

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

M.-H. Tuilier, M. Gîrleanu, M.-J. Pac, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, M. Brosse,
Laboratoire Mécanique, Matériaux et Procédés de Fabrication, Université de Haute Alsace, F-68093 Mulhouse.

C. Rousselot
Institut FEMTO-ST, (CNRS-UFC), BP 71427, F-25211 Montbéliard.

O. Ersen, J. Werckmann
Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (CNRS-ULP), 23 rue du Loess, F-67087
Strasbourg.

L. Khouchaf
Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul, BP.838, F-59508 Douai.

Résumé: Les films de nitrure métallique sont largement utilisés dans l'industrie comme revêtements protecteurs contre l'usure et l'oxydation. Nous avons étudié des films minces de nitrure ternaire de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ préparés par pulvérisation cathodique réactive. Les tests de micro-indentation mettent en évidence des différences de comportement vis-à-vis de l'endommagement selon la composition, en relation avec la structure cristallographique et la morphologie. Les films riches en titane, de structure cubique, présentent un comportement ductile alors que les films riches en aluminium sont fragiles. L'analyse par microscopie électronique en transmission des coupes d'empreintes d'indentation préparées par faisceau d'ion focalisé montre ces différences de comportement à l'échelle nanométrique. L'ensemble des analyses structurales par MET, diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption X permet de mieux cerner les relations entre la structure cristalline, le mode de croissance, la microstructure et la structure atomique des couches dans ce système modèle. Le comportement ductile de TiN s'explique par le glissement de petits domaines séparés par des joints de grain abondants. Au contraire, le comportement fragile de $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$ est lié à la croissance de domaines colonnaires hexagonaux bien orientés dès le début du dépôt.

I- Introduction

Les films de nitrure de titane et d'aluminium sont d'excellents revêtements protecteurs contre l'usure et à l'oxydation [1, 2]. Le nitrure de titane (TiN), de structure cubique, est le plus couramment utilisé, en particulier sur les outils de coupe, mais il présente l'inconvénient de s'oxyder vers 500°C, ce qui limite son utilisation dans les processus d'usinage. L'ajout d'aluminium aux films de nitrure de titane (TiN) permet d'augmenter la température d'utilisation. Parmi les méthodes de préparation de ces revêtements le dépôt par pulvérisation réactive à partir de cibles métalliques permet d'ajuster la composition du film $Ti_{1-x}Al_xN$ [3]. La dureté augmente

Propriétés d'endommagement de films de nitrure de titane et d'aluminium
M.H. Tuilier

en fonction de la proportion x d'aluminium, mais pour $x > 0.7$, le film cristallise dans le réseau hexagonal de type wurtzite, et la dureté est moindre [4-6]. La croissance de ces films texturés est de type colonnaire, avec des différences dans la taille des grains et la proportion des joints de grains pour les nitrures riches en Ti (cubiques) et riches en Al (hexagonal) [7-8]. L'objet de cette étude est le rôle de la structure et de la microstructure sur les propriétés d'endommagement, en utilisant la technique de micro-indentation. La structure cristallographique de films de différentes compositions dans le système ternaire $Ti_{1-x}Al_xN$ a été analysée par diffraction des rayons X et Spectroscopie d'absorption des rayons X sur synchrotron. Les échantillons ont subi des tests de micro-indentation. Les empreintes d'indentation ont été analysées par MEB. Des lames découpées par faisceau d'ions focalisé sur la tranche de l'indentation ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET).

II Expériences

A- Dépôts des revêtements

Les films de nitrures métalliques ont été préparés par pulvérisation réactive (radiofréquence) dans un mélange Ar-N₂ à partir de cibles composites de titane et d'aluminium sur des substrats Si (100) et acier. Les substrats acier sont découpés dans un acier « M2 high speed steel » (HSS) couramment utilisé pour la fabrication des outils de coupe (alliage X90WMoCrV6.5.4.2), puis polis. Pour le dépôt par pulvérisation réactive, les cibles métalliques sont divisées en 12 parts égales de titane (99.6 %) et d'aluminium (99.9 %) de façon à ajuster la composition du film par le rapport des surfaces $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$ [9, 10]. La pression partielle d'azote est ajustée à 0.1 Pa et le porte-échantillon est polarisé à $V_{sb} = -6$ V environ, de façon à optimiser la densité du film. Le temps de dépôt est ajusté de façon à préparer des échantillons d'épaisseurs comprises entre 300 nm et 2 μ m. La composition chimique des films $Ti_{1-x}Al_xN$ est déterminée par analyse dispersive en énergie.

