure cristallographique : DRX
- Texture : MET et DRX
- Endommagement : indentation, MEB et MET sur lames FIB.

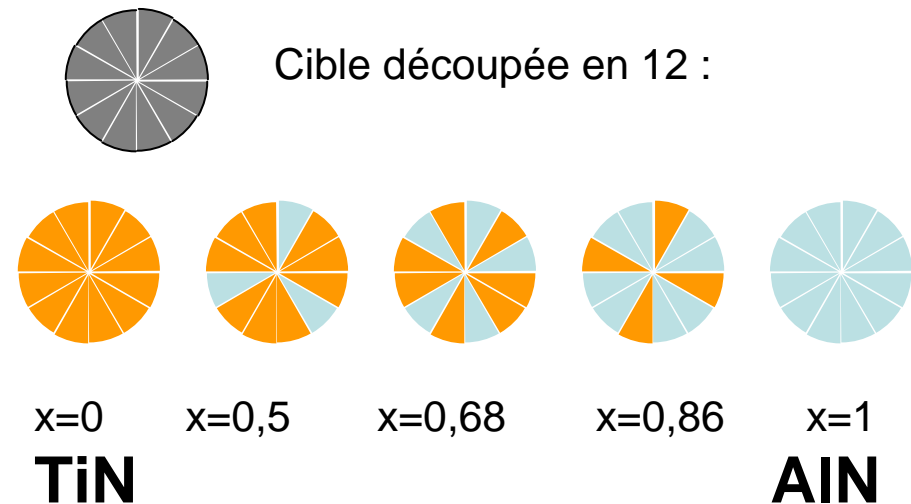
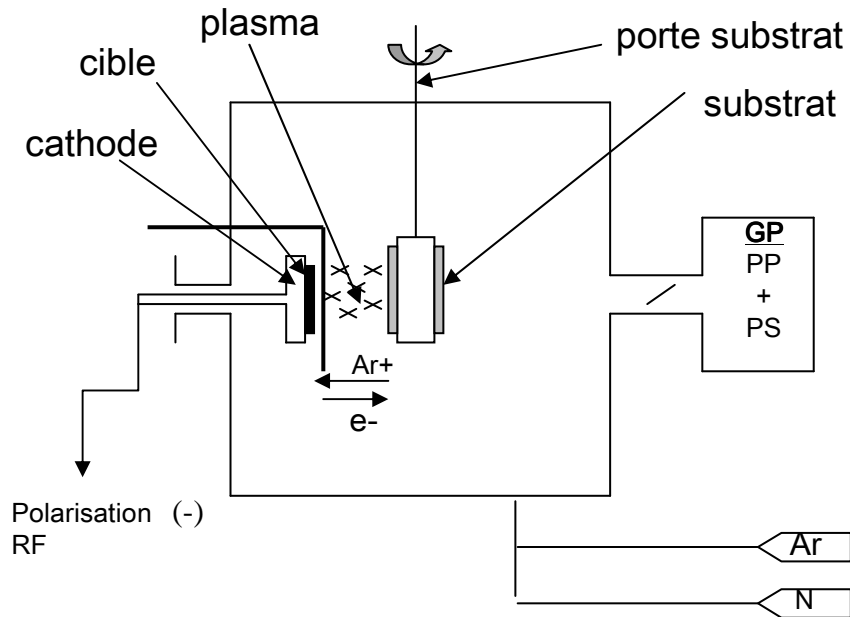
## II- Expériences

### Relations entre propriétés physiques et mécaniques



# II- Expériences : Préparation des films

## Pulvérisation magnétron réactive



### Substrats

- ▶ Si (100) (dépôts 0.2-2 mm):  
→ DRX, XAFS
- ▶ Acier (dépôts 2 mm) :  
→ Micro-indentation, MET

Conditions de dépôt : T ambiante

- Favoriser une croissance colonnaire
- Minimiser les contraintes résiduelles
- Favoriser la stœchiométrie

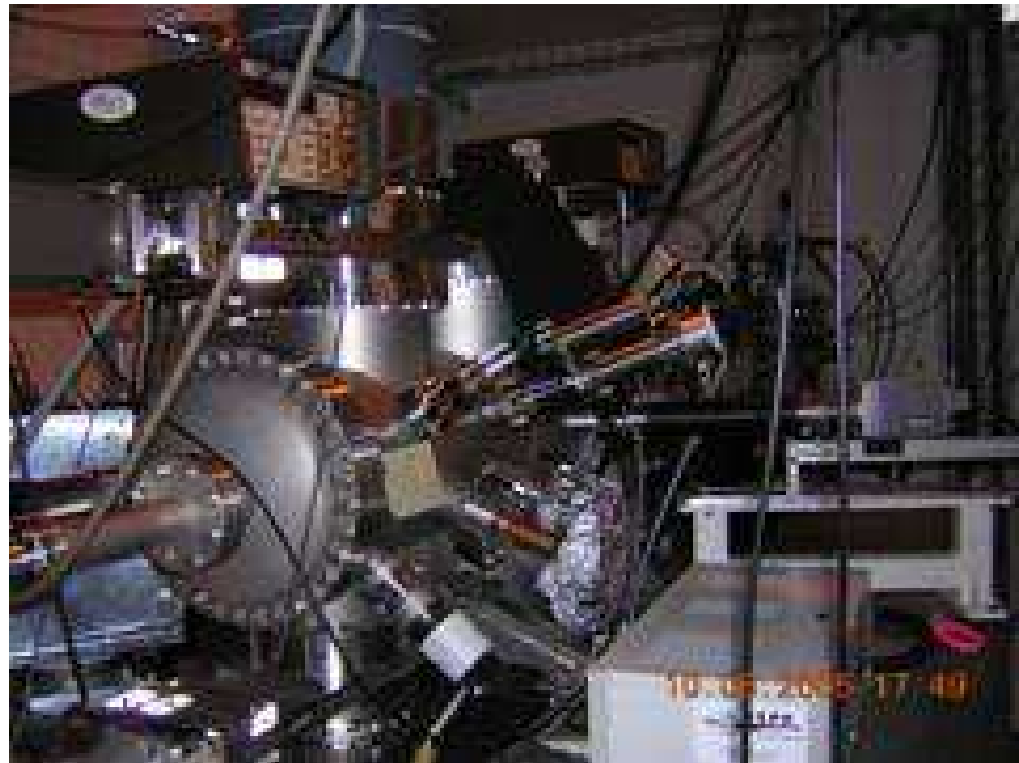
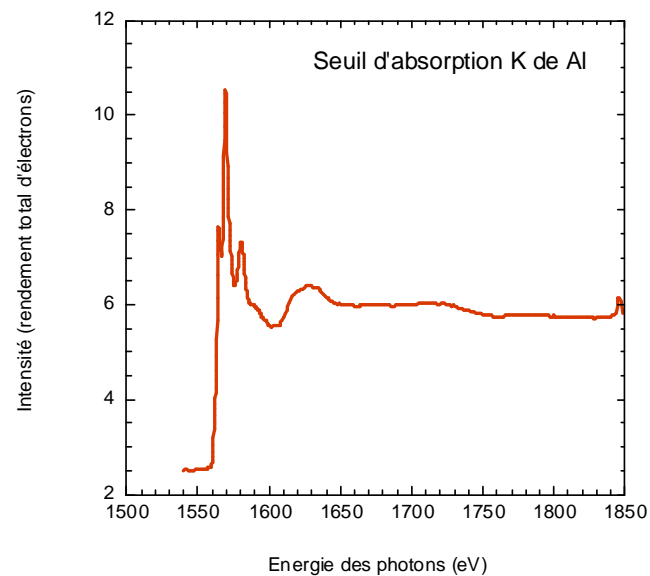
## II- Expériences : Spectroscopie d'Absorption des rayons X

