



Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN .

Vincent Dolique

► To cite this version:

Vincent Dolique. Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN .. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2007. Français. NNT: . tel-00146674

HAL Id: tel-00146674

<https://theses.hal.science/tel-00146674>

Submitted on 15 May 2007

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

Pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'Université de POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National – Arrêté du 7 Août 2006

ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR ET AERONAUTIQUE
SPECIALITE : Milieux denses, matériaux et composants.

Présentée par

Vincent DOLIQUE

Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN .

Directeur de thèse : M. JAOUEN
Co-Directeur de thèse : T. CABIOC'H

Thèse soutenue le 19 Janvier 2007

JURY

M.W. BARSOUM	Professeur, Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia. USA.	Rapporteur
A. CATHERINOT	Professeur, SPCTS, Université de Limoges.	Rapporteur
G. HUG	Maître de Recherche, LEM, ONERA Châtillon.	Examineur
S. DUBOIS	Professeur, LMP, Université de Poitiers.	Examineur
M. JAOUEN	Professeur, LMP, Université de Poitiers.	Examineur
T. CABIOC'H	Professeur, LMP, Université de Poitiers.	Examineur

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années passées au LMP. Je remercie les deux directeurs successifs, Messieurs Jean Mimault et Rolly J. Gaboriaud de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans ce laboratoire. Je remercie les Ingénieurs de Recherche Frédéric et Marie-Françoise pour m'avoir formé sur les différents microscopes avec un sérieux scientifique et un humour de chaque instant. Je remercie Marc Marteau, David Babonneau pour les analyses de réflectométrie, Alain Declémy pour les analyses de DRX haute résolution, Michel Drouet pour les expériences de nitruration, Luc Pichon pour les analyses SDL, Véronique Pelosin pour les analyses par DRX in situ, Jean Mimault pour les analyses XPS. Je remercie Guy Terwagne du LARN (Namur) pour les analyses RBS/NRA.

Je remercie les rapporteurs et examinateurs formant mon jury de thèse, Michel W. Barsoum sans qui je n'aurai pas eu la chance de travailler sur les phases MAX, merci à Alain Catherinot, Gilles Hug et Sylvain Dubois pour avoir consacré un peu de temps à l'étude de ce manuscrit.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux directeurs de Thèse, Messieurs M. Jaouen et T. Cabioc'h pour m'avoir initié à la recherche. Je leurs suis reconnaissant de la confiance et de l'intérêt qu'ils ont pu m'apporter durant ces trois années. Je remercie aussi une personne que je considère comme mon troisième directeur de thèse, avec qui j'ai passé de nombreux moments au chevet du magnétron, j'ai nommé Ph. Guérin.

Merci aux différentes personnes dits "Thésards" que j'ai pu rencontrer durant cette thèse, Yves, Colonel Johann, Aurélien, Waël, Damien, Karim, Guillaume (y'en avait plusieurs...), Benoît... et bien sur mes deux collègues de bureau Michael et David Junior. Gracias Tarik, la passion du football coule dans nos veines...

Au delà du cadre scientifique de cette thèse, j'adresse d'infini remerciements à mes parents pour avoir eu confiance en moi et pour m'avoir soutenu durant ce long parcours d'étudiant.

Pour terminer, ce sont plus que des remerciements que j'adresse à une personne qui se reconnaîtra... qui partage ma vie depuis 6 ans déjà...et qui sait combien je lui suis reconnaissant de tout ce qu'elle a pu faire pour moi... mais si.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Les phases MAX : structures et propriétés	5
I Historique et Généralités	7
II Structures des phases MAX.....	10
II.a. Structures cristallographiques des phases MAX	10
II.b. Structure électronique des phases MAX.....	12
III Propriétés des phases MAX.....	15
III.a. Les propriétés thermiques des phases MAX	16
III.a.1. Capacités calorifiques, paramètres thermodynamiques et stabilité thermique ..	16
III.a.2. Conductivité thermique	18
III.b. Conduction électrique des phases MAX	20
III.c. Propriétés élastiques des phases MAX	22
III.d. Propriétés mécaniques des phases MAX	23
III.d.1. Comportement en compression et en tension	23
III.d.2. Dureté et tolérance à l'endommagement.....	28
III.d.3. Mécanismes de déformation : bandes de cisaillement	30
IV. Conclusion.....	34
Bibliographie.....	35

Chapitre II. Formation de Ti_2AlN par recuit de multicouches

TiN/TiAl	38
Introduction	40
I. Dépôts à température ambiante de multicouches TiN/TiAl.....	42
II. Résultats	46
II.a. Multicouches TiN/TiAl brutes	46

II.a.1. Analyse par DRX	46
II.a.2. Analyse par METHR	48
II.a.3. Analyse par EDX	51
II.b. Recuits à 600°C : Analyses par DRX	51
II.b.1. Spectres par DRX après recuit	51
II.b.2. Spectre DRX de la multicouche TiN6/TiAl10 lors d'un recuit in situ	52
II.c. Recuit in situ dans le microscope électronique en transmission	54
II.d. Analyse par METHR après recuit.....	57
II.e. Analyse EELS après recuit	59
II.f. Analyse XPS de la multicouches TiN6/TiAl10	66
II.f.1. Spectres XPS avant recuit.....	66
II.f.2. Spectres XPS après recuit.....	68
III. Discussion et conclusion.....	71
Bibliographie	73

Chapitre III. Nitruration matériaux massifs et couches minces

TiAl	76
-------------------	-----------

Introduction	78
---------------------------	-----------

I. Etude Bibliographique.....	79
--------------------------------------	-----------

I.a. Les alliages à base TiAl	79
I.b. L'azote dans les alliages à base TiAl	81
I.c. Nitruration des alliages à base TiAl	82

II. Nitruration de $\square$-TiAl massif	84
--	-----------

II.a. Nitruration de substrats massifs de stœchiométrie TiAl.....	85
II.a.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	85
II.a.2. Observations par Microscopie électronique à balayage	86
II.a.3. Observations par microscopie électronique en transmission	87
II.a.4. Caractérisation par spectroscopie de décharge luminecente.....	89

II.b. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur TiAl massif	92
II.b.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	92
II.b.2. Observations par Microscopie électronique à balayage	93
II.b.3. Caractérisation par spectroscopie de décharge lumineuse.....	94
II.c Nitruration de couches de TiAl et Ti ₂ Al déposées sur silicium	96
II.c.1. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur silicium.....	96
II.c.2. Nitruration de couches de Ti ₂ Al déposées sur silicium.....	98
III. Discussion et conclusion.....	102
Bibliographie	104
 Chapitre IV. Synthèse de Ti_xAl_yN_z par pulvérisation cathodique magnétron	 109
I. La pulvérisation cathodique magnétron.....	111
I.a. Description	111
I.b. Approche théorique de la pulvérisation.....	113
I.c. La pulvérisation réactive.....	114
I.c.1. Le phénomène d'hystérésis	114
I.c.2. Méthodes d'élimination de l'effet d'hystérésis	116
II. Résultats antérieurs	117
III. Dépôts réactifs sur le bâti magnétron PUMA	120
IV. Discussion et conclusion	135
Bibliographie	137
Conclusion générale et Perspectives	139
Annexes	143

Introduction générale

De tous temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La Science des Matériaux a donc une longue histoire et si la pratique empirique a longtemps dominé celle-ci, bien des progrès ont été réalisés depuis ces temps lointains. Les expériences et l'interprétation théorique de ces dernières font que l'on appréhende désormais mieux comment, à partir des 92 éléments du tableau périodique, il est possible de les agencer pour fabriquer des outils ayant des propriétés adaptées à leur objet. Il n'en reste pas moins vrai que l'on est toujours à la recherche de matériaux ayant un panel de propriétés le plus étendu possible. Malheureusement, il s'avère bien souvent que les propriétés ne peuvent être optimales dans tous les domaines. A titre d'exemple, il est très difficile de concilier une forte résistance mécanique avec une faible densité et une mise en œuvre (usinage) aisée. Nous allons montrer dans ce travail qu'il existe cependant une classe de matériaux, relativement récente, présentant un éventail de propriétés suffisamment large pour que l'on leur prête attention.

L'histoire commence en Autriche à Vienne dans les années 60, période pendant laquelle le groupe du Professeur Nowotny [1] étudiait la synthèse de carbures et nitrures ternaires. En l'espace d'environ 10 ans, ils ont découvert un nombre impressionnant de telles céramiques (plus de 100). Parmi celles-ci, certaines, environ une trentaine, s'avèrent d'un intérêt particulier. Ces phases, dont la composition chimique est M_2AX , où M appartient au début des séries des métaux de transition, A est élément du groupe A (principalement IIIA et IVA) et X est C et/ou N, portent le nom de phases de Hägg, ou plus simplement phases H. Cette dénomination fait référence au cristallographe d'Uppsala, le Professeur G. Hägg [2] qui a introduit un critère stérique pour déterminer la structure adoptée par un carbure. Cette règle empirique énonce que si le rapport du rayon de l'atome X et de l'atome M est inférieur à 0.59, alors le métalloïde occupe les sites octaédriques d'insertion : le carbone (ou l'azote) doit donc trouver sa place dans une cavité octaédrique du métal. La cristallographie des phases H a été établie à partir du composé Cr_2AlC et nombreux carbures [3, 4] et nitrures [5] de ce type ont été découverts par la suite. La littérature a été ensuite presque totalement silencieuse sur le sujet pendant 30 ans à l'exception peut-être d'un article de Pearson [6].

L'intérêt pour ces phases ne renaitra qu'en 1996 avec la parution du premier article du Professeur Barsoum [7] qui par la suite a exploré un grand nombre de ces phases et leurs propriétés. Il a le premier montré tout l'intérêt de ces matériaux à mi-chemin entre une céramique et un métal. En effet, le composé qui a été le plus étudié jusqu'à présent, Ti_3SiC_2 présente des propriétés voisines de celles des céramiques (dureté, très haute température de

décomposition) tout en ayant des caractéristiques de métaux (conductivité électrique ou thermique et tolérant à l'endommagement). C'est en fait un matériau tenace, usinable et ayant une grande résistance à haute température. A partir de cette époque, il a également été réalisé que les phases H appartenaient à une classe plus vaste de matériaux de composition chimique $M_{n+1}AX_n$, phases nommées tout naturellement phases MAX. Ainsi, les phases de Hägg sont les phases MAX pour $n = 2$. On utilise également M_nAX_{n-1} pour décrire toute une famille de polytypes consistant en un empilement de plan d'octaèdres $[M_6X]$ et de plans métalliques A. En variant la séquence des empilements, on peut également faire varier la stoechiométrie.

Le regain d'intérêt est motivé par les propriétés particulières, voire exotiques, de ces phases. Ainsi Ti_3SiC_2 présente de très bonnes propriétés mécaniques à haute température et une conductivité électrique élevée : il est plus conducteur que le titane pur par exemple. Ce composé entre maintenant dans une phase de production industrielle et est commercialisé sous le nom de Maxthal par la société suédoise Kanthal. Les applications prévues sont multiples. Par exemple, son excellente résistance aux chocs thermiques permet d'en faire des résistors de four. Les revêtements de surface pour contacts électriques constituent une autre application envisagée. En effet, Ti_3SiC_2 possède de très bonnes propriétés tribologique et une faible résistance de contact [8]. Les matériaux résistants aux hautes températures tout en conservant une certaine ductilité sont évidemment intéressants pour des applications industrielles. De plus, les phases MAX présentent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues où les différents éléments M, A ou X restent confinés sur leurs sites. Elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques.