B- Structure cristallographique

Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des films a été analysée avec un diffractomètre Panalytical X'pert PRO équipé d'un monochromateur de germanium hybride. Le faisceau divergent émis par le point source du tube à rayons X à anode de cuivre est rendu parallèle à l'aide d'un miroir parabolique. Le faisceau diffracté est collimaté et les diffractogrammes sont enregistrés dans la géométrie $\omega/2\theta$ parallèle avec $\omega = 10^\circ$ [8].

Spectroscopie d'Absorption des Rayons X

Les expériences de Spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées au synchrotron SLS (Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse) sur la ligne microfocuse LUCIA [11]. Les spectres ont été enregistrés aux seuils K de Al et Ti à température ambiante.

C- Microindentation

Les tests de microindentation ont été réalisés en utilisant un appareil CSM-Instruments Micro-Combi-Tester, équipé d'un indenteur pyramidal base carrée de type Vickers. Pour faire des indentations qui endommagent suffisamment le revêtement, une charge maximale de 0.5 N a été appliquée.

D- Microscopie électronique

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des empreintes d'indentation faites à 0,5 N ont été obtenues à l'aide d'un microscope Zeiss Supra 40 (à source à émission de champs Schottky). La tension appliquée et la distance de travail ont été respectivement de 5 kV et de 10 mm.

Des sections transversales de l'empreinte d'indentation de films TiN et $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$, déposés sur substrat en acier, ont été usinées à l'aide de faisceau d'ions focalisé (FIB). Une couche de Pt, de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, a été déposée pour protéger la surface de l'attaque ionique. L'usinage des lames FIB a été effectué avec l'appareil Philips FIB 200 sous une tension d'accélération d'ions Ga^+ de 30 kV, avec un courant de faisceau de 7000 pA pour le début d'amincissement, et de 50 pA pour la finition des lames. Les lames transversales ont été observées ultérieurement par microscopie électronique en transmission (MET) avec un microscope de haute résolution TOPCON 002B à une tension de 200 kV.

III- Résultats et discussion

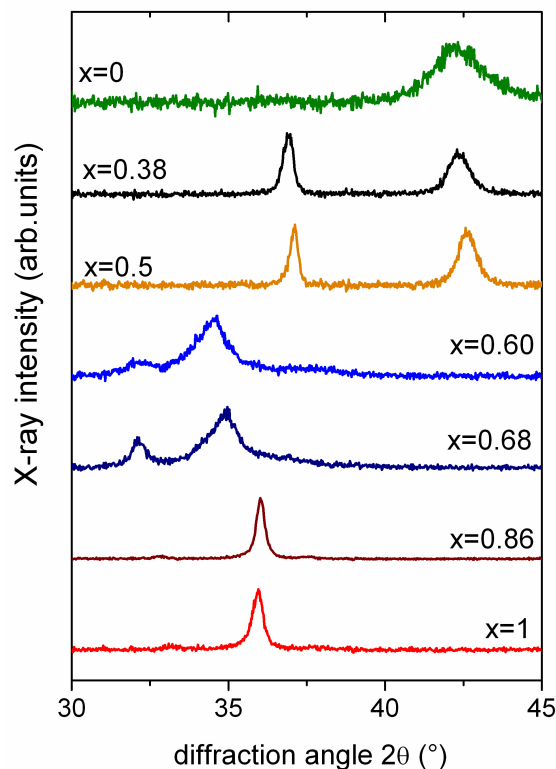


Figure 1 : Diffractogrammes des films de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ en fonction de la teneur x en aluminium. Les pics 111 et 200 du réseau cubique sont observés pour $x \leq 0.5$. Pour $x > 0.5$, le pic 002 du réseau hexagonal wurtzite est prédominant vers $2\theta = 36^\circ$.