---

**Seuil K de Ti (4950-5600 eV)**

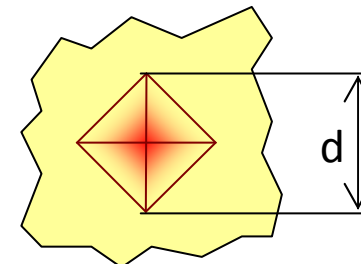
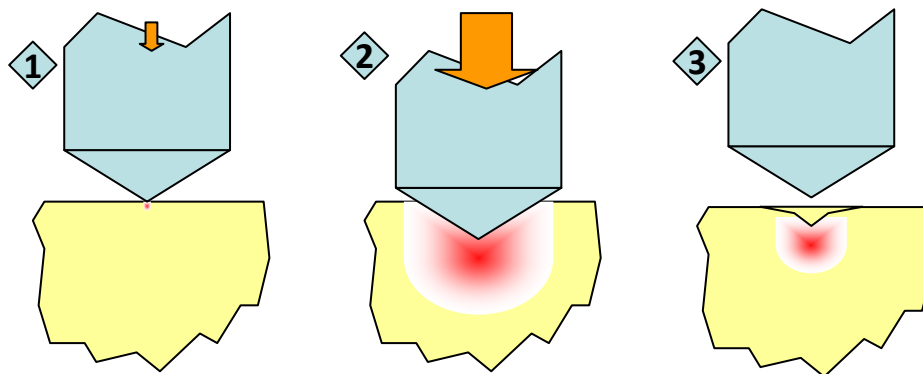
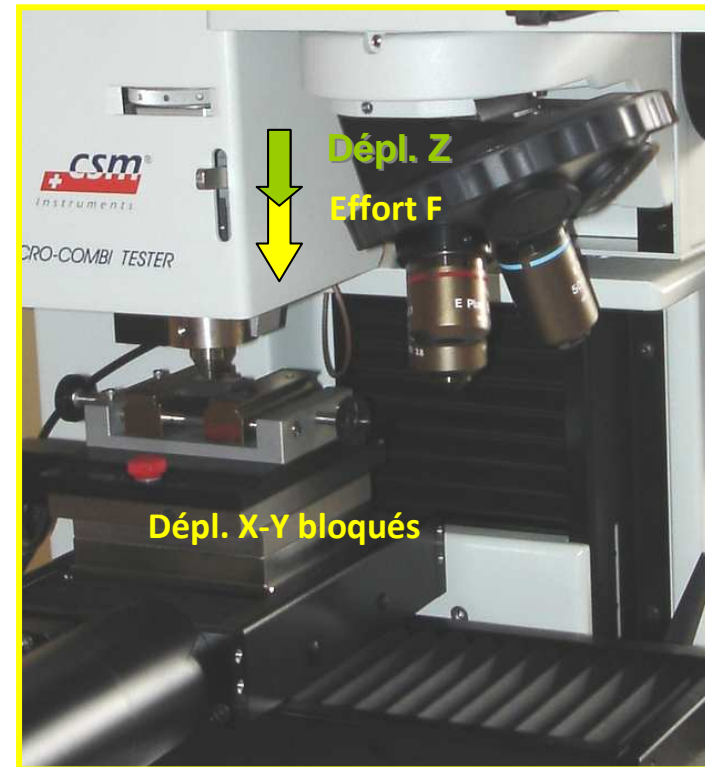
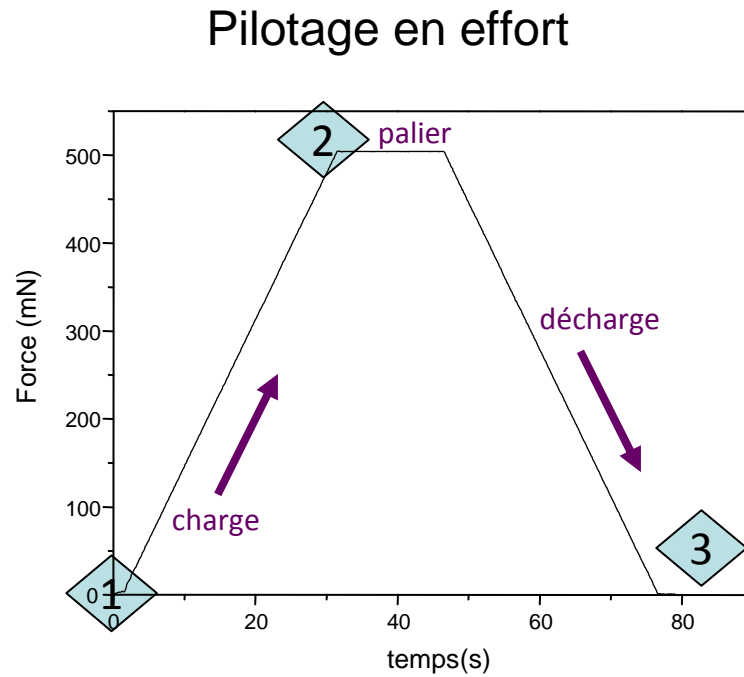
**Seuil K de Al (1500-1850 eV)**

spot :  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$



**Ligne micro-XAFS LUCIA (Swiss Light Synchrotron, PSI, Suisse)**

## II- Expériences : Micro-indentation (Vickers)



$$H_v = \frac{F}{A_v}$$

## II- Expériences: MEB, MET, FIB

---

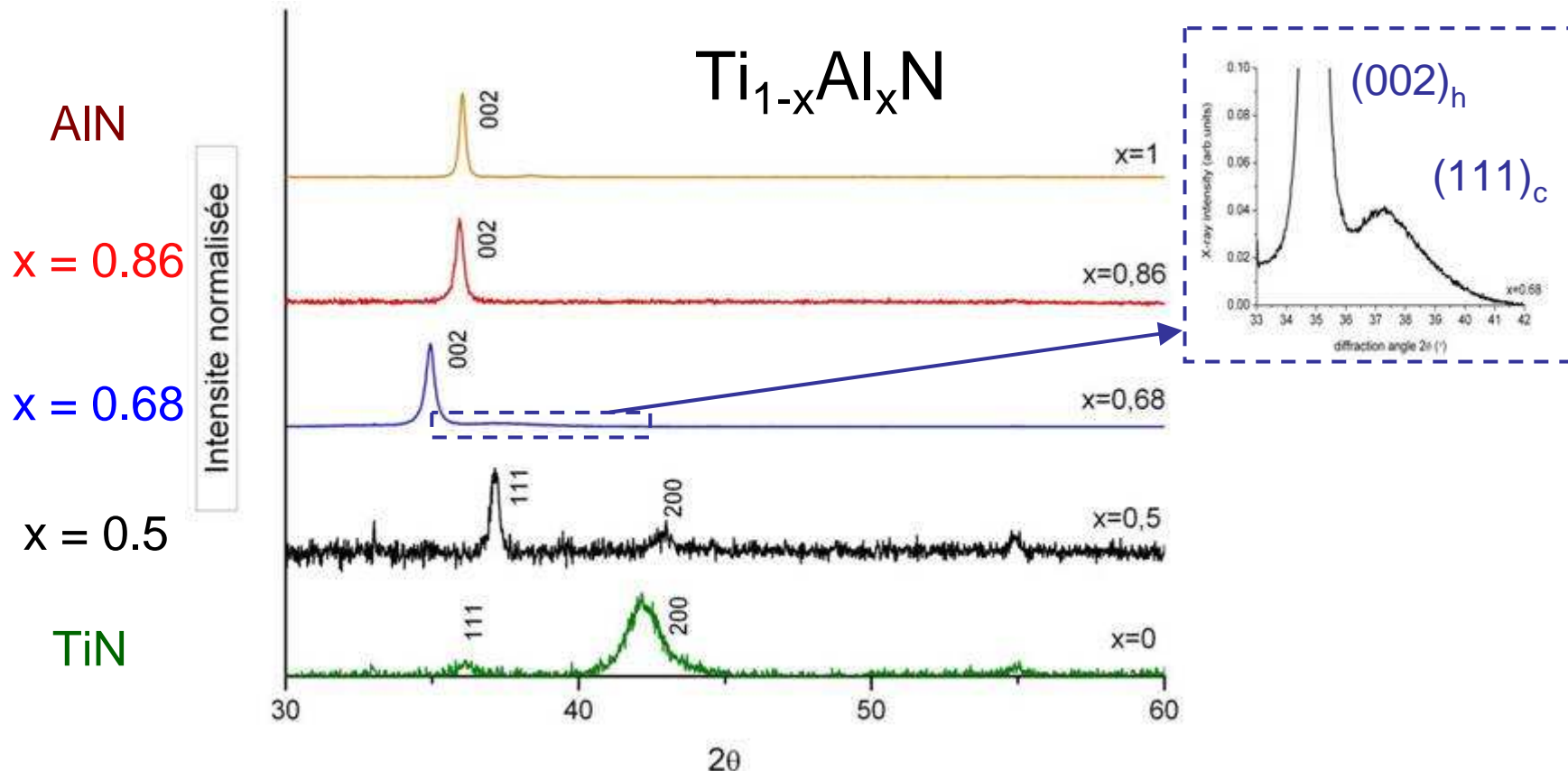
**MEB** : microscope Zeiss Supra 40, source à émission de champs Schottky)

Vues de dessus des empreintes d'indentation réalisées sous charge de 0,5 N.