L'intérêt pour ces phases est donc grand. Un séjour de deux mois de M.W. Barsoum en 2003 en tant que Professeur invité fut le point de départ d'une thématique de recherche sur les phases MAX au laboratoire [9]. Sur le plan fondamental, la connaissance des propriétés intrinsèques des phases MAX nécessite de disposer de matériaux monocristallins que, malheureusement, on ne sait pas encore à ce jour synthétiser sous forme massive. Il est par contre envisageable d'atteindre cet objectif sous forme de couches minces en utilisant une méthode de dépôt soit par voie chimique (CVD) [10], soit par voie physique (PVD) [11] ainsi qu'il a été montré dans le cas de Ti_3SiC_2 . L'obtention de films minces monocristallins de phases MAX, outre les avantages offerts pour la détermination des propriétés intrinsèques, permet également d'envisager l'étude du comportement de ces matériaux sous irradiation (ions, électrons ou neutrons), domaine de recherche totalement vierge à l'heure actuel et dans lequel le laboratoire possède une certaine expertise.

La présente étude s'intéresse à l'élaboration sous forme de couches minces de Ti_2AlN , phase MAX de type 211 et qui est donc une phase de Hägg. Le choix de cette phase a été dicté par deux considérations. Tout d'abord, au début de cette thèse (2003), Ti_2AlN n'existait que sous forme massive. Ensuite le dispositif de dépôt PVD disponible à l'époque au laboratoire laissait penser que les nitrures devaient être plus faciles à synthétiser que les carbures du fait du très faible rendement de pulvérisation du carbone par faisceau d'ions. L'élaboration sous forme de couches minces représentait donc un véritable challenge.

Nous nous étions fixé un double objectif. Le premier était la synthèse de films minces monocristallins de Ti_2AlN sur substrat modèle (épitaxie : MgO et saphir). Le second avait pour but lointain une application : l'amélioration des propriétés (oxydation à haute température, résistance à l'usure, barrière thermique) de surface d'alliages TiAl par dépôt d'un revêtement de Ti_2AlN par nitruration d'alliages TiAl. Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Le chapitre I est consacré à la présentation des phases MAX, de leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Nous présenterons alors quelques résultats parmi une liste non exhaustive d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum.

Le chapitre II présente les résultats obtenus après recuit de multicouches TiN/TiAl élaborées par pulvérisation ionique (PVD). La formation de super réseaux TiN/ Ti_2AlN après un recuit est décrite à travers les différentes observations que nous avons effectuées (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, à balayage, de spectroscopies de décharge lumineuse ou de photo émission par rayons X). La formation de Ti_2AlN dans ces multicouches sera discutée en fonction de différents paramètres de dépôts et de recuit.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la nitruration plasma d'alliages massifs ou de couche minces de TiAl. L'influence de différents paramètres comme la taille de grains ou le temps de nitruration sera étudié et discuté pour appréhender les mécanismes de formation de la phase MAX sur les alliages TiAl.

Enfin, le chapitre IV présente les différents résultats obtenus lors de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron sur substrats (MgO, Si, Al_2O_3). La machine étant arrivée au laboratoire durant cette thèse, sa maîtrise s'est avérée être difficile et pleine d'embûches. Dans une première étape, nous nous sommes attaché à la réalisation de films minces monocristallins de TiN pouvant servir de couche tampon favorisant la croissance de la phase

Ti₂AlN. Nous discuterons de l'influence des paramètres de dépôts sur la formation de plusieurs nitrures de type Ti-Al-N. Si nous n'avons pas encore réussi à synthétiser la phase MAX recherchée, nous discuterons des conditions permettant d'envisager la formation de Ti₂AlN ou Ti₃AlN dans un avenir proche.

- [1] H. Nowotny, “Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn”, Prog. Solid State Chem. **2**, 27 (1970).
- [2] G. Hägg, Z. Physikal. Chem. B **12**, 33–56 (1931).
- [3] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, Monatsh. Chem. **94**, 672–676 (1963).
- [4] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, J. Less Common Metals **7**, 133–138 (1964).
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, Monatsh. Chem. **94**, 1198–1200 (1963).
- [6] W. B. Pearson, ActaCryst. **A36**, 724–732 (1980).
- [7] M. W. Barsoum et T. El-Raghy, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂ J. Am. Ceram. Soc. **79**, 1953 (1996).
- [8] P. Isberg, T. Liljenberg, L. Hultman et U. Jansson, A new compound reduces contact wear, ABB Review **1**, 64–66 (2004).
- [9] G. Hug, M. Jaouen et M. W. Barsoum, X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti₂AlC, Ti₂AlN, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC, Phys. Rev. B **71**, 24105-1-12, (2005).
- [10] J.J. Nickl, K.K. Schweitzer et P. Luxenberg, “Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si” J. Less-Common Met. **26**, 335 (1972).
- [11] J.P. Palmquist, U. Jansson, T. Seppänen, P.O.Å. Persson, J. Birch, L. Hultman et P. Isberg, single crystal Ti₂AlN thin film, Appl. Phys. Lett. **81**, 835 (2002).

CHAPITRE I

Les phases MAX : Structures et propriétés

I Historique et Généralités.....	7
II Structures des phases MAX.....	10
II.a. Structures cristallographiques des phases MAX	10
II.b. Structure électronique des phases MAX.....	12
III Propriétés des phases MAX.....	15
III.a. Les propriétés thermiques des phases MAX	16
III.a.1. Capacités calorifiques, paramètres thermodynamiques et stabilité thermique ..	16
III.a.2. Conductivité thermique	18
III.b. Conduction électrique des phases MAX	20
III.c. Propriétés élastiques des phases MAX	22
III.d. Propriétés mécaniques des phases MAX	23
III.d.1. Comportement en compression et en tension	23
III.d.2. Dureté et tolérance à l'endommagement.....	28
III.d.3. Mécanismes de déformation : bandes de cisaillement	30
IV. Conclusion.....	34
Bibliographie.....	35

I. Historique et généralités

Dans les années 60, Nowotny publia un article de revue [1] résumant les travaux de son groupe portant sur la synthèse de carbures et nitrures. Parmi ces phases, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hägg ou phases H. Ces phases H, de symétrie hexagonale, possèdent une structure particulière. Ce sont des composés lamellaires constitués d'unités M_2X (où M est un métal de transition et X est C et/ou N) séparées de plans purs d'un élément du groupe A (principalement IIIA et IVA), c'est à dire que leur formule chimique est M_2AX . Ces travaux furent les premiers sur ce qui deviendrait les phases MAX. Cependant l'histoire des phases H est plutôt brève. En effet entre les années 60 et la fin des années 90, seule une équipe russe publia dans les années 70 des articles [14-17] portant sur la synthèse de Ti_2AlN et Ti_2AlC , travaux qui furent totalement ignorés. Cette équipe annonçait des valeurs de micro dureté pour ces matériaux situées dans la gamme des 21-24 GPa, ce qui est difficilement compatible avec celles aujourd'hui communément admises (3-4 GPa).

En 1967, Nowotny et son groupe découvrirent Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisque formés d'une alternance de plan pur de A et d'unités M_3X_2 . On réalisa dès lors que les phases H appartenaient à une classe plus vaste de matériaux de formule chimique $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) d'où leur nom de phases MAX. Selon cette nomenclature, les phases de Hägg sont donc des phases MAX 211 alors que Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 sont des phases MAX 312. En 1972 Nick et coll. [3] montrèrent que Ti_3SiC_2 était un matériau atypique. Lors de travaux portant sur la synthèse de couches minces de carbure par dépôt chimiques en phase vapeur, ils remarquèrent que Ti_3SiC_2 était anormalement mou pour un carbure. L'étude de la dureté de ce composé montra que ce matériau était caractérisé par une très importante anisotropie : la dureté dans la direction perpendiculaire aux plans de base est 3 fois supérieure à celle parallèle aux plans de base.

La synthèse de Ti_3SiC_2 sous forme de matériau massif monphasé s'avéra beaucoup plus difficile. Les différents essais réalisés donnaient toujours un mélange de Ti_3SiC_2 et de phases secondaires telles TiC ou SiC , ce qui rendait difficile la connaissance des propriétés intrinsèques de Ti_3SiC_2 [4-7]. En 1993, Pampuch et coll. [8] parvinrent à synthétiser Ti_3SiC_2 ayant une pureté de l'ordre de 80-90% en volume. Ils purent alors montrer que Ti_3SiC_2 était plutôt rigide avec des valeurs du module d'Young et de module de cisaillement de 326 et 135 GPa respectivement et que par ailleurs ce matériau était usinable. Ils confirmèrent aussi la faible dureté de Ti_3SiC_2 puis notèrent que le rapport rigidité/dureté faisait que ce matériau

était plutôt assimilable à un métal plutôt qu'à une céramique. On peut donc dire que Ti_3SiC_2 est une céramique ductile, bien que ces deux mots puissent paraître antinomiques. Notons que la formation de Ti_3SiC_2 , ainsi que de Ti_2AlN , fut également observée lors de la formation de contacts pour des dispositifs microélectroniques entre les couples Ti-SiC ou TiN-TiAl [8-9]. Mais de nouveau, le sujet de ces recherches ne portant pas sur ces phases, il n'y eut aucune étude complémentaire.

Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996, époque à laquelle l'équipe animée par le Professeur M.W. Barsoum de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA) entama un ambitieux programme d'étude sur les conditions de synthèse par pression isostatique à haute température (HIP) de phases MAX de haute pureté sous forme massive. Les réels progrès alors obtenus permirent l'accès à la connaissance des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ainsi ce groupe a pu montrer par exemple que, contrairement à Nowotny et coll. qui prétendaient que Ti_3SiC_2 ne fondait pas mais se dissociait à 1700°C en TiC et un liquide, Ti_3SiC_2 était stable sous atmosphère inerte jusqu'à 1700°C . Ils infirmèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à Ti_3SiC_2 , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de 1200°C . Barsoum et coll. réussirent également à synthétiser ce qui reste à ce jour la seule phase 413 connue sous forme massive : Ti_4AlN_3 .

Il existe aujourd'hui plus d'une cinquantaine de phase MAX (Table I), certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres au contraire que sous forme de couches minces, la plupart étant de type 211. En effet ne sont connues à ce jour que trois phases 312 : Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 et deux phases 413 : Ti_4AlN_3 et Ti_4SiC_3 (cette dernière uniquement sous forme de couches minces [11]). A cette liste, il semble qu'il faille ajouter Ti_3SnC_2 qui a été très récemment synthétisée par HIP au laboratoire, phase 312 dont les paramètres de maille déduits par analyse de Rietveld de spectres de DRX seraient $a = 3.156 \text{ \AA}$ et $c = 18.644 \text{ \AA}$. Signalons de plus que récemment, une équipe suédoise a synthétisé sous forme de couches minces [11] de nouvelles phases dérivées des phases MAX de type $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{C}_3$ et $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$. Ces deux phases ne satisfaisant pas à la formule générale $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, sont en fait constituées d'une alternance de Ti_3SiC_2 et de Ti_2SiC .

Aujourd'hui, Ti_3SiC_2 est un composé commercialisé car sa synthèse sous forme massive est relativement aisée. Il a donc fait l'objet de nombreuses études en vue d'en déterminer les propriétés physiques et mécaniques. Les résultats que nous allons présenter dans la suite de ce premier chapitre résultent essentiellement des études réalisées par le groupe du Professeur Barsoum [2].