La diffraction des rayons X (DRX) montre l'évolution de la structure en fonction de la composition des films de nitrures $Ti_{1-x}Al_xN$. Les pics 111 et 200 sont observés entre $2\theta = 35^\circ$ et 45° pour $x \leq 0.5$, et leur déplacement est dû à la diminution du paramètre de maille cubique, en raison de l'incorporation d'atomes d'Al qui substituent les atomes de Ti dans le réseau (de type NaCl) [9]. Pour les compositions riches en Al, la direction de croissance 002 du réseau hexagonal de type wurtzite domine. Les raies sont plus fines pour $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$ et AlN, ce qui indique que les colonnes sont plus longues et une meilleure cristallinité des films. Cette approche est complétée par la spectroscopie d'absorption des rayons X qui sonde l'environnement des atomes d'aluminium et de titane dans chaque film. Les spectres des films riches en Ti présentent une signature cubique, tandis que ceux des films riches en Al sont à caractère nettement hexagonaux (AlN, $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$). Pour les compositions intermédiaires, le spectre observé résulte d'un mélange des deux types de réseaux [8]. L'analyse complète de la structure fine des spectres au-delà des seuils révèle que pour les compositions riches en Al, de structure hexagonale, le titane est précipité sous forme de nanocristaux cubiques, non décelables par DRX.

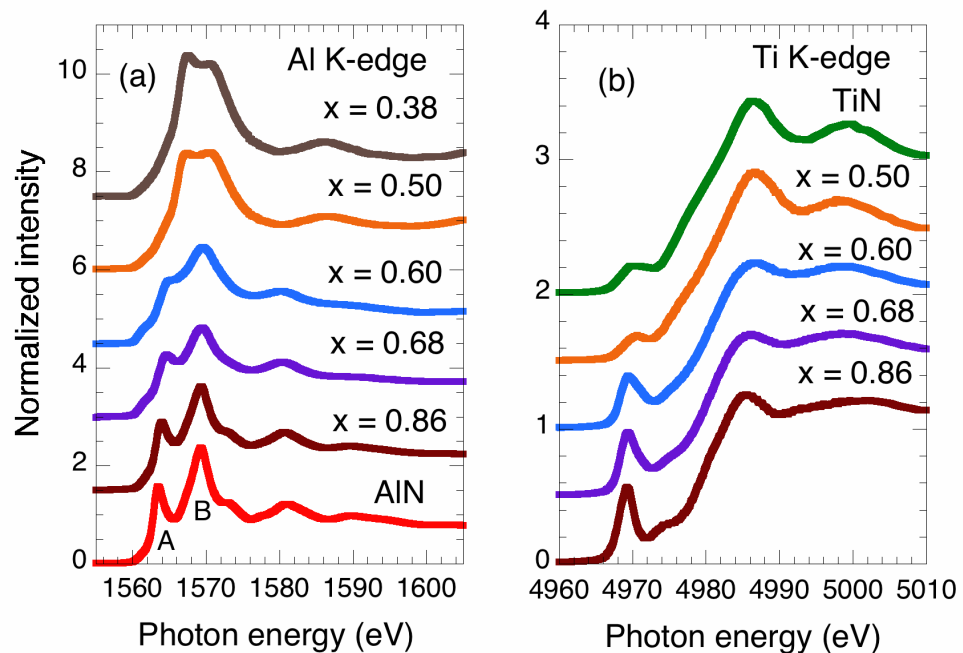


Figure 2 : Spectres d'absorption des rayons X aux seuils K de Al (a) et de Ti (b) enregistrés au synchrotron SLS, montrant l'évolution des environnements des atomes d'aluminium (a) et de titane (b) en fonction de la composition des films de nitrures $Ti_{1-x}Al_xN$.