**MET** : microscope à haute résolution TOPCON 002B.

Images transversales des empreintes d'indentation découpées par faisceau d'ions focalisé (FIB), réalisées au CP2M (Marseille)

### III- Résultats : Diffraction des rayons X



Réseau cubique cfc un peu contraint  
 $x=0$  (TiN),  $x=0.50$ ,  
 Grains fins

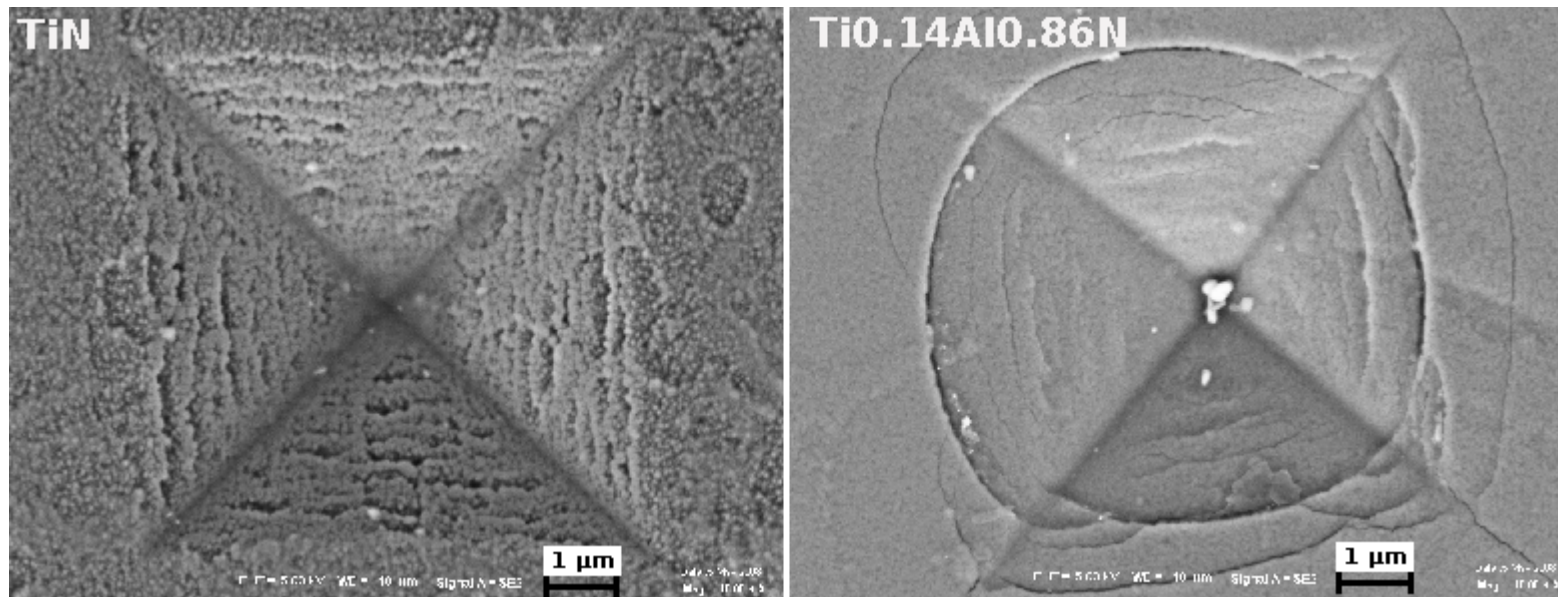
Réseau hexagonal  
 $x=0.86$ ,  $x=1$  (AIN)  
 Grains plus longs

$x=0.68$  : coexistence des pics  $(002)_h$  et  $(111)_c$   
 → cfc + hc

### III- Résultats : Empreintes d'indentation - MEB

---

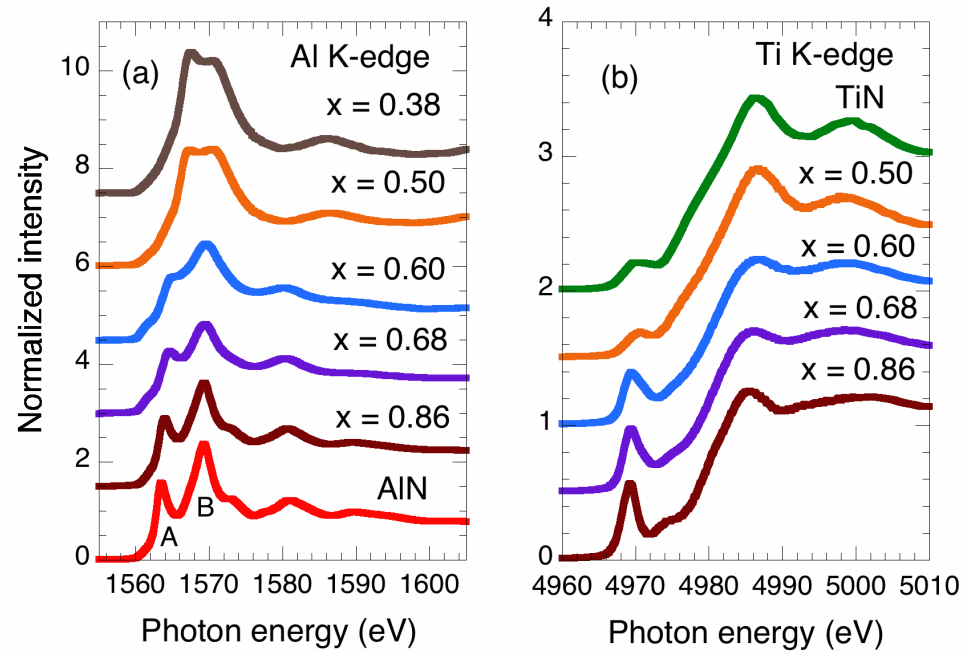
Micro-indentation : indenteur Vickers, charge 500 mN



Comportement  
ductile

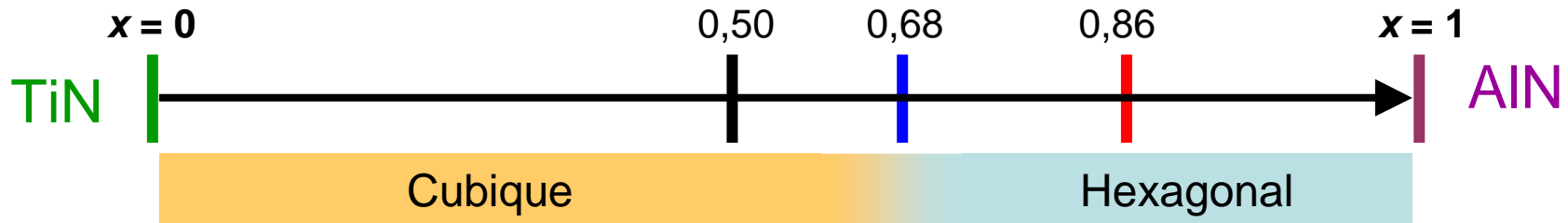
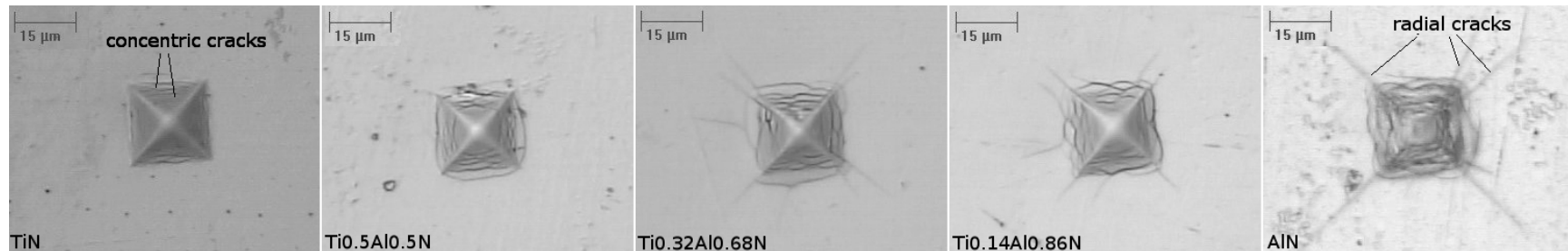
Comportement  
fragile

# III- Résultats: Spectroscopie d'absorption des rayons X



ductile

fragile



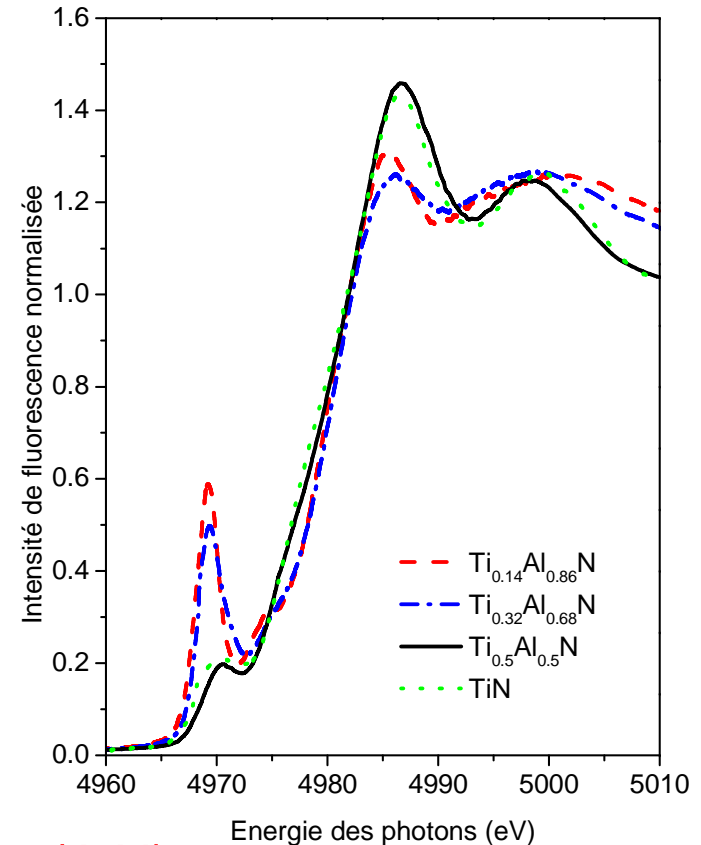
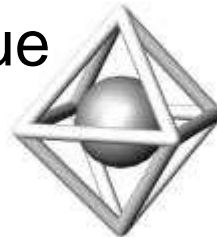
# III- Résultats: Seuils d'absorption