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	Al Ti ₂ AlC (4.11 , 3.04, 13.60) Ti ₂ AlN (4.31 , 2.989, 13.614) V ₂ AlC (4.07 , 3.1, 13.83) Cr ₂ AlC (5.24 , 2.86, 12.8) Nb ₂ AlC (6.50 , 3.10, 13.8) Ta ₂ AlC (11.82 , 3.07, 13.8) Ti ₃ AlC ₂ (4.5 , 3.075, 18.578) Ti ₄ AlN ₃ (4.76 , 2.988, 23.372)	Si Ti ₃ SiC ₂ (4.52 , 3.0665, 17.671) Ti ₄ SiC ₃ (? , 3.05, 22.7)	P V ₂ PC (5.38 , 3.077, 10.91) Nb ₂ PC (7.09 , 3.28, 11.5)	S Ti ₂ SC (4.62 , 3.216, 11.22) Zr ₂ SC (6.20 , 3.40, 12.13) Nb ₂ SC _{0.4} (3.27, 11.4) Hf ₂ SC (3.36, 11.99)
Zn	Ga Ti ₂ GaC (5.53 , 3.07, 13.52) V ₂ GaC (6.39 , 2.93, 12.84) Cr ₂ GaC (6.81 , 2.88, 12.61) Nb ₂ GaC (7.73 , 3.13, 13.56) Mo ₂ GaC (8.79 , 3.01, 13.18) Ta ₂ GaC (13.05 , 3.10, 13.57) Ti ₂ GaN (5.75 , 3.00, 13.3) Cr ₂ GaN (6.82 , 2.875, 12.77) V ₂ GaN (5.94 , 3.00, 13.3)	Ge Ti ₂ GeC (5.68 , 3.07, 12.93) V ₂ GeC (6.49 , 3.00, 12.25) Cr ₂ GeC (6.88 , 2.95, 12.08) Ti ₃ GeC ₂ (5.55 , 3.07, 17.76)	As V ₂ AsC (6.63 , 3.11, 11.3) Nb ₂ AsC (8.025 , 3.31, 11.9	Se
Cd Ti ₂ CdC (9.71 , 3.1, 14.41)	In Sc ₂ InC Ti ₂ InC (6.2 , 3.13, 14.06) Zr ₂ InC (7.1 , 3.34, 14.91) Nb ₂ InC (8.3 , 3.17, 14.37) Hf ₂ InC (11.57 , 3.30, 14.73) Ti ₂ InN (6.54 , 3.07, 13.97) Zr ₂ InN (7.53 , 3.27, 14.83)	Sn Ti ₂ SnC (6.36 , 3.163, 13.679) Ti ₃ SnC ₂ (? ,3.156, 18.644) Zr ₂ SnC (7.16 , 3.3576, 14.57) Nb ₂ SnC (8.4 , 3.241, 13.802) Hf ₂ SnC (1.8 , 3.320, 14.388) Hf ₂ SnN (7.72 , 3.31, 14.3)	Sb	Te
	Tl Ti ₂ TlC (8.63 , 3.15, 13.98) Zr ₂ TiC (9.17 , 3.36, 14.78) Hf ₂ TiC (13.65 , 3.32, 14.62) Zr ₂ TiN (9.60 , 3.3, 14.71)	Pb Ti ₂ PbC (8.55 , 3.20, 13.81) Zr ₂ PbC (9.2 , 3.38, 14.66) Hf ₂ PbC (12.13 , 3.55, 14.46)	Bi	

Table I : les différentes phases connues à ce jour (la masse volumique théorique est en gras (g/cm³) et est suivie des paramètres de maille a et c en angström).

II. Structure des phases MAX

II.a Structure cristallographique des phases MAX

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les phases MAX présentent une symétrie hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) avec deux formules unitaires par maille élémentaire. Sur la Figure I.1 sont représentées les cellules unitaires pour les phases 211, 312 et 413. Dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M. La différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M. Dans le cas du groupe 211 (par exemple : Ti_2AlN) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413. Cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M. Les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros. Les octaèdres M_6X sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl.

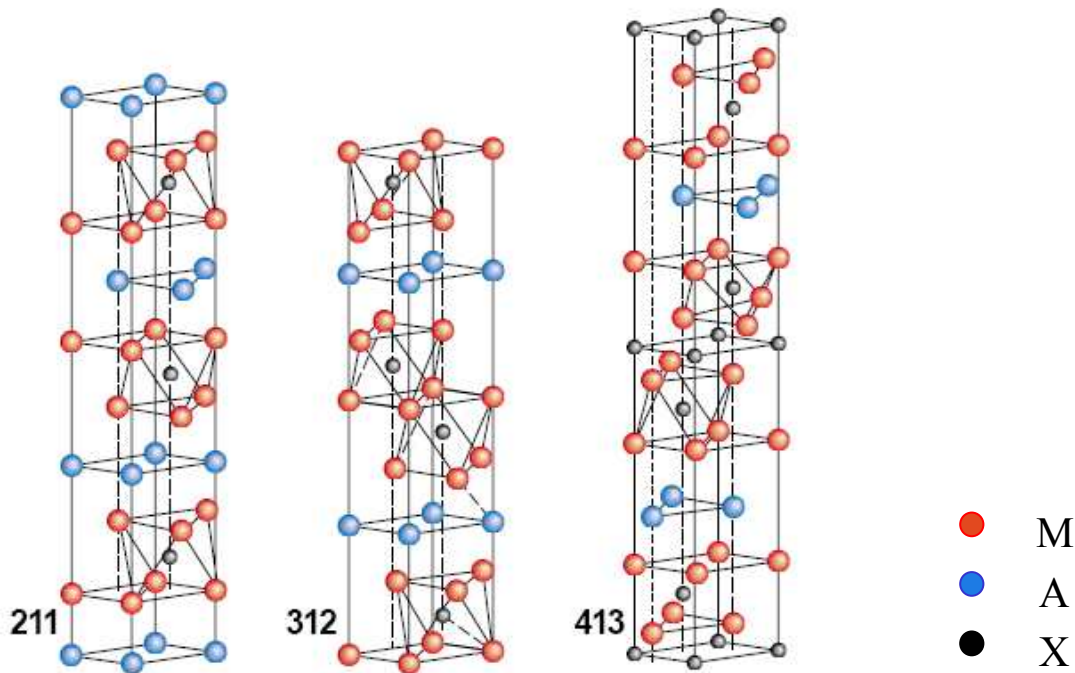


Figure I.1 : cellules unitaires des phases 211, 312 et 413.

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR). A titre d'exemple on observe nettement sur la Figure I.2 un contraste chimique montrant l'alternance des unités Ti_3C_2 et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 de Ti_3SiC_2 .

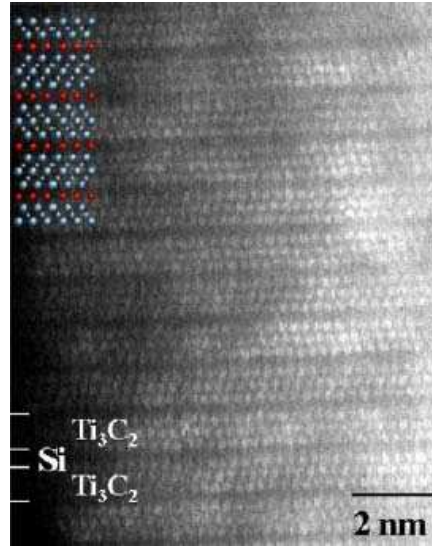


Figure I.2 : Image METHR de Ti_3SiC_2 [11].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ et le composé binaire stœchiométrique MX auquel elle s'apparente. Il est important ici de rappeler leurs similarités structurales. Ainsi, Barsoum [2] a illustré la transformation de Ti_3SiC_2 en TiC par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la Figure II.3. On remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone (a). Il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir. On supprime ensuite le maillage entre unités Ti_3C_2 adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c (b). On obtient ainsi un plan (110) de TiC (c). Dans le cas de Ti_3SiC_2 , à cette transformation est associée une diminution de 15% en volume de la maille. Cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel Ti_3SiC_2 réagit et se décompose.

Il est important de noter qu'en plus des phases énumérées dans la Table I, est envisageable la formation d'un grand nombre de solutions solides. Il est en effet possible de former des solutions solides sur les sites M, A et X et des combinaisons d'entre elles. Par

exemple, il est possible de former $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0,8-x}\text{N}_x$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ à 1490°C , mais également $(\text{Ti}, \text{Cr})_2\text{AlC}$, $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{SC}$, $(\text{Nb}, \text{Zr})_2\text{AlC}$, $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{AlC}$...[2]. Ceci offre la possibilité d'ajuster la composition aux propriétés. A titre d'exemple, il a été montré que les résistivités à la température ambiante de Ti_2AlC et Nb_2AlC ($0.36 \mu\Omega \text{ m}$ et $0.29 \mu\Omega \text{ m}$ respectivement) sont significativement plus basses que celle de la solution solide $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{AlC}$ ($0.78 \mu\Omega \text{ m}$). Ce comportement est à relier [17] à l'existence d'un gaufrage des plans M (Ti, Nb) dans la solution solide, ce qui suggère un mécanisme de diffusion des porteurs par effet de solution solide.

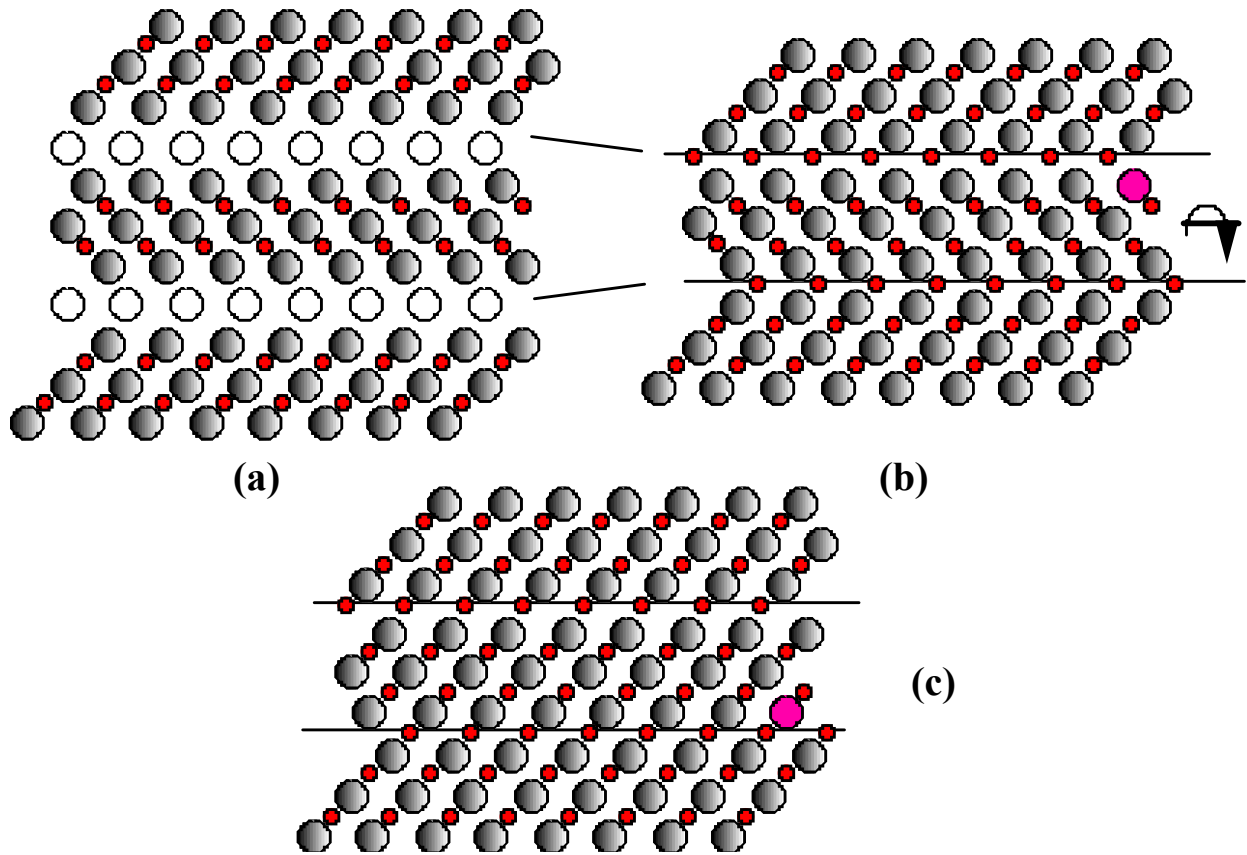


Figure I.3 : a) plans $(11\bar{2}0)$ de Ti_3SiC_2 . b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage. c) structure finale : plans (110) de TiC.