Les photographies MEB des empreintes d'indentation des films de $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés sur substrats acier et soumis à une charge normale maximale de 500 mN sont présentées sur les figures 3 et 4 (à gauche). Les réseaux de fissures dépendent de la composition [7, 8]. Pour TiN et les couches riches en titane, seules des fissures concentriques sont observées. Elles suivent la forme carrée de l'indenteur Vickers. Pour les films riches

en aluminium, comme $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ (Figure 4), des fissures radiales pouvant atteindre deux fois la diagonale du carré d'indentation sont clairement visibles.

Examinons la vue transverse MET de l'indentation dans la couches de TiN (Figure 3, droite.) L'empreinte de la pointe Vickers est identifiable à la surface de la couche et à l'interface couche-substrat. Le substrat acier est donc beaucoup plus déformé que le film. Le processus d'indentation Vickers a été simulé par la méthode d'éléments finis en utilisant un modèle axisymétrique avec le code ABAQUS [12]. Le film est considéré comme adhérent parfaitement au substrat et les comportements du film et du substrat obéissent à une loi bilinéaire élastoplastique [13]. Ce calcul a montré que les contraintes de von Mises du film au voisinage de l'interface sont environ deux fois plus élevées dans le film que dans le substrat acier. En conséquence, la déformation du revêtement TiN est essentiellement liée aux propriétés ductiles du substrat.

Par ailleurs, l'image transverse MET de l'indentation du film de TiN montre des marches à l'interface couche-substrat. Elles correspondent à des glissements des colonnes le long des joints de grains [14], plus abondants dans les films de structure cubique, comme le montrent les largeurs des pics de DRX et l'analyse des spectres d'absorption des rayons X [8]. On retrouve les marques laissées par ces glissements sur la photo MEB de la figure 3 (à gauche). La proportion importante de joints de grains permet une distribution homogène de la force sur toute l'épaisseur du revêtement lors de l'essai d'indentation. Il n'y a pas de concentration de contraintes locales qui pourrait initier des fissures. De cette manière, le revêtement suit la déformation plastique du substrat.

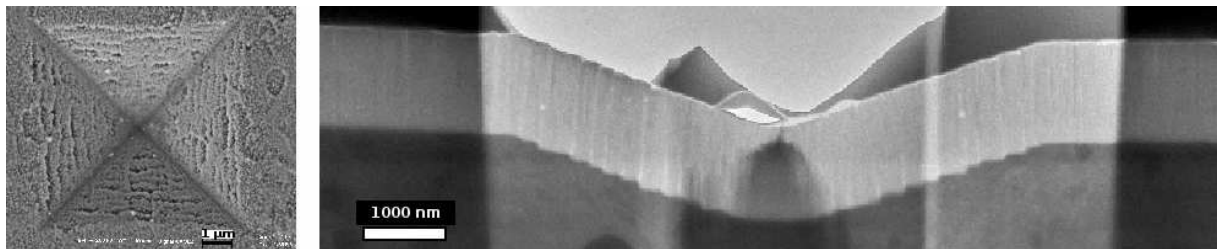


Fig. 3: Image de MEB d'une empreinte d'indentation sur TiN (charge de 0.5 N) et image de MET d'une section transverse de l'empreinte découpée par faisceau d'ions focalisé.

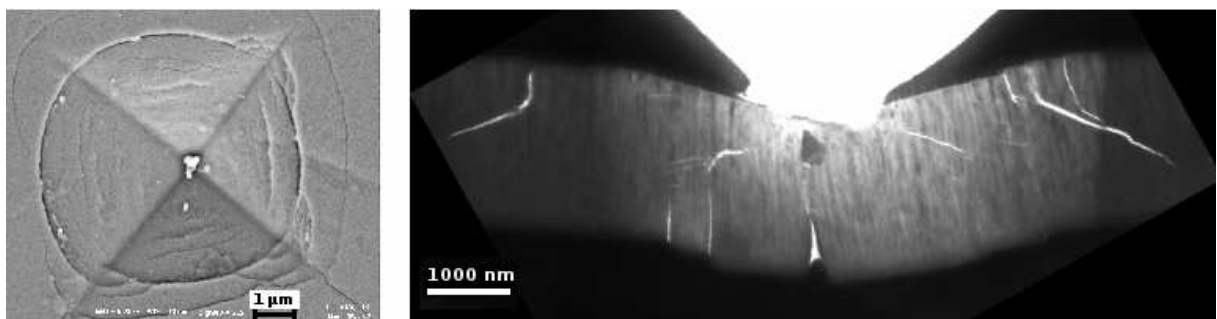


Fig. 4. Image de MEB d'une empreinte d'indentation sur $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ (charge de 0.5 N) et image de MET d'une section transverse de l'empreinte découpée par faisceau d'ions focalisé.