Seuil du Ti:

Pré-pic intense → site tétraédrique  
(hc)



Pré-pic faible → site octaédrique  
(cfc)



$x=0.86$  : pré-pic intense → Ti substitue Al dans  $(\text{AlN})_h$

$x=0.50$   
 $x=0$  (TiN) } pré-pic faible →  $(\text{TiN})_c$

$x=0.68$  : pré-pic atténué → coexistence des 2 environnements

# Analyse EXAFS

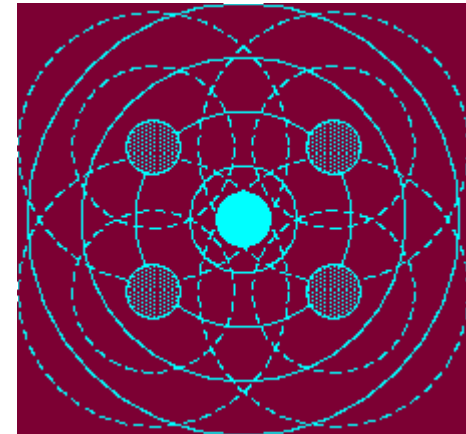
---

Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) :  
Le photon X est absorbé dans un niveau de cœur (K). Un photo électron est éjecté avec l'énergie cinétique du photon incident moins son énergie de liaison. Le photoélectron est diffusé par les atomes voisins et l'onde diffusée interfère avec l'onde incidente.

Il en résulte une modulation du coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons varie.

La modulation du coefficient d'absorption peut s'écrire comme la somme des parcours du photoélectron diffusant sur les atomes voisins.

*S.I. Zabinsky et al., PRB 52, 2995 (1995)*



$$\chi(k) = \sum_{\text{Parcours}} \chi_{\text{parcours}}(k, \text{Amp}(k), \text{Phase}(k), \text{paramètres des parcours})$$

# III- RESULTATS: Simulation EXAFS

---

## Code IFEFFIT

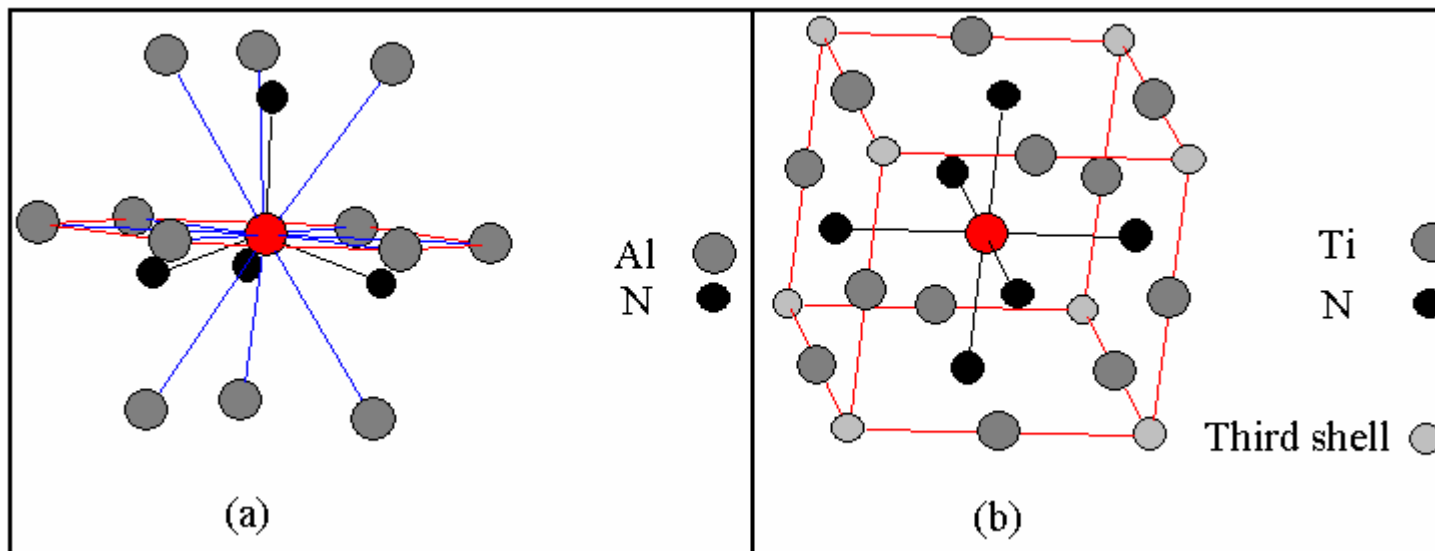
- Calculs ab initio de spectres EXAFS théoriques simulant :
  - Ti dans TiN cubique:  $FEFF_c$  (Ti),
  - Ti dilué dans AlN cubique:  $FEFF_c$  (Al),
  - Ti dilué dans AlN hexagonal :  $FEFF_h$  (Al),
  - Ti substituant Al dans AlN hexagonal:  $FEFF_h$  (Ti).
- Affinement en diffusion simple en utilisant ARTEMIS.

Cette méthode permet de déterminer des distances cubiques et hexagonales qui peuvent être comparées aux distances déduites des paramètres de maille en DRX, et de différencier les environnements cubique et hexagonal de Al et Ti présents dans le même échantillon.

*B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, 537-541 (2005)*

# Ordre local autour des atomes métalliques

---



# Ordre local dans AlN et TiN

AlN : réseau hexagonal (wurtzite)

( $a_h = 3.112 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 4.982 \text{ \AA}$ ).

**Al en environnement tétraédrique:**

1 N :  $\frac{3c_h}{8} = 1.87 \text{ \AA}$

3 N :  $\sqrt{\frac{a_h^2}{3} + \frac{c_h^2}{64}} = 1.90 \text{ \AA}$

6 Al dans le plan:  $\sqrt{\frac{a_h^2}{3} + \frac{c_h^2}{4}} = 3.07 \text{ \AA}$

6 Al hors plan:  $a_h = 3.112 \text{ \AA}$



TiN : réseau cubique B1 NaCl

( $a_c = 4.242 \text{ \AA}$ )

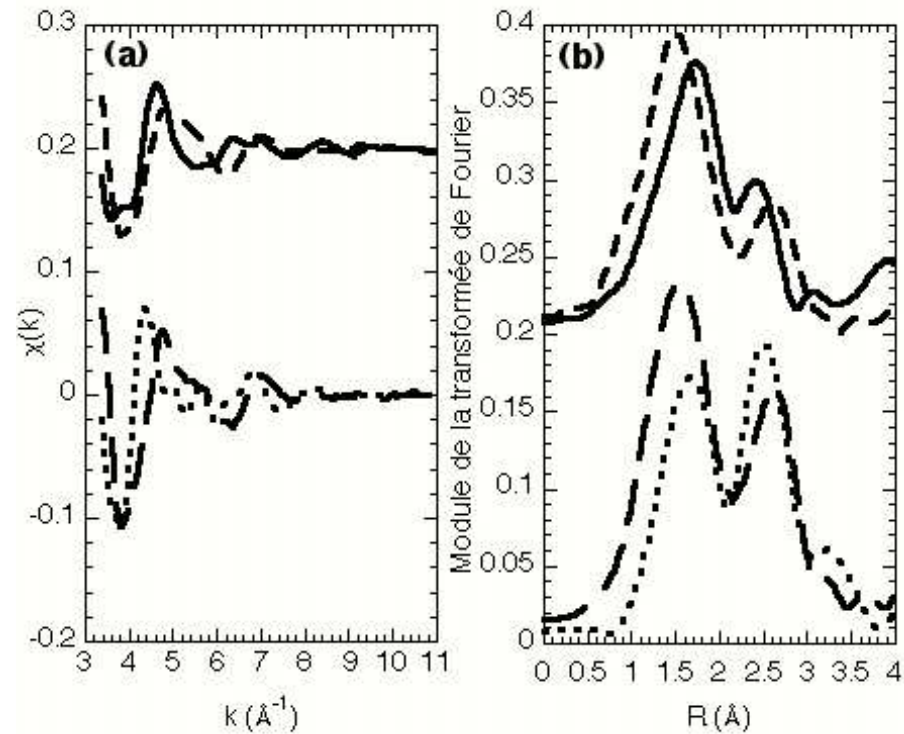
**Ti en environnement octaédrique:**

6 N :  $\frac{a}{2} = 2.121 \text{ \AA}$

12 Ti :  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 3.00 \text{ \AA}$



# Résultats EXAFS



Spectres EXAFS au seuil K de Ti,  $c(k)$  et transformées de Fourier des données  $\chi(k)$  pondérées en  $k$

En haut  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  (trait plein),  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$  (tirets).