II.b Structure électronique des phases MAX

Les liaisons dans les phases MAX ont des points communs avec celles existant dans les deux matériaux binaires TiC et TiN stœchiométriques pour lesquels coexistent les trois principaux types de liaison : métalliques, covalentes et ioniques. Il en est de même pour les phases MAX ainsi que le prouve les résultats de calculs *ab initio* dont la validité a été établie

[17] par comparaison avec des mesures spectroscopiques telles l'absorption des rayons X (XAS) ou de pertes d'énergie des électrons (EELS). A titre d'illustration, sont représentées sur la Figure I.4 les densités totales d'états des trois phases 211 que sont Ti_2AlN , Ti_2AlC et Nb_2AlC obtenues à l'aide du code Wien2k [18].

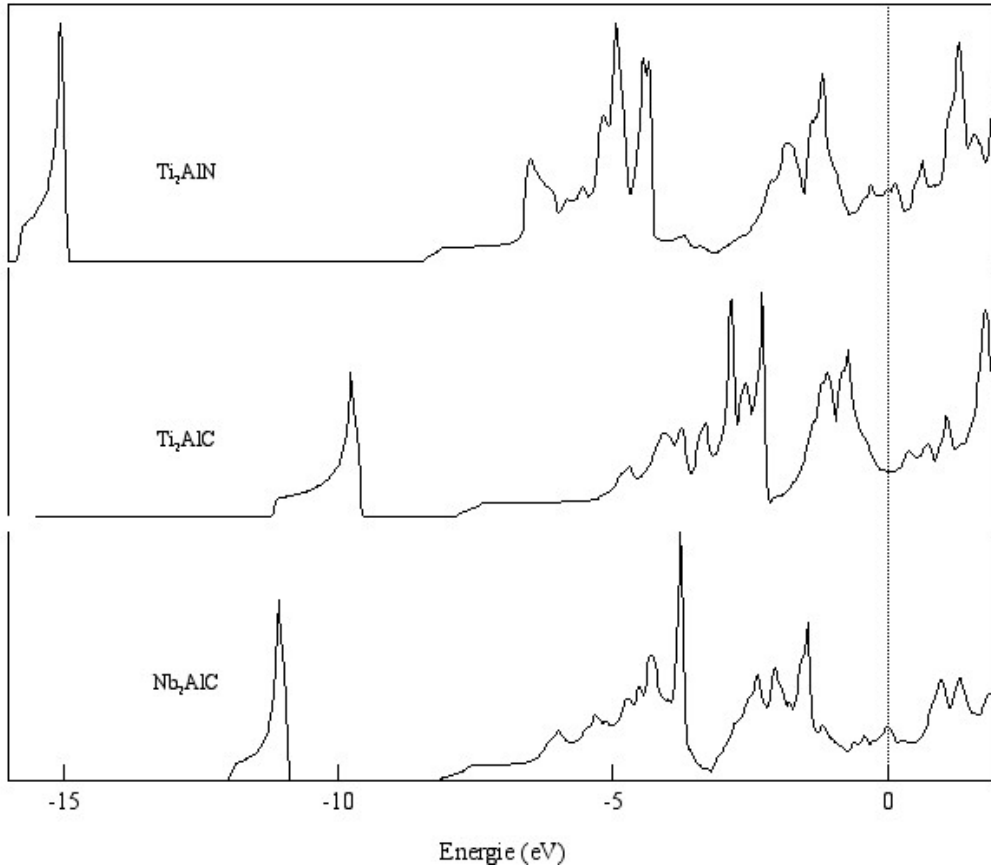


Figure I.4 : densités d'états totales (TDOS) de Ti_2AlN , Ti_2AlC et Nb_2AlC . La ligne pointillée dénote la position du niveau de Fermi E_F .

On note une densité d'états non nulle au niveau de Fermi (c.f. Table II) ce qui atteste du caractère métallique des phases MAX. On remarque sur ces TDOS la présence de trois bandes. La plus profonde est relative essentiellement aux états X s. Les deux autres, l'une proche du niveau de Fermi et la seconde légèrement plus profonde correspondent à des hybridations, et donc sont caractéristiques de l'existence de liaisons covalentes, ainsi que mis en évidence sur la Figure I.5 où sont représentées les densités d'états locales (LDOS) décomposées par site dans le cas de Ti_2AlN . On voit d'après cette décomposition que parmi les deux bandes sus-citées, la plus profonde correspond à une hybridation M d X p , alors que celle située juste sous le niveau de Fermi correspond à une hybridation M d Al p .

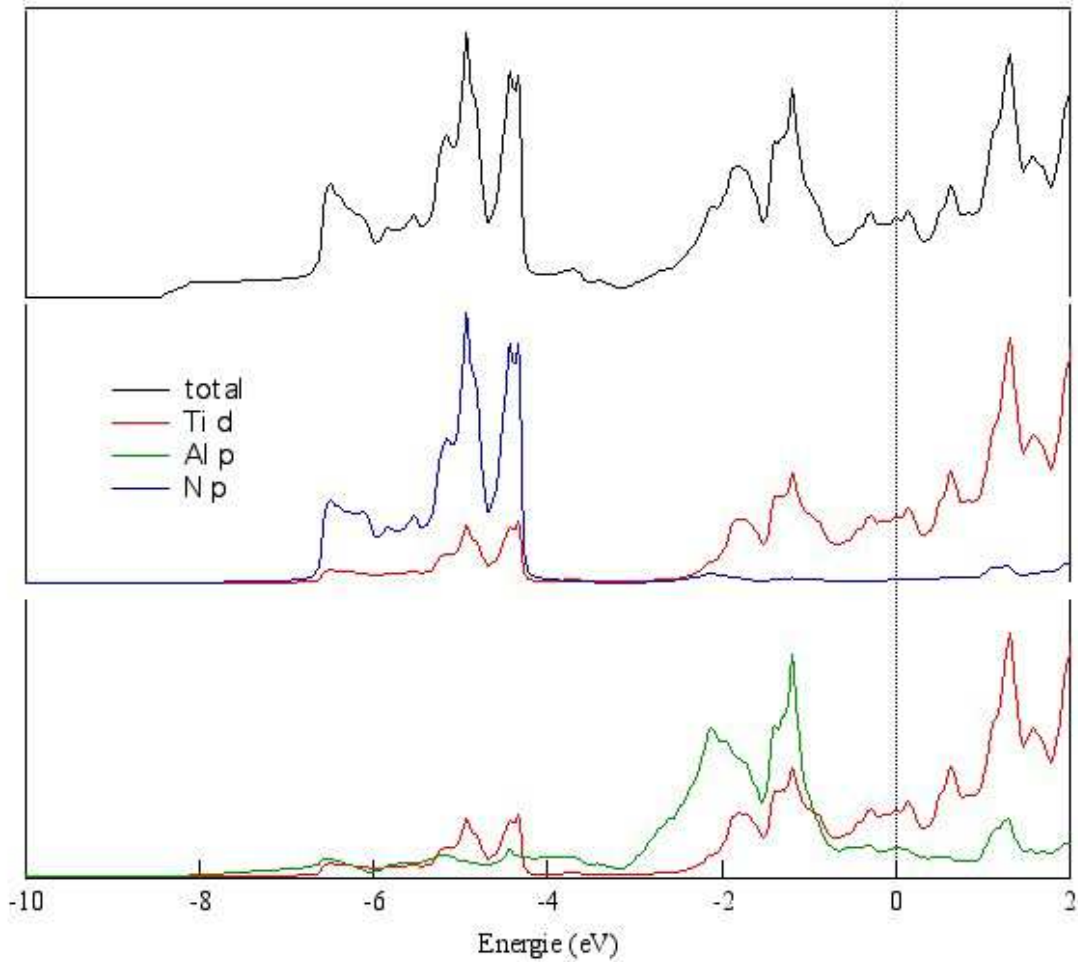


Figure I.5 : TDOS (haut), hybridations (LDOS) Ti *d* N *p* (milieu) et Ti *d* Al *p* (bas) dans Ti_2AlN .

Si l'on prend comme référence Ti_2AlC , on remarque d'après la Figure I.4 qu'une augmentation de la charge, que ce soit sur le site M ou X, induit un déplacement des trois bandes principales vers les plus basses énergies. Le passage de C dans Ti_2AlC à N dans Ti_2AlN se traduit par un déplacement important vers les basses énergies des orbitales hybrides M-X tandis que les orbitales hybrides M-Al sont peu affectées. A l'opposé, les deux hybrides M-X et M-Al sont plus profondes pour Nb_2AlC . Tout ceci laisse penser que les interactions X-Al sont plutôt faibles et que les interactions entre premiers voisins sont prédominantes. Il est également légitime de conclure que les liaisons covalentes entre les atomes de niobium et d'aluminium dans Nb_2AlC sont plus fortes que celles existant entre titane et aluminium dans Ti_2AlC ce qui est à corréler avec le module de rigidité B dont la valeur est trouvée être plus élevée dans le premier cas (188 MPa pour Nb_2AlC contre 164 MPa pour Ti_2AlC).

	Densité d'états au niveau de Fermi (états/eV cellule)	Transferts de charge (en électrons)		
		Site M	Site A	Site X
Ti ₂ AlC	2.69	- 0.112	- 0.372	0.599
Ti ₂ AlN	3.95	- 0.124	- 0.192	0.442
Nb ₂ AlN	3.77	- 0.315	0.071	0.543

Table II

L'existence de transferts de charges significatifs entre les éléments M, A et X tels ceux reportés dans la Table II est la signature d'une composante ionique des liaisons interatomiques. On remarque que c'est l'élément X qui attire les électrons au détriment des éléments M et A. Cet important transfert de charge dans les phases de Hägg est la conséquence de la notable modulation de charge le long de l'axe c.

III. Propriétés des phases MAX

C'est la structure lamellaire, caractérisée par l'exceptionnelle robustesse des liaisons M-X combinée à la relative faiblesse en cisaillement des liaisons M-A qui est à la base des inhabituelles propriétés des phases MAX.

Thermiquement, élastiquement, chimiquement, et électriquement, les phases MAX partagent les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant. Elles sont élastiquement rigides, conductrices thermiques et électriques. Cependant, elles présentent un comportement mécanique très différent. Elles sont facilement usinables, résistantes aux chocs thermiques et tolérantes à l'endommagement. Ce sont les seuls matériaux polycristallins qui se déforment par formation de bandes de cisaillement et de glissement combiné à la délamination de grains individuels. Les dislocations sont mobiles et se multiplient à température ambiante, glissant exclusivement sur les plans de base pour s'entasser en réseaux. Nous n'allons pas reprendre ici tous les travaux consacrés à l'étude des propriétés des phases MAX, mais uniquement certains points saillants de celles-ci, renvoyant le lecteur à la revue de M.W. Barsoum [2] pour plus amples informations.

III.a Propriétés thermiques des phases MAX

III.a.1 Capacités calorifiques, paramètres thermodynamiques et stabilité thermique

Dans son article de revue, Barsoum [2] s'est intéressé à l'évolution de la capacité calorifique molaire à pression constante C_p de Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 et Nb_2SnC dans la gamme 300-1300K. Les résultats expérimentaux sont représentés sur le Figure I.6.a ci-dessous. Les résultats obtenus pour Ti_2AlC , qui sont similaires à ceux obtenus sur Nb_2SnC , n'y figurent pas.