Au contraire, la réponse à l'indentation du revêtement de $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$ se traduit par des fissures verticales à l'interface substrat-couche et à d'autres fissures partant de la surface et s'étendant dans l'épaisseur loin de la zone d'indentation [15]. Elles correspondent à la fissure circulaire nettement visible sur l'image MEB. Par ailleurs, l'empreinte de l'indenteur est moins visible sur la section transverse de l'empreinte découpée par faisceau d'ions (Figure 4, à droite) que pour la couche de TiN. Le niveau des contraintes atteint dans ces zones mène à l'amorçage et à la propagation de fissures.

IV- Conclusion

Les empreintes de microindentation réalisées sur des films de nitrures métalliques déposés par pulvérisation réactive ont été examinées à l'échelle nanométrique par DRX, spectroscopie d'absorption des rayons X, MEB et MET. Le caractère ductile des revêtements cubiques comme TiN est associé à une forte proportion de joints de grains dans le film, qui permettent un glissement des grains les uns contre les autres. La croissance des revêtements riches en Al, de structure cristallographique hexagonale comme $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$, est colonnaire, avec une faible proportion de joints de grains. Le revêtement réagit à l'indentation en initiant des nanofissures. Ce travail met en évidence les relations entre la structure cristallographique, la microstructure et le mode d'endommagement des revêtements de nitrures métalliques.

Remerciements

Les auteurs remercient les équipes du synchrotron SLS (Paul Scherrer Institut, Suisse) pour la mise en oeuvre des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X, en particulier Dr A.-M. Flank et Dr P. Lagarde (Lucia beam line). Nos remerciements vont également au Dr M. Soulard (Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée, UMR CNRS-Université de Haute Alsace, Mulhouse) pour son aide dans les expériences de DRX. Les images MEB ont été réalisées par M. J. Faerber (IPCMS, Strasbourg), à qui nous tenons à témoigner notre gratitude.

Références

- [1] W.D. Münz, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 2717 (1986).
- [2] A. Hörling, L. Hultmann, M. Odén, S. Sjöln, L. Karlsson, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1815 (2002).
- [3] S. PalDey and S.C. Deevi, Mat. Science and Eng. A **342**, 58 (2003).
- [4] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, Surf. and Coat. Technol. **200**, 2358 (2005).
- [5] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, Surf. Coat. Technol. **120-121**, 438 (1999).
- [6] H.W. Hugosson, H. Högberg, M. Algren, M. Rodmar, T. I. Selinder., J. Appl. Phys. **93**, 4505 (2003).
- [7] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, and A. Schütze, Tribology Lett. **17**, 689 (2004).
- [8] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, C. Rouselot, A.-M. Flank, J. Appl. Phys. **103**, 083524 (2008).

- [9] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, L. Khouchaf, Surf. & Coat. Technol **201**, 4536 (2007).
- [10] J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin, Surf. & Coat. Technol. **157**, 138 (2002).
- [11] A.-M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, D. Vantelon, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **246**, 269 (2006).
- [12] M. Lichinchi, C. Lenardi, J. Haupt, and R. Vitali, Thin Solid Films 312, 240 (1998).
- [13] X. Cai and H. Bangert, Thin Solid Films 264, 59 (1995).
- [14] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, and P.R. Munroe, Surf. Coat. Tech. 200, 3518 (2006).
- [15] M.T. Tilbrook, D.J. Paton, Z. Xie and M. Hoffman, Acta mater. **55**, 2489 (2007).