En bas  $\text{TiN}$  (points),  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  (tirets).

# III- RESULTATS: analyse EXAFS

---

**TiN** : distances interatomiques plus courtes que celles déduites de la DRX

→ présence de joints de grains (croissance colonnaire)

**x = 0.68** : différenciation entre distances hexagonales et cubiques pour Ti et Al

→ Nanostructuration : - domaines enrichis en Al, à caractère hexagonal  
- domaines enrichis en Ti à caractère cubique.

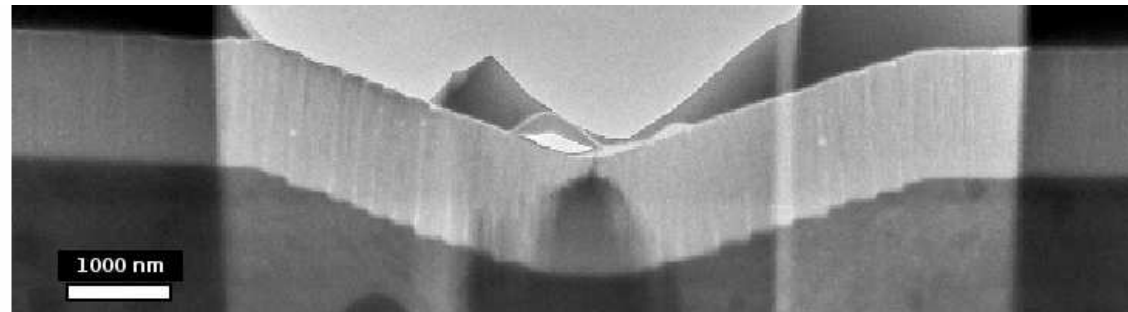
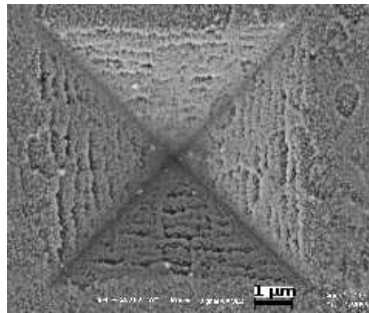
**x= 0.86** : distances hexagonales plus longues pour Ti que pour Al

→ domaines hexagonaux distordus ou joints de grain riches en Ti.

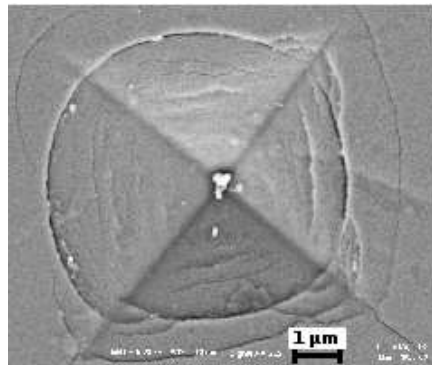
### III- Résultats: Vues transverses de l'indentation

---

TiN



Ti<sub>0.14</sub>Al<sub>0.86</sub>N



Vues transverses des empreintes d'indentation découpées par faisceau d'ions focalisé (FIB),

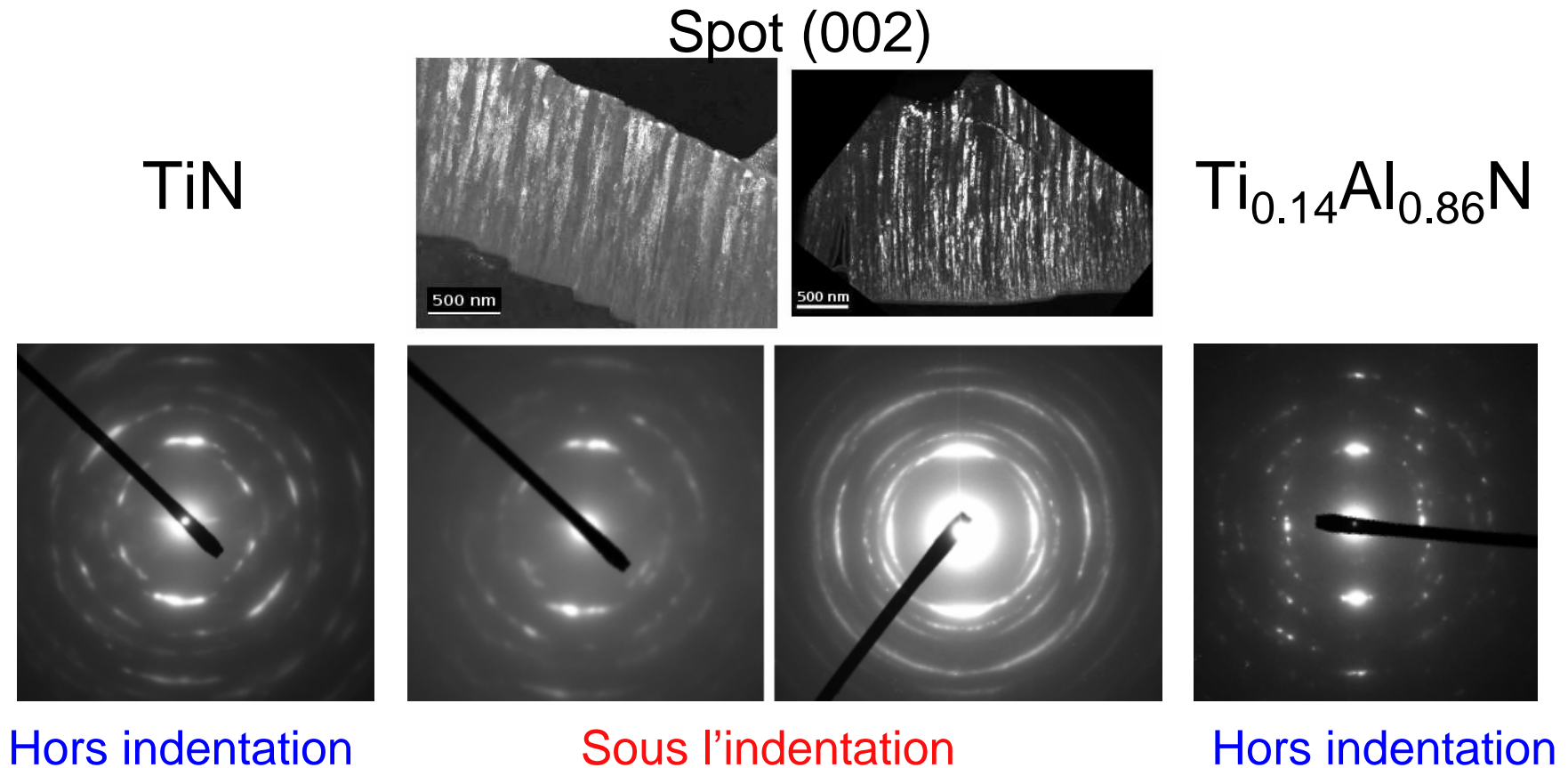
### III- Résultats: Vues transverses de l'indentation

---

- TiN :
- pas de fissuration,
  - empreinte de l'indenteur visible à l'interface revêtement-acier,
  - apparition de marches à l'interface

$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  : Fissures de part et d'autre de la zone indentée et à l'interface substrat / couche.

### III- Résultats: Images de la zone indentée



TiN : glissement des grains le long des joints de grains

$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  : courbure des colonnes

## IV- Conclusions

---

### Films riches en titane :

- liaison covalente : fort recouvrement des orbitales
- structure cubique : l'aluminium s'incorpore dans le réseau cubique de TiN,
- faible texturation, proportion importante de joints de grains à caractère amorphe (mise en évidence par la comparaison XAFS-DRX),
- Croissance en petits grains qui glissent le long des joints de grain



**Caractère ductile**

apparition de marches à l'interface

## IV- Conclusions

---

### Films riches en aluminium :

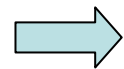
- liaison iono-covalente
- structure hexagonale : avec des nano-grains riches en Ti pour les compositions intermédiaires (mise en évidence par XAFS).
- Microstructure colonnaire (grande longueur de cohérence), bonne cristallinité, faible proportion de joints de grains



**Caractère fragile**  
apparition de fissurations

# V- Perspectives : Simulation numérique de l'indentation

Modélisation par éléments finis (ABAQUS) : chargement axisymétrique



Calcul de la contrainte horizontale en fin de chargement (0.5 N)

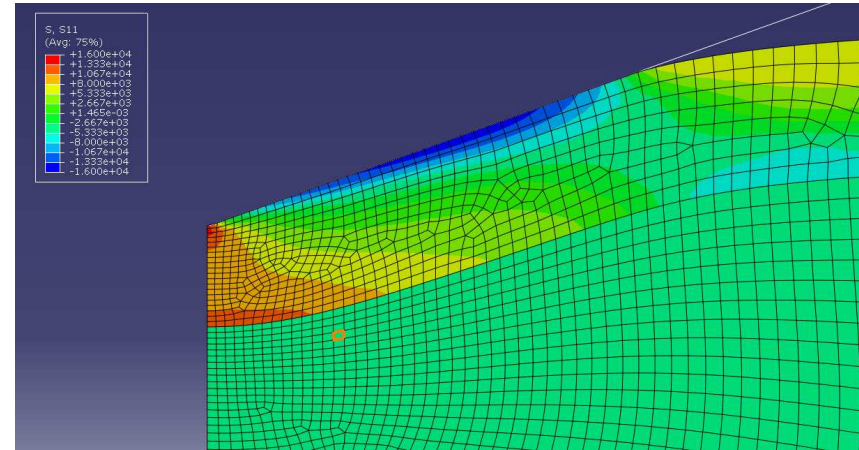
**TiN** : loi bilinéaire élasto-plastique pour le film et le substrat.