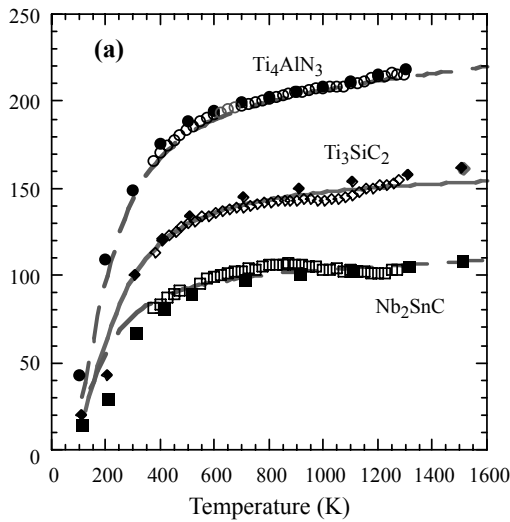


Figure I.6.a : variations de C_p en fonction de la température pour Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 et Nb_2SnC .

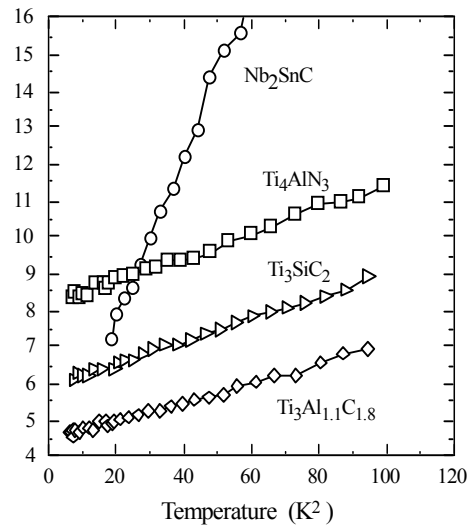


Figure I.6.b : valeurs de C_p/T à basse température en fonction de T^2 .

Les lignes continues représentent les meilleurs ajustements aux points expérimentaux réalisés à partir du modèle de Debye. Les points associés aux valeurs de $(n+1) C_p$ (C_p correspondant au composé binaire MX correspondant) pour $M_{n+1}AX_n$ y figurent également sous forme de symboles pleins. On constate que quelque soit le composé, la courbe $(n+1) C_p$ se corrèle parfaitement avec les valeurs C_p du composé binaire MX. Cela implique, en première approximation, que le contenu en entropie des binaires et des ternaires est comparable. D'un point de vue thermodynamique, M.W. Chase et coll.[19] ont déterminé en

1985 une formule générale permettant de déterminer l'énergie libre de formation d'un composé ternaire à partir de la connaissance de celle du composé binaire correspondant :

$$\Delta G_f^0(M_{n+1}AX_n) = (n+1) \times \Delta G_f^0(MX) \quad (1)$$

Ainsi, exemple qui nous sera utile par la suite, sur la Figure I.7 sont représentées les valeurs de $\Delta G_f^0(\text{Ti}_2\text{AlN})$ déduites selon la relation (1) des valeurs de $\Delta G_f^0(\text{TiN})$ trouvées dans la littérature [20]. La détermination de $\Delta G_f^0(\text{Ti}_2\text{AlN})$ est donc liée à celle de TiN : elle est double.

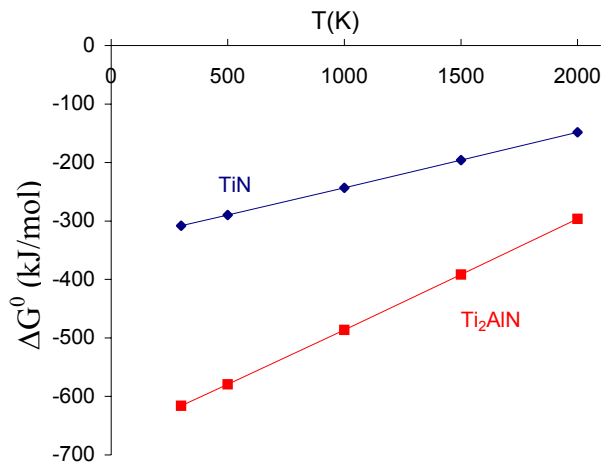


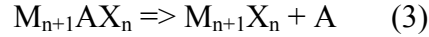
Figure I.7 : Energies libres de formation de Ti_2AlN et TiN (kJ/mol) en fonction de la température.

Les résultats les plus récents, alliant expériences et calculs théoriques, montrent que ΔG_f^0 de Ti_3SiC_2 peut s'écrire :

$$\Delta G_f^0(\text{kJ/mol}) = -547,145 + 24,84 T \quad (2)$$

Lorsque l'on compare ces résultats avec 3 fois l'énergie libre standard de formation de TiC, dans la gamme 300-1500K, les deux séries restent très proches. L'écart maximum étant de 2.5% à 1500 K. Il apparaît donc que non seulement les entropies des binaires et des ternaires sont comparables sur une échelle absolue mais également ΔG_f^0 . La généralisation des ces résultats aux autres ternaires n'a pour l'instant, pas été vérifiée. Cependant, jusqu'à ce que les paramètres thermodynamiques des composés ternaires soient mesurés, une bonne approximation consiste à utiliser ceux du binaire correspondant multiplié par le facteur $(n + 1)$ approprié selon la relation (1).

Les ternaires $M_{n+1}AX_n$ ne fondent pas : ils se décomposent selon la réaction péritectique suivante :



Les températures de décomposition ont une plage étendue ; de 850°C pour Cr_2GaN à plus de 2300°C pour Ti_3SiC_2 . Elles semblent suivre les variations des températures de fusion des binaires MX correspondant, résultat peu surprenant étant donné la grande stabilité des unités $M_{n+1}X_n$ et la faiblesse des liaisons des éléments A dans la structure. Il faut noter la grande sensibilité des températures de décomposition avec les impuretés pouvant être présentes dans le matériau telles le fer, le vanadium ou l'oxygène.

A basse température ($2K \leq T \leq 15K$), C_p croît de façon monotone avec la température. Si l'on représente C_p/T en fonction de T^2 (Figure I.6.b), on obtient une variation linéaire, c'est à dire que la capacité calorifique à pression constante est alors de la forme :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (4)$$

Comme attendu pour un matériau conducteur de caractère métallique. Les paramètres γ et β représentent les coefficients des capacités calorifiques électronique et de réseau respectivement. Dans un modèle d'électrons libres, le premier est relié à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ alors que le second l'est à la température de Debye θ_D . Généralement, les valeurs de $N(E_F)$ et de θ_D déduites des valeurs des coefficients γ et β obtenus à partir des mesures de C_p sont en bon accord avec celles mesurées ou calculées par d'autres méthodes.

III.a.2 Conductivité thermique

De manière générale, la conductivité thermique K_t est donnée par $K_t = K_e + K_{ph}$, K_e et K_{ph} étant respectivement les contributions des électrons et des phonons à la conductivité totale. Généralement les phases MAX sont de bons conducteurs thermiques ainsi que le montre les valeurs reportées dans la Table III. Sont également données les valeurs de binaires [2] à titre de comparaison. Il est bien connu, dans les matériaux binaires, que la conductivité dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels (lacunes pour TiC par exemple, c.f. Table III) qui sont des centres de diffusion très "efficaces" pour les phonons. La contribution des phonons à la conductivité totale est donc d'autant plus faible que la concentration en défauts ponctuels est élevée. Dans les phases MAX existent deux sources de défauts ponctuels : les lacunes et la faiblesse des liaisons dans les plans A .

Composé	K _t (W/m•K)		300 K		1300 K	
	300 K	1300 K	K _e	K _{ph}	K _e	K _{ph}
Ti ₃ SiC ₂	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb ₂ SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti ₄ AlN _{2,9}	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti ₂ AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC _x	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC _{0,96}	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN _{0,99}	27.4	45.3	29.4			

Table III : conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [2].

La Table III appelle quelques brefs commentaires. Le comportement des ternaires comprenant de l'aluminium, plus spécialement Ti₄AlN_{2,9}, est similaire à celui des binaires MC_x dans le fait que K_t augmente avec la température. A 1300 K, la conductivité est à peu près également partagée entre électrons et phonons, la contribution de ces derniers étant quasiment indépendante de la température. Etant donnée la présence confirmée de lacunes dans Ti₄AlN_{2,9}, il est raisonnable de proposer que ces lacunes sont des sites privilégiés de dispersion des phonons. Le fait de remplacer des atomes de carbone dans TiC_x par des atomes d'aluminium pour former le composé Ti₂AlC résulte en un accroissement de K_{ph}. L'explication la plus simple est que les ternaires présentent moins de défauts, sites privilégiés de dispersion des phonons, que les binaires. Comme cela a déjà été noté ci-dessus, même les meilleurs monocristaux ou polycristaux de TiC_x ont une concentration en lacunes très importante (≈ 4%), concentration qui est bien supérieure que celle observée dans Ti₄AlN_{2,9} (≈ 1,25 %). En se basant sur la stœchiométrie seule, il est raisonnable de proposer qu'il y a encore moins de défauts ponctuels dans Ti₂AlC. La conductivité des phonons est plus importante pour Ti₂AlC que pour Ti₄AlN_{2,9}. La fraction des phonons dispersés par les lacunes et ou par les atomes d'aluminium est inconnue à ce jour. D'après les mesures de coefficients de dilatation thermique, il apparaît cependant que les atomes d'aluminium sont mieux liés dans la structure Ti₂AlC que dans Ti₄AlN_{2,9} ce qui est consistant avec le fait que K_{ph} prenne des valeurs supérieures.

Il est raisonnable de conclure que le comportement thermique des phases MAX dépend de l'intensité des liaisons des atomes A dans la structure : s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons, la contribution de K_{ph}

à K_t s'en trouvant alors drastiquement réduite. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons - défauts ponctuels. Finalement, la principale raison pour leur bonne conductivité thermique est leur bonne aptitude à conduire l'électricité.

III.b Conduction électrique des phases MAX

En tant que classe de métaux, les phases MAX sont de bons conducteurs électriques, avec des résistivités à la température ambiante, ρ_{300} , qui s'échelonnent entre 0.07 et 2.7 $\mu\Omega.m$. Comme les métaux, les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît (Figure I.8) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha (T-300)] \text{ pour } T > 100K \quad (5)$$

où α est le coefficient de température de la résistivité. En général, les valeurs de ρ , $d\rho/dT$ et de α sont comparables à celles de Ti, TiSi₂ et Zr.

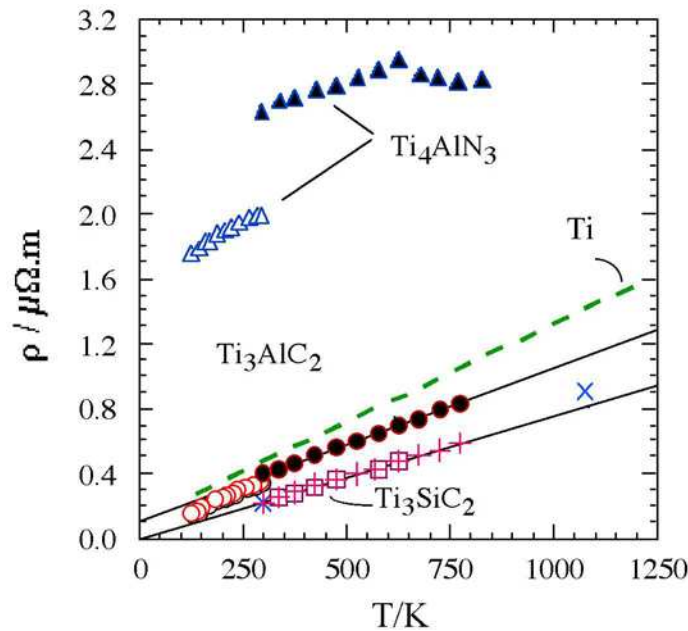


Figure I.8 : résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température [2].

