

Analyse de multicouche TiAl/TiAlN par spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Yoann Pinot¹, Marie-José Pac¹, C. Rousselot², C. Ulhaq-Bouillet³, O. Ersen³, M.-H. Tuilier¹

¹ Université de Haute Alsace, LPMT (EA 4365), Equipe PPMR, F-68093 Mulhouse.

² Université de Franche-Comté, FEMTO-ST (UMR CNRS 6174), F-25211 Montbéliard,

³ Université de Strasbourg, IPCMS (UMR CNRS 7504), F-67087 Strasbourg

Adresse email de l'orateur : marie-helene.tuilier@uha.fr

L'amélioration des propriétés des revêtements de nitrures métalliques largement utilisés aujourd'hui pour protéger les pièces contre l'usure et l'oxydation donne lieu à des recherches en vue de mettre au point de nouvelles techniques de dépôt. L'élaboration de multicouches céramique/métallique par pulvérisation réactive à signal de commande cyclique, « reactive gas pulsing process » (RGPP) avec ajustement du débit de gaz réactif est une approche prometteuse pour l'obtention de films plus résistants [1].

Les films de nitrure métallique ternaire présentent en général une microstructure nanocomposite ou colonnaire, à l'origine des propriétés mécaniques des films, avec des domaines cristallisés entourés de joints de grains mal cristallisés. Ainsi, les binaires AlN et TiN cristallisant respectivement dans les réseaux cubique cfc et hexagonal hcp ne forment pas de solution solide, de telle sorte que les films ternaires $Ti_{1-x}Al_xN$ sont nanostructurés. La diffraction des rayons X donne l'information sur la symétrie du réseau dans les domaines cristallisés. La spectroscopie XAFS permet d'accéder à l'environnement des atomes métalliques dans l'ensemble du film et a montré que pour des compositions voisines de $x = 0.5$, de symétrie cubique, les atomes métalliques Ti et Al présentent les deux environnements cubique (octaédrique N-Métal₆) et hexagonal (tétraédrique N-Métal₄) [2]. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en microscopie électronique en transmission (MET) permet de coupler l'imagerie en haute résolution du film et le suivi des spectres des différents éléments constituant le film suivant la direction de croissance, principalement N et Ti. Des travaux ont été publiés sur l'évolution du seuil K de N en fonction x dans les ternaires $Ti_{1-x}Al_xN$ [3-6], mais aucune étude n'a été associée à l'imagerie MET au sein d'un film.

Nous présentons l'analyse des spectres EELS au seuil K de N d'un film multicouche de composition modulée en azote $Ti_{0.54}Al_{0.46}/Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ déposé par RGPP avec une période de 10 nm [7]. Ce film présente un empilement périodique bien défini avec une bonne texturation cfc suivant la direction [111]. L'acquisition des spectres a été réalisée selon la normale à l'interface, sur une distance d'environ 16 nm, soit une période et demi (Figure a).

L'examen des spectres N 1s donne des indications nouvelles sur l'évolution de l'environnement de l'azote à l'interface dans les couches (Figure b). Le spectre de TiN cfc, où l'azote est en site octaédrique (N-Métal₆), présente deux larges structures centrées respectivement sur 400 et 409 eV, d'intensités comparables [4]. La première, qui correspond aux transitions des électrons 1s vers les états à caractère p, est dédoublée dans les nitrures de Ti bien cristallisés, en raison de l'hybridation des états 2p de l'azote avec les états 3d du Ti de symétrie e_g et t_{2g} . Le spectre de AlN wurtzite, où l'azote est en site tétraédrique (N-Métal₄), présente trois pics intenses à 403, 405 and 407 eV [8].