La contrainte diffuse sur tout le film.

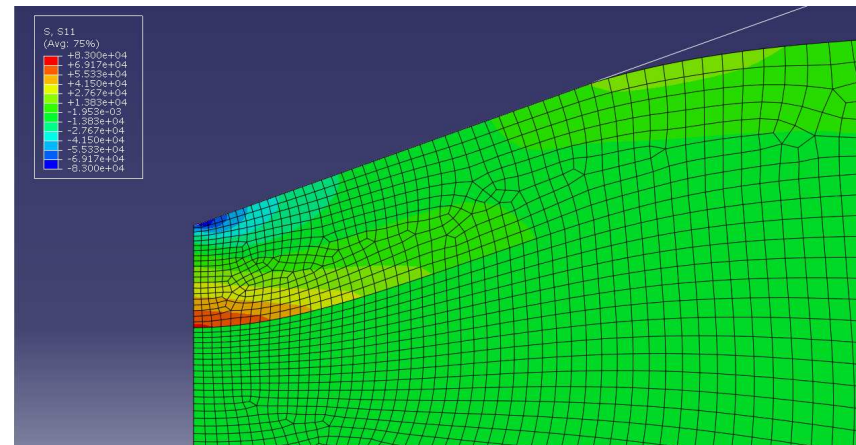
**AlN** : loi linéaire plastique pour le film.

La contrainte est environ 6 fois plus élevée que pour TiN.

Concentration de contraintes sous l'indenteur.



Répartition de contraintes sur TiN



Répartition de contraintes sur AlN

# V- Perspectives : Diffraction anormale des rayons X

---

Expériences sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL

Deux points principaux à préciser :

- la géométrie des grains en utilisant les propriétés de cohérence du rayonnement synchrotron
- la concentration en titane cubique et hexagonal dans les grains, en utilisant conjointement les sélectivités de la DRX et du XAFS (énergie variable).





# Approche électronique : TiN

**Calcul théorique de densités d'états électroniques (DOS) (théorie: DFT)**

Etats occupés (non sondés en XAS):  
Forte interaction métal-ligand

→ Caractère covalent lié à la grande dureté.

XAS : transitions électroniques

Seuil du Ti : 1s-4p

Prépic : transition 1s-3d (sous-bandes  $t_{2g}$  et  $e_g$  dues au champ cristallin)

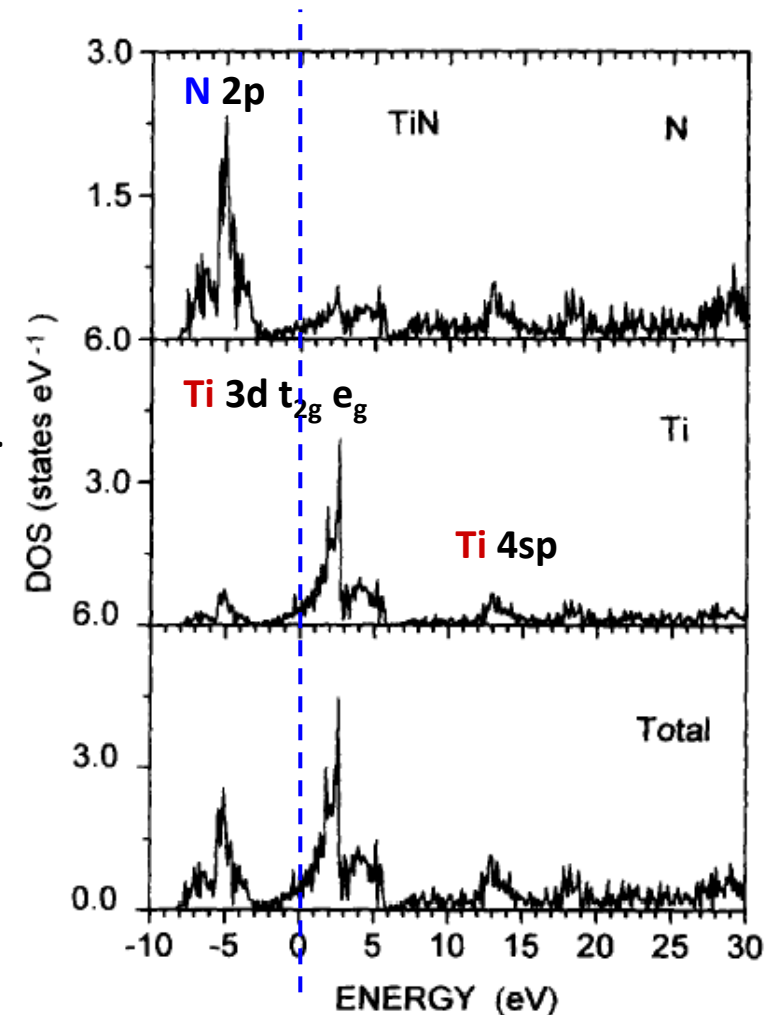


Fig. 1. Total DOS of TiN projected on the Ti and N sites.

# Structure électronique de **AlN**

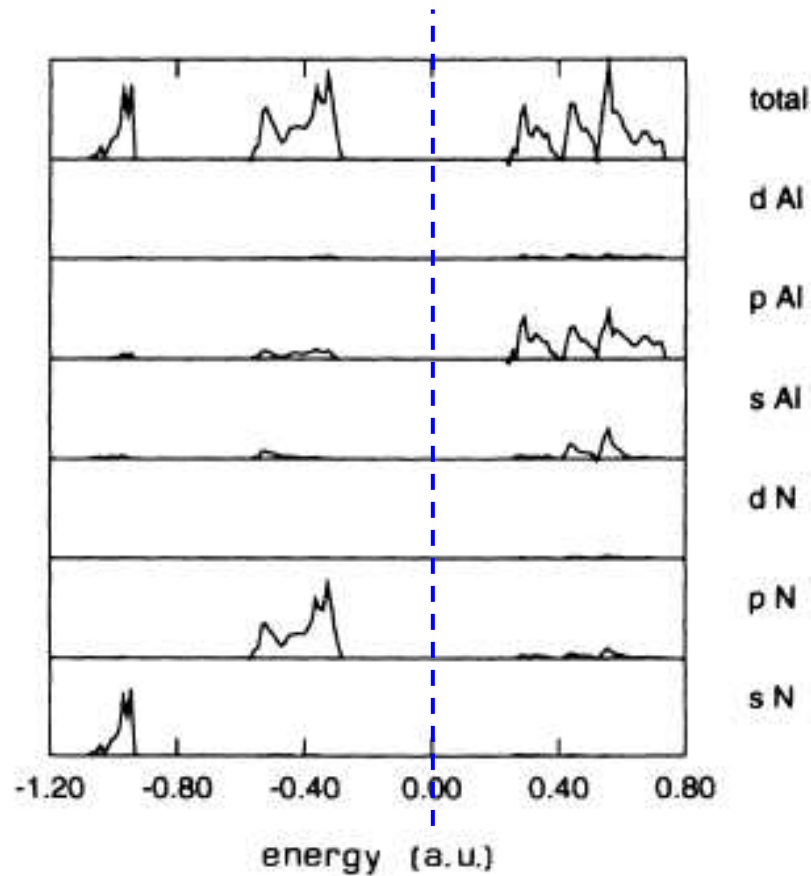
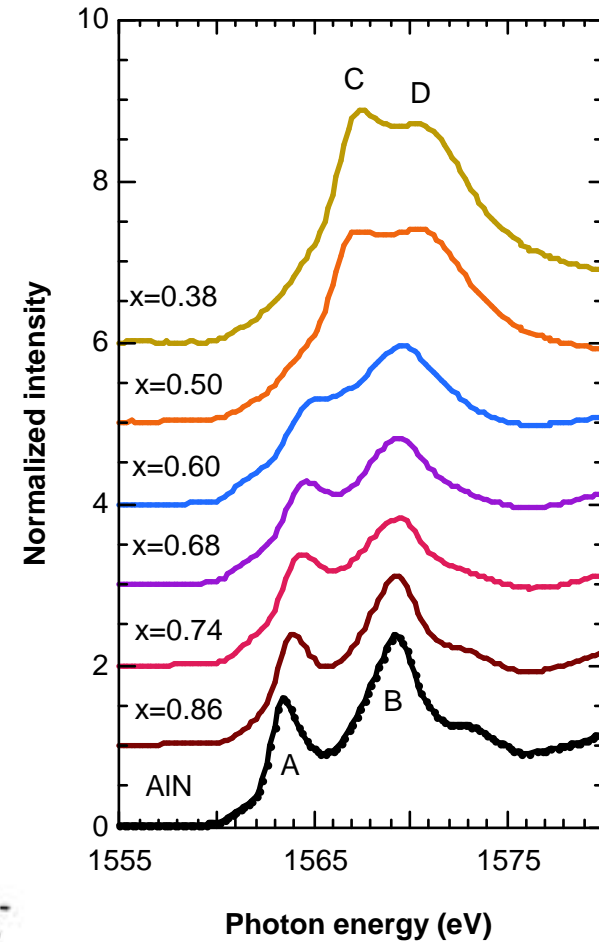