A l'exception notable de Ti₄AlN_{2,9}, les résistivités des ternaires contenant du titane sont plus faibles que celles de Ti ou de TiC. Cependant, la reproductibilité dans les résultats varie d'un composé à l'autre et on peut séparer les résultats en deux groupes. Pour le premier, parmi lesquels Ti₃SiC₂, Hf₂SnC et Ti₂AlC peuvent servir d'exemple, la dispersion des valeurs

de ρ et $d\rho/dT$ est faible ($< 20\%$) ce qui en l'occurrence, est probablement une indication du fait que ces phases sont des composés définis, i.e. qui n'existent que sur une plage étroite de composition. Cette conclusion est concordante avec les travaux de Wakelkamp et coll. [21] qui ont montré que Ti_3SiC_2 est essentiellement un composé défini.

Pour le second groupe, qui comprend la majeure partie des phases MAX, la dispersion des valeurs obtenues pour ρ et $d\rho/dT$ est importante. Par exemple, dans un article traitant des ternaires contenant de l'étain, Barsoum et coll. [22] ont rapporté des valeurs de la résistivité de Ti_2SnC de $0.07 \mu\Omega.m$. Dans une de leurs études plus récente, la valeur de la résistivité mesurée était 3 fois plus élevée ($0.22 \mu\Omega.m$) pour des échantillons a priori identiques, mais analysés quelques mois plus tard. Ces variations sont trop importantes pour être attribuables aux incertitudes expérimentales et leur origine doit être autre. Sont envisageables : i) les variations de stœchiométrie ; ii) la présence d'impuretés ou de phases secondaires et/ou iii) la présence de défauts ponctuels trempés qui pourraient résulter de vitesses de refroidissement différentes (ces dernières n'étaient pas contrôlées mais étaient en générales relativement faibles). De plus, dans ces conducteurs qui se comportent comme des métaux, et plus spécialement pour ceux qui possèdent des valeurs de $N(E_F)$ élevées, la concentration en impuretés doit être relativement élevée pour affecter de manière significative les valeurs de résistivité. Il est important de noter que des variations importantes de ρ et $d\rho/dT$ sont également observées dans le cas des carbures et nitrures des métaux de transition. Pour ces derniers, les variations trouvent leur origine dans des variations de concentration en lacunes. Il apparaît donc comme raisonnable de conclure que dans le cas des ternaires, ces variations sont également attribuables à la création de lacunes qui peuvent provenir de défauts de stœchiométrie. Ceci est tout particulièrement probable dans $Ti_4AlN_{2.9}$ pour lequel les lacunes diffusent aussi bien les phonons que les électrons. Ces conclusions étant dressées, il apparaît évident que des études systématiques portant sur l'influence de la stœchiométrie, de la vitesse de refroidissement, etc. sont nécessaires pour mieux comprendre l'origine de cette dispersion des résultats et la nature des transports électriques dans ces composés ternaires.

III.c Propriétés élastiques des phases MAX

De manière générale, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai pour les composés 312. Les modules d'Young, à la température ambiante, E_{RT} , prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. De la même manière, les modules de cisaillement μ_{RT} et de rigidité B sont généralement proches de 120 et 200 GPa respectivement. Le coefficient de Poisson pour tous ces matériaux est proche de 0.2, valeur bien plus faible que celle du Ti Pur (0,3) et plus en accord avec celle du composé stœchiométrique TiC (≈ 0.19). De manière peu surprenante, étant donnée la plus grande fraction de liaisons M-X dans les composés 312 et 413 que dans les composés 211, ces derniers sont moins rigides. Par exemple, avec une valeur proche de 200 GPa, le module d'Young de Ti_2AlC est très inférieur à celui de Ti_3AlC_2 qui atteint 300 GPa. De la même manière, les modules d'Young de Zr_2SnC , Nb_2SnC et Hf_2SnC sont plutôt faibles et ont pour valeurs respectives 178, 216 et 237 GPa.

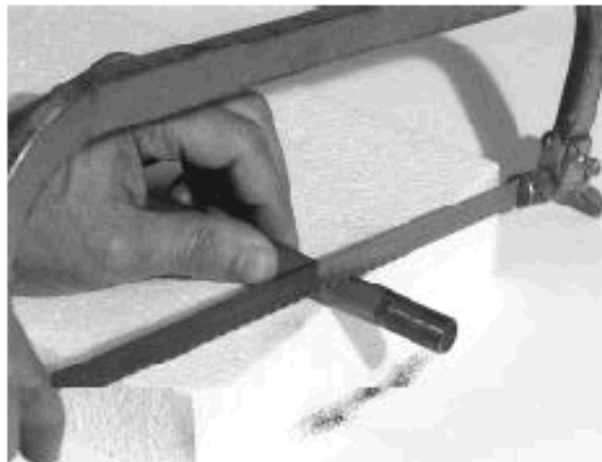


Figure I.9 : une céramique usinable (Ti_3SiC_2) [2].

Elastiquement, Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 et $Ti_4AlN_{2.9}$ sont des matériaux dont les rigidités sont comparables (et ce même à haute température) à celle du molybdène, un métal renommé pour sa rigidité et ces excellentes propriétés à haute température, mais non pour sa densité (10.2 g/cm^3 contre environ 4.5 g/cm^3 pour les phases MAX) ni pour sa facilité d'usinage. Bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux, ce sont néanmoins des céramiques

usinables à température ambiante ainsi que montré sur la Figure I.9. Cette caractéristique hors du commun constitue ce qui les rend très attractives pour les applications.

III.d Propriétés mécaniques des phases MAX

C'est par leurs propriétés mécaniques que le caractère unique des phases MAX est le plus apparent. La majorité des études a été effectuée sur le composé Ti_3SiC_2 . Aussi, dans cette partie, la discussion portera essentiellement sur ce composé.

Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera allusion à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : Fine Grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

III.d.1 Comportement en compression et en traction

Les courbes déformation-contrainte typiques des composés Ti_3SiC_2 déformés par compression à différentes températures sont présentées sur la Figure I.10 [2].

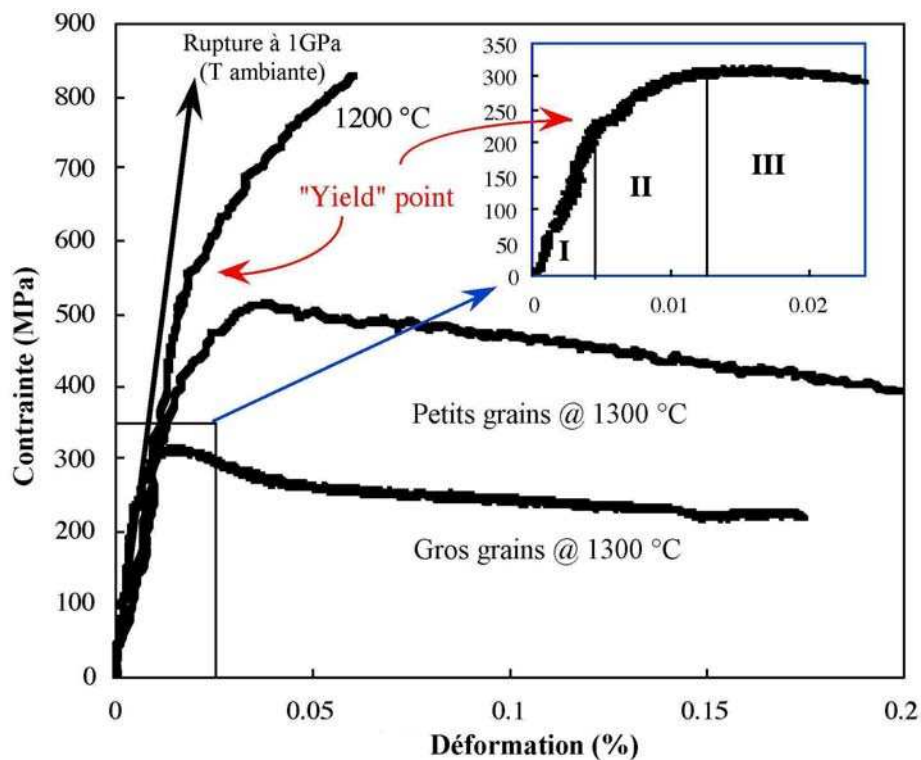


Figure I.10 : Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures.

A température ambiante, pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la rupture est de type fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu pour environ 1 GPa et pour celles à gros grains pour environ 700 MPa. A 1200°C , il apparaît une zone non linéaire dans les courbes déformation-contrainte qui est suivie par une région de "durcissement par déformation" apparent. A 1300°C , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement I, II et III (insert de la Figure 1.10) : (a) un régime élastique, (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et, (c) un adoucissement avant rupture. Aux températures plus élevées, l'étendue du régime d'adoucissement est bien plus importante que celui du régime de "durcissement". Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15%.

Puisque la transition entre les régions de déformation plastique et inélastique ne correspond pas à une véritable limite élastique ("yield" point, voir raison plus bas), la contrainte à laquelle apparaît cette transition sera dénotée contrainte de déformation inélastique (CDI). Un tracé des CDI en fonction de la température pour des essais de compression est donné sur la Figure I.11. Il est clair qu'un adoucissement significatif apparaît pour des températures supérieures à 1100°C . Cette dernière température peut être considérée comme la température de transition fragile-ductile du matériau.

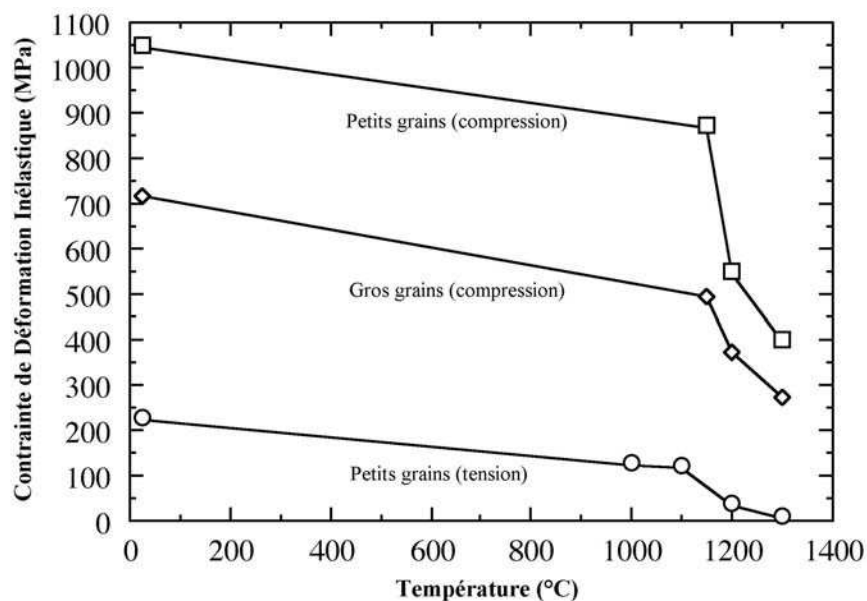


Figure I.11 : contrainte de déformation inélastique pour différentes microstructures de Ti_3SiC_2 .

Il est de plus évident d'après ces courbes que la CDI dépend très fortement de la microstructure de l'échantillon : elle est plus élevée pour les microstructures à petits grains pour des essais en compression. De plus elle varie beaucoup selon la nature de l'essai pour une microstructure donnée (plus élevée en compression qu'en tension pour une microstructure à grains fins).

La dépendance vis-à-vis de la température de la réponse en tension des échantillons à grains fins [2] (Figure I.12.a) pour une vitesse de déformation de $1.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, est semblable à celle obtenue lors d'essais en compression : on observe ici aussi un adoucissement considérable des températures supérieures à 1100°C .