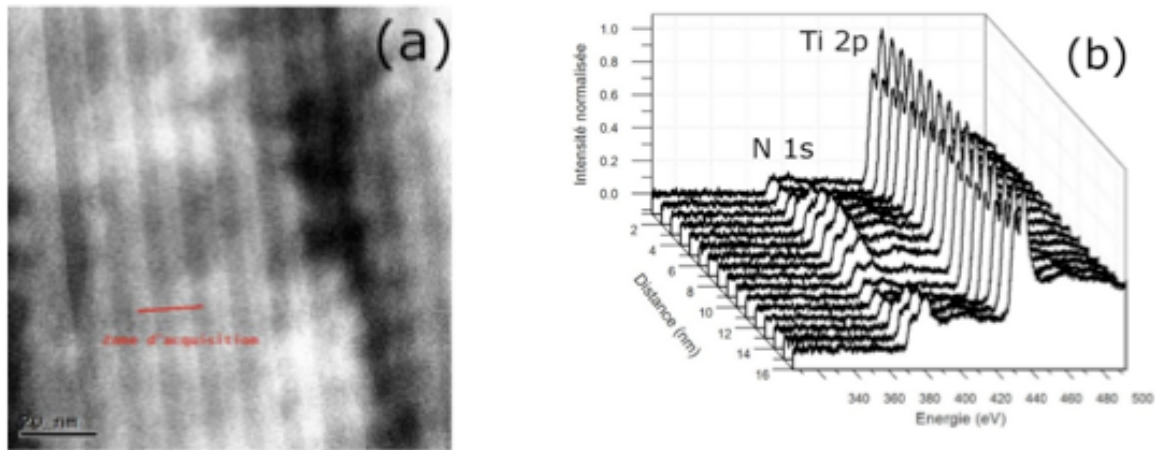


Figure : (a) Image en MET et (b) spectres EELS des multicouches déposées par RGPP : $Ti_{0.54}Al_{0.46}/Ti_{0.54}Al_{0.46}N$

L'analyse des spectres au seuil K de N révèle qu'au centre de la couche métallique, subsistent des atomes d'azote qui occupent des sites N-Métal₆, comme dans TiN. A mesure que la concentration d'azote croît, le rapport d'intensité des deux pics change, le premier diminuant au profit du second jusqu'au centre de la couche de nitrure. Un tel comportement a été observé pour les films de $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$. L'ordre à grande distance déterminé par diffraction des rayons X indique une croissance selon les directions [111] et [200] du réseau cfc. Cependant, une partie de l'azote est en site tétraédrique (N-Métal₄) dans les joints de grains, autour des colonnes cristallisées.

- [1] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, *Reactive gas pulsing process: a method to extend the composition range of sputtered iron oxynitride films*, Surf. Coat. Technol. **202**, 4825 (2008)
- [2] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, C. Rousselot, and A.-M. Flank, *Electronic and atomic structures of $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films related to their damage behavior*, J. Appl. Phys. **103**, 083525 (2008)
- [3] M. MacKenzie, G.C. Weatherly, D.W. McComb, and A.J. Craven, *Electron energy loss spectroscopy of a $TiAlN$ coating on stainless steel*, Scripta Mater. **53**, 983 (2005)
- [4] R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.L. Endrino, I. Jiménez, and N. Shevchenko, *Aluminum incorporation in $Ti_{1-x}Al_xN$ films studied by x-ray absorption near-edge structure*, J. Appl. Phys. **105**, 113521 (2009)
- [5] D. Holec, R. Rachbauer, D. Kiener, P.D. Cherns, P.M.F.J. Costa, C. McAleese, P.H. Mayrhofer, and C.J. Humphreys, *Towards predictive modeling of near-edge structures in electron energy-loss spectra of AlN -based ternary alloys*, Phys. Rev. **B 83**, 165122 (2011)
- [6] Y. Pinot, M.-J. Pac, P. Henry, Ya.I. Odarchenko, D.A. Ivanov, C. Rousselot, C. Ulhaq-Bouillet, O. Ersen, M.-H. Tuilier, *Friction behaviour of $TiAlN$ films around cubic/hexagonal transition: a 2D grazing incidence X-ray diffraction and electron energy loss spectroscopy study*, Thin Solid Films **577**, 74 (2015)
- [7] Y. Pinot, *Micro- et Nanostructure des revêtements (Ti,Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale*, Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse (2015)
- [8] G. Radtke, T. Epicier, P. Bayle-Guillemaud, and J.C. Le Bossé, *N-K ELNES study of anisotropy effects in hexagonal AlN* , J. Microsc. **210**, 60 (2003)