FIG. 3. Atomic orbital projections of the density of states obtained with the 6-21G\* basis set for the wurtzite phase of AlN.



Transitions électronique 1s-3p

*E. Ruiz et al., PRB 49, 7115 (1994)*

# Structure électronique - questions

---

La forte interaction des états liants métal-ligand est associée au caractère covalent et à la dureté.

Seuil du Ti : l'augmentation de l'intensité du prépic du XANES quand la concentration en Al augmente indique-t-elle un déplacement de la DOS vers les états inoccupés, et donc un caractère plus ionique et des liaisons moins directionnelles ?

Seuil du Al : le déplacement du seuil d'absorption vers les grandes énergies lorsque la concentration en Ti augmente correspond-il à une diminution de la DOS inoccupée, à laquelle peut être associé un fort recouvrement, et donc un caractère plus covalent ?

Des calculs de DOS sont nécessaires pour comprendre ces évolutions dans le système  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ .

# Ordre local dans AlN et TiN

AlN : réseau hexagonal (wurtzite)

( $a_h = 3.112 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 4.982 \text{ \AA}$ ).

**Al en environnement tétraédrique:**

1 N :  $\frac{3c_h}{8} = 1.87 \text{ \AA}$

3 N :  $\sqrt{\frac{a_h^2}{3} + \frac{c_h^2}{64}} = 1.90 \text{ \AA}$

6 Al dans le plan:  $\sqrt{\frac{a_h^2}{3} + \frac{c_h^2}{4}} = 3.07 \text{ \AA}$

6 Al hors plan:  $a_h = 3.112 \text{ \AA}$

TiN : réseau cubique B1 NaCl

( $a_c = 4.242 \text{ \AA}$ )

**Ti en environnement octaédrique:**

6 N :  $\frac{a}{2} = 2.121 \text{ \AA}$

12 Ti :  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 3.00 \text{ \AA}$



# Principaux résultats de l'analyse EXAFS

---

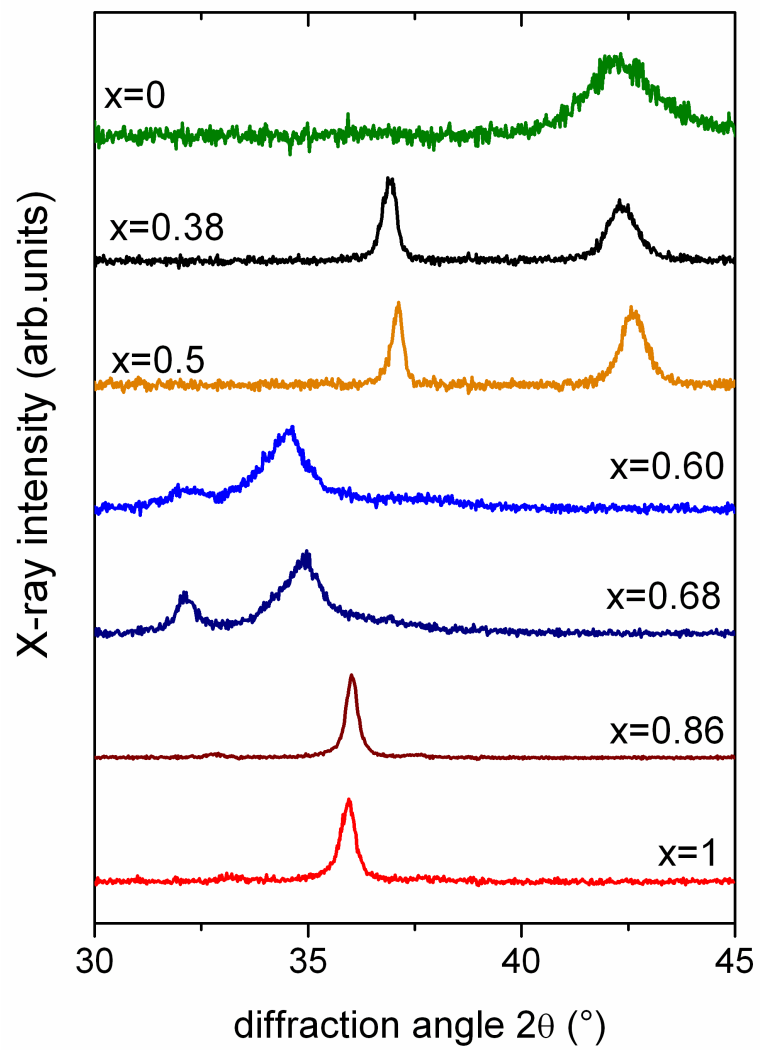
**TiN** : distances interatomiques plus courtes que celles déduites de la DRX  
→ présence de joints de grains (croissance colonnaire)

**x = 0.68** : différenciation entre distances hexagonales et cubiques pour Ti et Al  
→ Nanostructuration avec des domaines enrichis en Al, à caractère hexagonal et des domaines enrichis en Ti à caractère cubique.

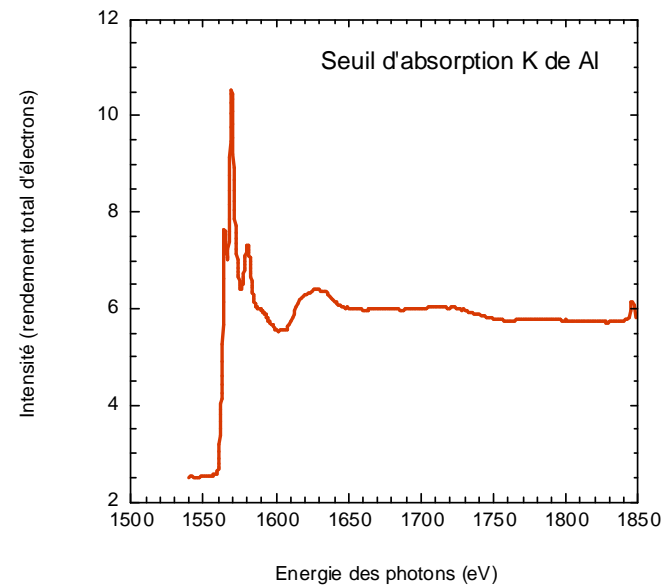
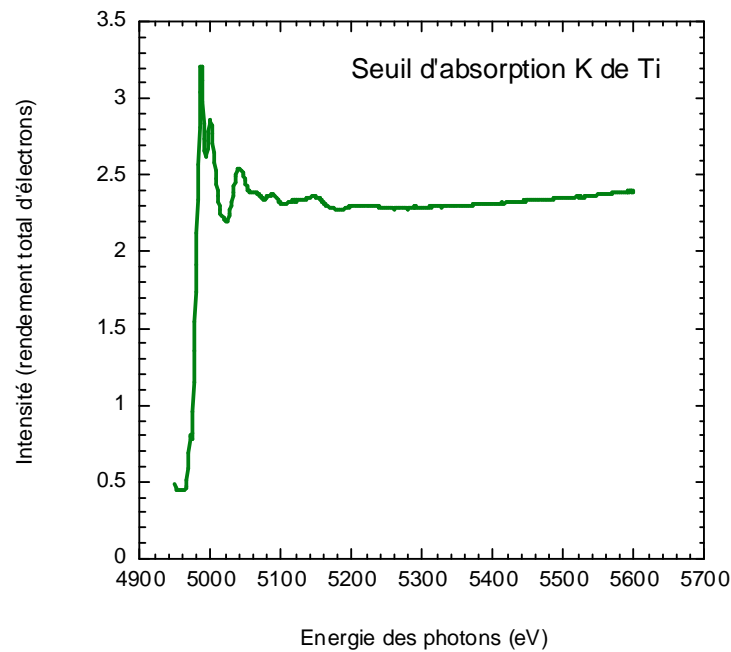
**X= 0.86** : distances hexagonales plus longues pour Ti que pour Al  
→ domaines hexagonaux distordus.