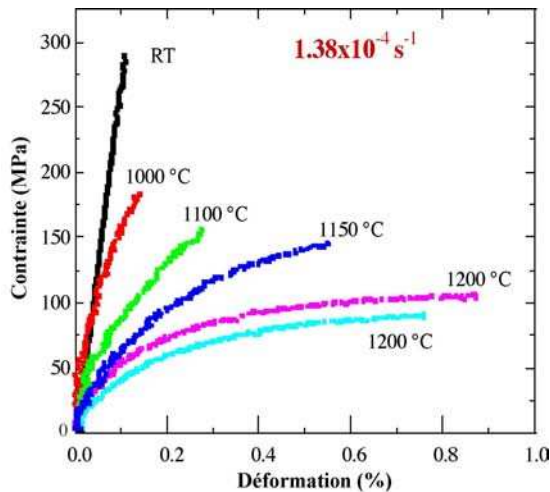


Figure I.12.a : contrainte-déformation en tension de Ti_3SiC_2 (petits grains) en fonction de la température.

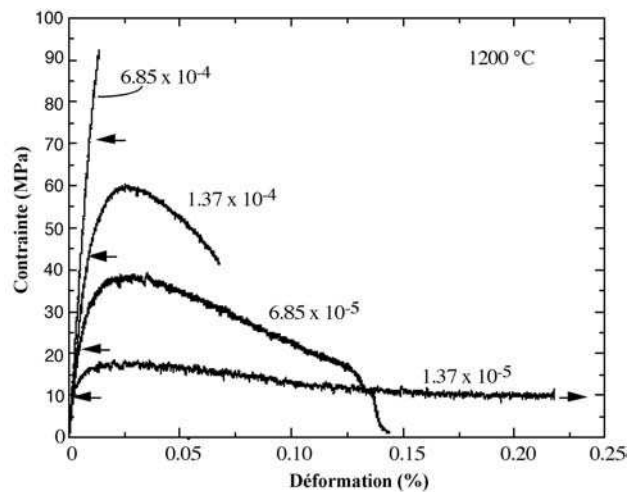


Figure I.12.b : contrainte-déformation en tension de Ti_3SiC_2 (petits grains) en fonction de la vitesse de déformation à 1200°C .

Les allongements à la rupture dépendent non seulement de la température (à 1200°C pour une vitesse de déformation de $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ils sont supérieurs à 5%), mais également de la vitesse de déformation (Figure I.12.b). Une telle sensibilité à la vitesse de déformation, proche de 0.5, correspond davantage à un comportement de solides superplastiques qu'à des métaux ou céramiques classiques. Ceci n'implique pas cependant que la déformation de Ti_3SiC_2 est similaire à la déformation des céramiques superplastiques ; c'est à dire que la microstructure reste auto-similaire. La déformation dans Ti_3SiC_2 est principalement due à la formation de cavités et de fissures.

Il est important de noter que la CDI ne constitue pas une limite d'élasticité au sens classique du terme qui implique l'existence d'au moins cinq systèmes de glissement indépendants (critère de Von Mises). Si la CDI était une véritable limite élastique, il deviendrait difficile, pour ne pas dire impossible, d'expliquer les observations suivantes :

- les très fortes dissymétries des CDI entre essais en compression et en tension (Figure I.11) pour toutes les températures et plus spécialement aux températures élevées. Une telle dissymétrie n'existerait pas si la CDI représentait une véritable limite élastique,
- les très forts taux de durcissement observés après la CDI. Ceci apparaît très clairement lors du test en compression à 1200°C (Figure I.10) pour lequel la contrainte croît de 550 MPa à près de 850 MPa pour un incrément de déformation de seulement 0.05%. Des taux de durcissement aussi importants n'ont jusqu'à ce jour jamais été observés, même pour les métaux ductiles et plus spécialement pour des températures aussi élevées. Une explication possible doit être que ce domaine (B de l'insert de la Figure I.10) correspond à une déformation inélastique pour laquelle les défauts présents ne conduisent pas la rupture [2],
- la très forte dépendance des CDI et de la forme des courbes déformation-contrainte vis-à-vis de la vitesse de déformation (Figure I.12.b). Ici encore, il apparaît peu probable qu'un solide qui posséderait 5 systèmes de glissement indépendants puisse présenter une telle dépendance. L'influence de la vitesse de déformation est tellement importante qu'il est possible d'avoir un peu de plasticité (1-2%) avant rupture dans le cas d'échantillons polycristallins testés à la température ambiante. Cette plasticité provient de la formation de bandes de déformation qui font typiquement un angle de 45° (i.e. le long des plans de cisaillement maximal) avec la direction de déformation. Ces bandes de déformation contiennent une fraction volumique importante de vides et de cavités qui sont reliés par des ligaments formés de grains qui ont été sévèrement déformés, délaminés et/ou repliés sur eux-mêmes. Cette aptitude à former des bandes de déformation est commune dans les phases MAX (Figure I.13).

Finalement, il est important de noter que malgré les différences qui existent quant à leurs propriétés physiques, électriques, thermiques et chimiques, Ti_3SiC_2 et la glace se comportent de manière très similaire quand on compare leurs propriétés mécaniques. Ce résultat plutôt surprenant provient du fait que ces deux matériaux sont des solides polycristallins plastiquement très anisotropes : la déformation se fait majoritairement, si ce n'est exclusivement, par glissement dans les plans de base. Cette anisotropie explique en l'occurrence pourquoi la réponse de ces solides aux contraintes est si dépendante de la vitesse de déformation. Si la contrainte est appliquée rapidement, les deux matériaux sont fragiles,

mais si la vitesse de chargement devient faible, ils deviennent légèrement plastiques (Figure I.12-b). Dans chaque cas, les microfissures et la nature des liaisons jouent un rôle déterminant dans leur réponse fragile.

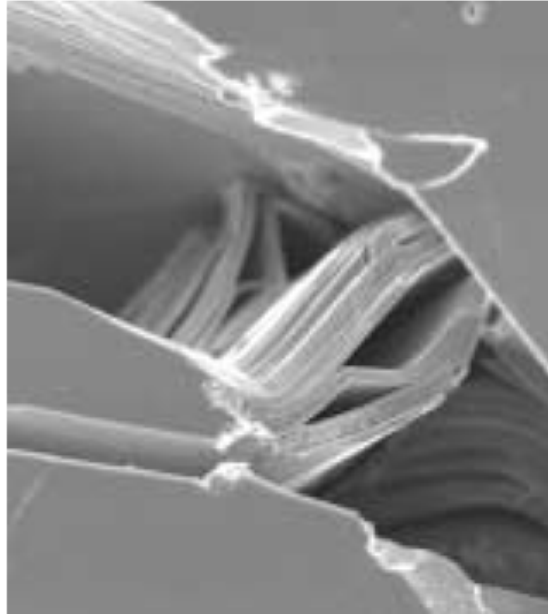


Figure I.13 : bandes de déformation dans Ti_3SiC_2 reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés.

Pour terminer, comme évoqué précédemment, il est possible de modifier les propriétés mécaniques par effet de solution solide comme illustré sur la Figure I.14 pour une solution solide 50-50 sur le site X pour une phase 211 pour des essais en compression.

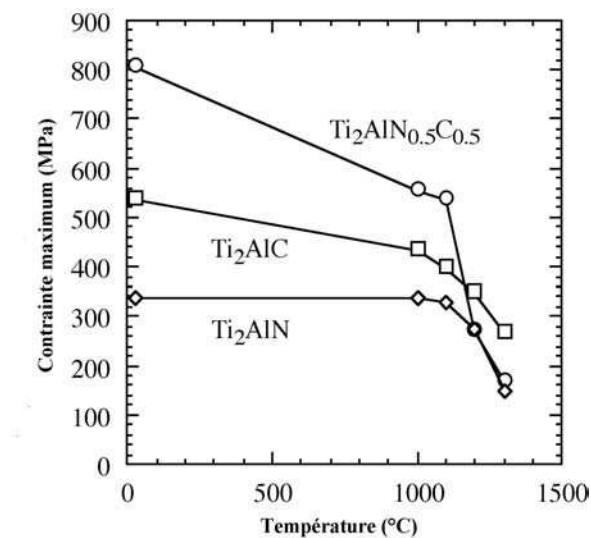


Figure I.14 : effet de solution solide sur la contrainte (compression).

On note que la contrainte maximum est beaucoup plus élevée pour la solution solide $\text{Ti}_2\text{AlN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ que celles des ternaires parents que sont Ti_2AlN et Ti_2AlC pour des températures inférieures à 1100°C . Ce durcissement par effet de solution solide est remplacé à haute température, au contraire, par un effet d'adoucissement. Cet effet surprenant n'est pas encore compris à l'heure actuelle, mais cela montre que si beaucoup reste à faire, les phases MAX sont riches de potentialités.

III.d.2 Dureté et tolérance à l'endommagement

Comparées à celle des phases MX, la dureté des phases MAX est relativement faible et plutôt anisotrope. Les valeurs de dureté de toutes les phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée, 5.5 GPa, a été obtenue pour $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, confirmation si besoin était, de l'intérêt des solutions solides. Pour certaines phases MAX, telle $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$, la dureté est une fonction de la charge appliquée alors qu'elle n'en dépend pas pour d'autres phases. Les céramiques polycristallines sont fragiles à température ambiante. Les implications de cette simple affirmation sont nombreuses car elle rend ces matériaux difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence des quelques défauts qui peuvent être introduits pendant leur mise en œuvre et/ou pendant leur utilisation. Aussi, l'importance de la remarquable résistance à l'endommagement des phases MAX se doit d'être soulignée.

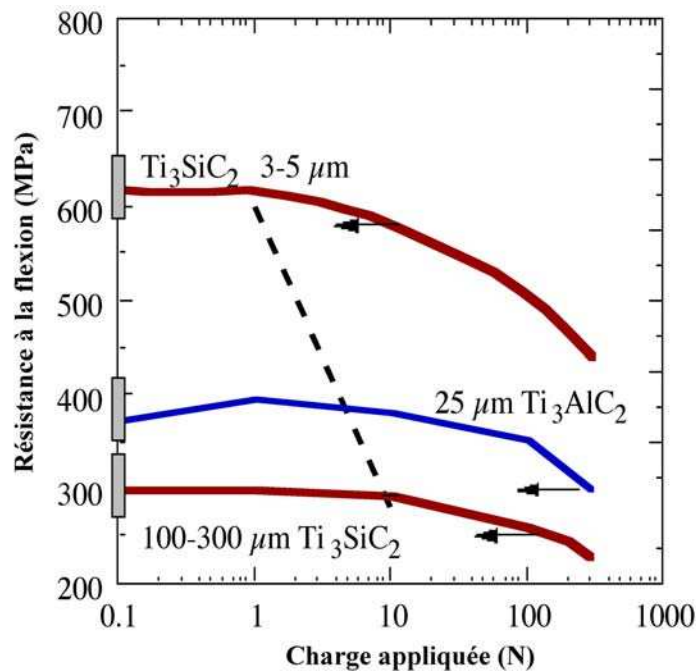


Figure I.15 : résistance à la flexion des phases MAX.

La tolérance à l'endommagement de Ti_3SiC_2 et de $\text{Ti}_3\text{Al}_{1,1}\text{C}_{1,8}$ peut très bien se comprendre à l'aide de la Figure I.15 [23,24] sur laquelle est tracée la résistance à la flexion après indentation de l'échantillon en fonction de la charge d'indentation Vickers appliquée (essais 4 points). Notons que la représentation utilisée sur cette dernière figure n'est pas log-log (ce qui est la méthode habituellement utilisée pour ce type de données) mais semi-logarithmique. En pointillés est tracé schématiquement sur cette figure ce que serait le comportement attendu pour une céramique parfaitement fragile. La zone hachurée sur la gauche de la courbe représente la résistance à la flexion résultant des fissures naturelles dans le matériau.