Nanostructuration au sein des films ternaires, à l'origine des qualités de ces revêtements.

# DRX



# EXAFS au seuils K de Ti et Al



$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i^*}{k \cdot R_i^2} A_i(k) \cdot e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k))$$

# Paramètres de maille et distances interatomiques

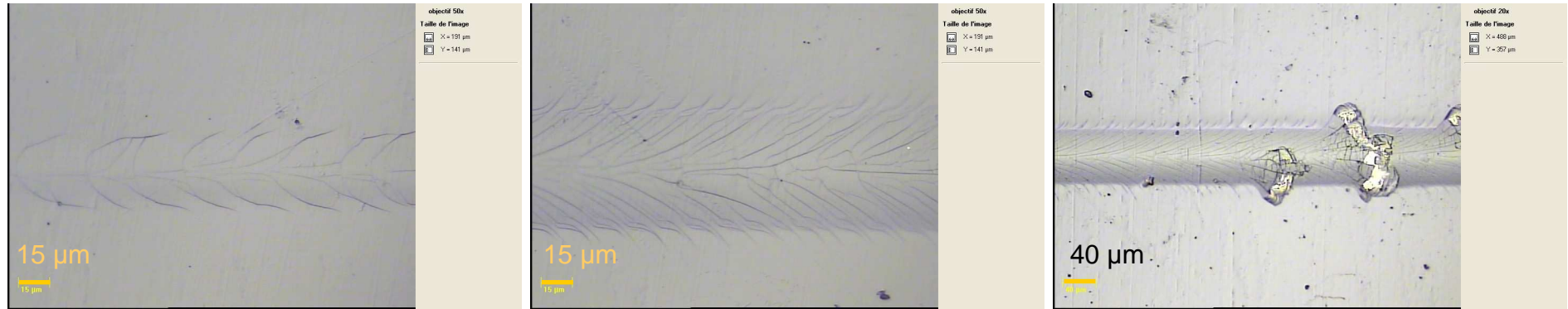
## XRD ET XAFS aux seuils K de Ti et Al

x	<b>XRD</b> a <sub>c</sub> (Å)	a <sub>h</sub> (Å)	c <sub>h</sub> (Å)	<b>EXAFS</b> Pair	R <sub>c</sub> (Å)	R <sub>h</sub> (Å)	σ(Å <sup>2</sup> )
0	4.26 ± 0.01	–	–	Ti-N Ti-Ti	2.11 ± 0.02 2.99 ± 0.02	– –	0.013 0.014
0.50	4.17 ± 0.01 <sup>1</sup> 4.22 ± 0.01 <sup>2</sup>	–	–	Ti-N Ti-metal Al-N	2.10 ± 0.02 2.96 ± 0.04 2.12 ± 0.04	– – 1.94 ± 0.04 (BN)	0.010 0.006 0.008
0.68	4.18 ± 0.03	3.21 ± 0.01	5.13 ± 0.01	Ti-N Ti-metal Al-N Al-metal	2.10 ± 0.04 2.96 ± 0.04	1.95 ± 0.04 3.19 ± 0.04 1.96 ± 0.04 3.20 ± 0.04	0.004 0.012 0.006 0.010
0.86	–	3.12 ± 0.01	4.99 ± 0.01	Ti-N Ti-metal – Al-N Al-metal	– – –	1.94 ± 0.02 3.17 ± 0.04 1.89 ± 0.04 3.09 ± 0.04	0.006 0.012 0.008 0.010
1	–	3.11 ± 0.01	4.99 ± 0.01	Al-N Al-Al	– –	1.89 ± 0.02 3.09 ± 0.04	0.006 0.010

M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, L. Khouchaf, SCT (sous presse, 2006)

# Rayure : résultats préliminaires

Revêtement ternaire :  $\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$



2,5 N

13 N

15 N

Revêtement	Charge Critique (Moyenne)
Ti N – 1.275 µm	9.78 N
$\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ – 1.634 µm	9.18 N
$\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$ – 2.13 µm	15.08 N
$\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$ – 1.89 µm	11.41 N
Al N – 1.175 µm	7.93 N

# Interprétation des seuils d'absorption

---

Spectre K: transition électronique 1s-np.

Deux approches:

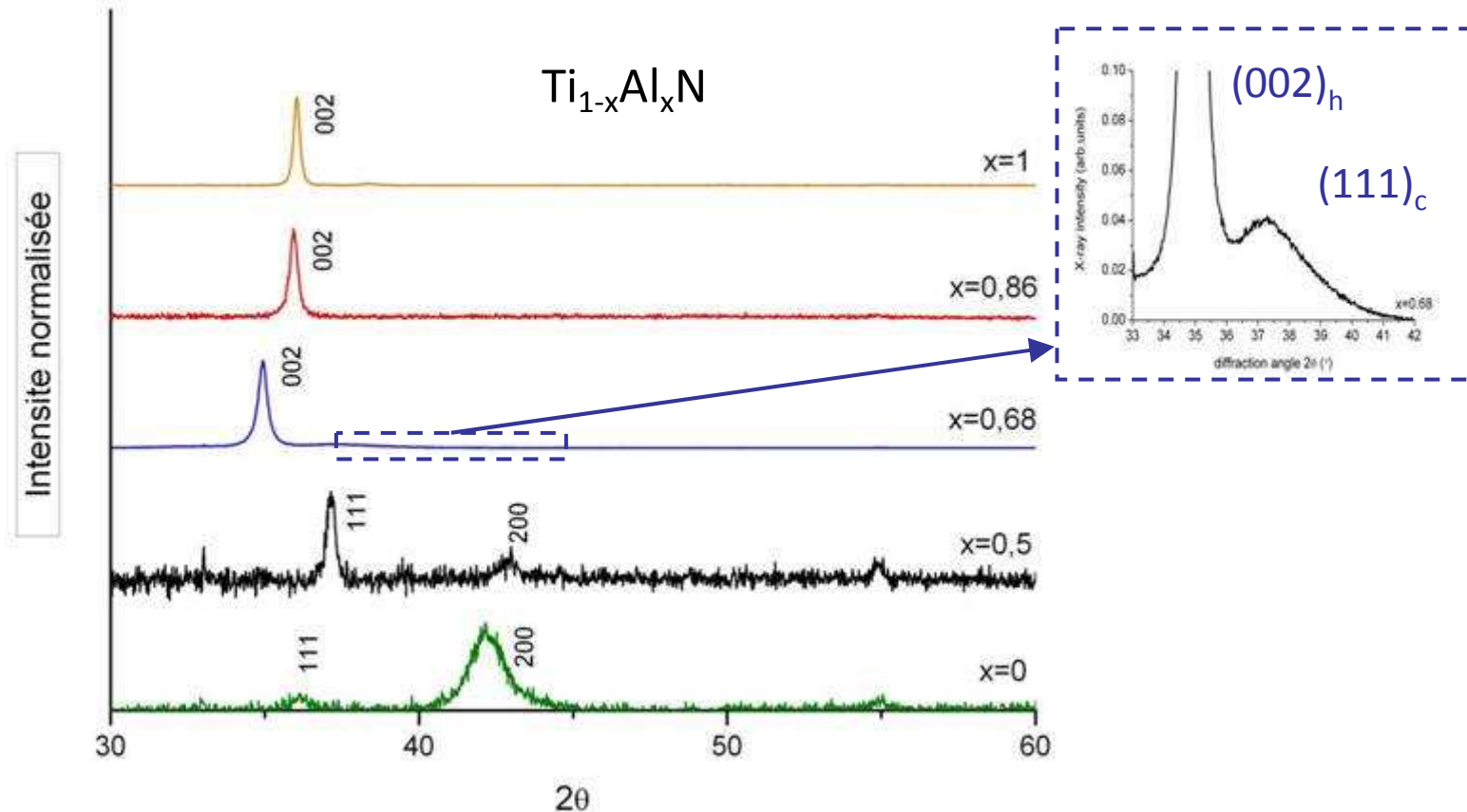
- Approche structurale: (largement développée dans les oxydes, beaucoup moins dans les nitrures).

La symétrie du site métallique détermine les structures au seuil.

- Approche de structure électronique :

La comparaison avec les structures de bande permettent une interprétation qualitative (on néglige le trou en couche interne), mais utile, des structures au seuil.

## II- Expériences : diffraction des rayons X



$x=0$  (TiN) : réseau cfc un peu contraint

$x=0.50$  : décalage vers les grands  $\theta$ /  $x=0$   
 →  $a_c$  diminue (Al + petit que Ti)

$x=1$ (AlN) : réseau hc

$x=0.86$  : décalage vers les petits  $\theta$ /  $x=1$   
 →  $a_h$  augmente (Ti + gros que Al)

$x=0,68$  : coexistence des pics (002)<sub>h</sub> et (111)<sub>c</sub>  
 → cfc + hc