De manière très nette, et au moins pour Ti_3AlC_2 , la résistance à la flexion post-indentation ne dépend quasiment pas de la charge d'indentation. Cette affirmation apparaît d'autant plus vérifiée lorsqu'on se rend compte que, le matériau étant relativement mou (dureté comprise entre 5 GPa pour les faibles charges et 3.5 GPa pour les fortes charges), une indentation sous une force de 300 N induit la création d'un défaut dont la taille est proche de 0,4 mm. Un tel défaut représente près de 20% de la largeur de l'échantillon et 27% de son épaisseur mais la baisse de la résistance à la flexion n'est que de l'ordre de 25% (de 375 à 300 MPa). En d'autres termes, la réduction à la résistance à la flexion est du même ordre de grandeur que la réduction de la surface transverse. De la même manière, une indentation avec une force appliquée de 100 N ne réduit la valeur de la résistance à la flexion que de 7%.

Ces commentaires restent valables pour Ti_3SiC_2 pour lequel la résistance à la flexion post-indentation est tracée pour deux tailles de grain. (Figure I.15). Les fissures naturelles dans Ti_3SiC_2 ayant des dimensions proches de celles des tailles de grain, la diminution de la résistance à la flexion paraît être plus sévère dans le cas d'une microstructure à petits grains que d'une à gros grains.

Les indentations Vickers dans les solides les plus fragiles entraînent la formation de fissures abruptes qui naissent typiquement aux coins de l'empreinte d'indentation. Ces fissures amplifient largement l'effet de l'indentation car elles amoindrissement considérablement la résistance mécanique en fonction de la taille des fissures ou de l'empreinte d'indentation. Dans le cas des phases MAX, il est très difficile, pour ne pas dire impossible, d'induire la formation de fissures dans les coins des empreintes d'indentation Vickers. La principale raison qui explique la tolérance à l'endommagement de ces matériaux est leur aptitude à retenir et à confiner l'étendue des défauts créés à une très petite région autour de l'empreinte d'indentation. A l'aide de micrographies (non montrées ici), il a été possible de clairement identifier les mécanismes suivants comme étant à l'origine de

l'absorption d'énergie : une microfissuration diffuse, une fracture lamellaire, un déchaussement des grains et un flambage de grains individuels.

L'évolution des défauts de déformation et micro fractures lors du contact Hertzien dans le Ti_3SiC_2 à gros grains a de plus été étudiée [2]. La réponse contrainte-déformation à une indentation Hertzienne est fortement non linéaire à partir d'un maximum bien défini, avec un effet d'adoucissement dû à la déformation, ce qui indique la déformabilité exceptionnelle d'un solide élastiquement rigide par ailleurs. Les observations céramographiques réalisées à la surface ou juste en dessous de la surface révèlent des zones étendues de micro défauts quasi-plastiques sur les sites de contact. Ces zones endommagées possèdent de multiples bandes de glissement à l'intérieur des grains et des fractures par cisaillement entre les grains et des micro-fractures typiques de fortes déformations. Des fissures en anneau ou d'autres fissures macroscopiques ne sont pas observées sur, ou sous la surface mise en contact avec l'indenteur contrairement à ce qui est souvent observé pour la plupart des autres matériaux fragiles. Ces résultats suggèrent que Ti_3SiC_2 pourrait constituer un matériau de choix pour des applications de type contact pour lesquelles de fortes déformations et une absorption d'énergie élevée est souhaitée avant qu'il y ait rupture. Ces résultats laissent également présumer que ce matériau aurait une réponse en fatigue médiocre, présumptions heureusement non fondées.

III.d.3 Mécanismes de déformation : bandes de cisaillement

La formation de bandes de cisaillement apparaît essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quand on les sollicite parallèlement aux plans de moindre résistance au cisaillement. Orowan fut le premier à observer la formation de bandes de cisaillement pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leurs plans de bases [25]. Plus tard, Hess et Barrett [26] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement régulier des dislocations. Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la figure I.16. Sous chargement, une longue colonne mince de longueur L subit un flambage (Figure I.16.a) et les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales, dans le cas d'une symétrie parfaite, sont localisées à $L/4$ et $3L/4$ (Figure I.16.b). Au-delà d'une valeur critique, cette contrainte devient suffisante pour créer dans un volume, qui deviendra ensuite un sous-joint de flexion, des paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (Figure I.16.c). Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparées l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints

de flexion bien définis et notés BC et DE sur la figure I.16.d. Ces sous-joints contiennent des dislocations coins de même signe ce qui induit une rotation des plans cristallins. De tels sous-joints de flexion ne peuvent exister que dans des matériaux non sujets au maclage sous l'effet d'une contrainte de compression tels les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport $c/a \geq 1,73$ [26]. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport c/a est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme. Au contraire du maclage, il n'est pas nécessaire que le plan où apparaît le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépend simplement de la contrainte appliquée [25].

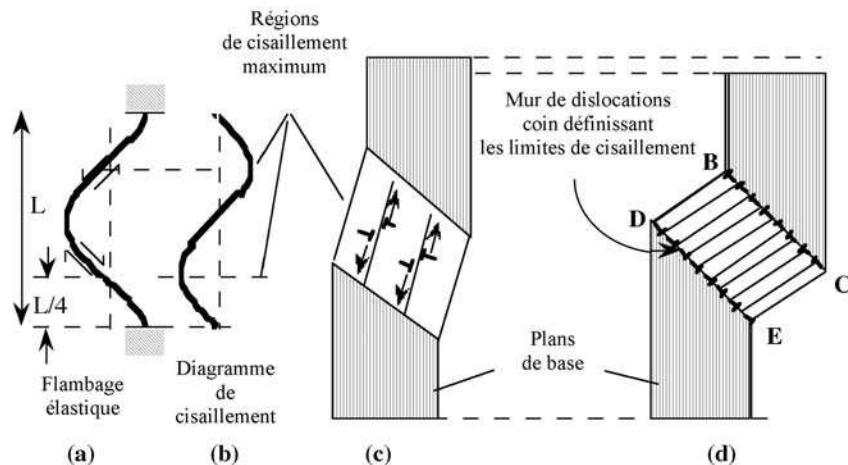


Figure I.16 : représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion [26].

C'est Frank et Stroh [27] qui ont proposé un modèle dans lequel des paires de dislocations de signes opposés nucléent pour former un fin sous-joint de flexion de forme elliptique lorsque la contrainte de cisaillement appliquée est supérieure à une valeur critique (cf. Figure I.17).

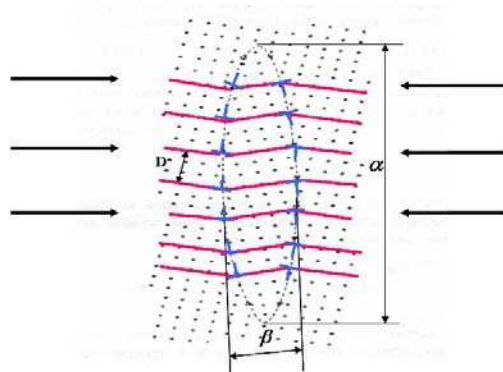


Figure I.17 : Représentation schématique d'un sous-joint de flexion naissant réversible (incipient kink band) de dimensions caractéristiques α et β , D étant la distance entre dislocations coin.

Il est important de noter les points suivants : (i) le phénomène est réversible (i.e. si l'on supprime la contrainte, le cristal revient à sa configuration initiale) ; (ii) aussi longtemps que les murs de dislocations restent confinés à l'intérieur d'un grain, seule la contrainte appliquée empêche leur annihilation mutuelle. Dès que les murs de dislocations atteignent une surface libre (surface, joints de grains) cette attraction mutuelle entre les murs disparaît et ils deviennent des plans parallèles comme illustré sur les figures I.18.a-b. L'effet de la contrainte appliquée entraîne que ces murs s'éloignent progressivement l'un de l'autre. Ce processus de formation de murs de dislocations pouvant être répété suivant le même schéma, il y a formation puis empilement de murs de dislocations amenant à la formation de sous-joints de flexion (Figure I.18.c).

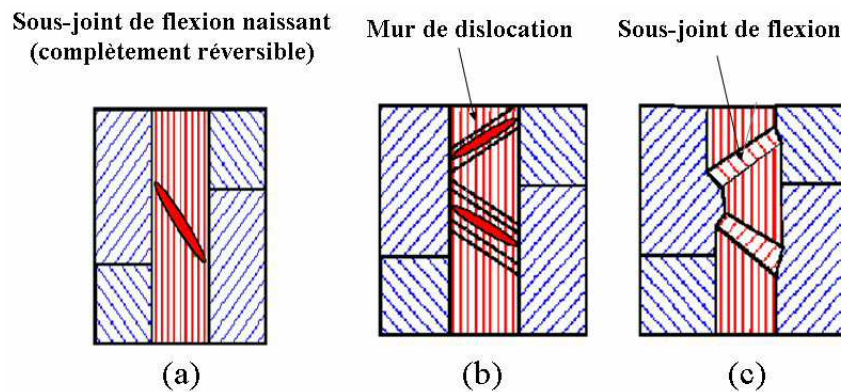


Figure I.18 : Représentation schématique de la formation d'un sous-joint de flexion (la contrainte appliquée est suivant la verticale).

Par ailleurs, un mur de dislocation traversant un grain est une configuration de faible énergie (Figure I.19.a). Cependant si, pour quelque raison que ce soit, le mur de dislocation est forcé de se diviser (Figure I.19.b), Stroh [28] a montré que l'amplitude de la contrainte existant entre les extrémités peut être suffisamment grande pour ouvrir une fissure de longueur limitée se propageant suivant la normale au mur comme montré schématiquement sur la figure I.19.c.

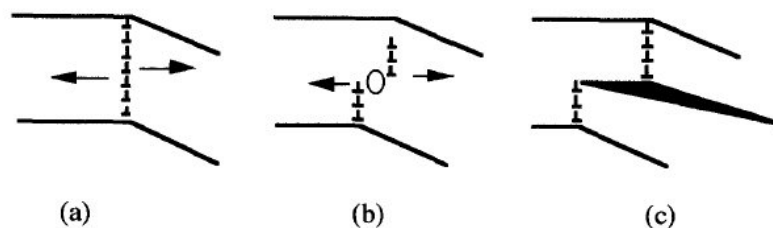


Figure I.19 : Représentation schématique de la formation d'une fissure à partir d'un mur de dislocations traversant un grain.

Si dans un métal, seul la fissuration est possible, dans les phases MAX ce mécanisme peut conduire à la délamination et à la formation de cavités à l'intérieur du matériau comme illustré sur la figure I.20 ci-dessous.

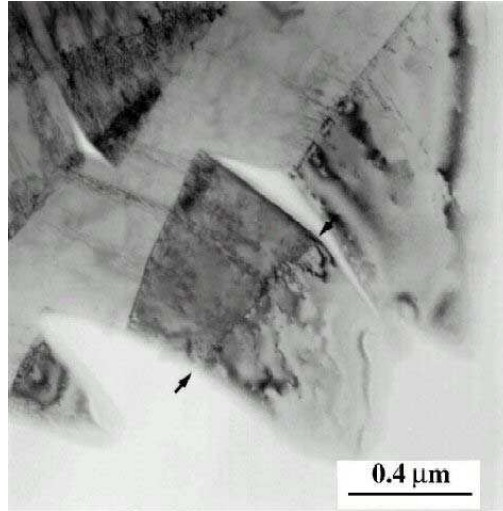


Figure I.20 : Micrographie de MET montrant les délaminations associées aux murs de dislocations dans Ti_3SiC_2 [2].

Pour terminer, insistons sur le fait que la délamination est ***toujours*** associée à la présence de murs de dislocations.

IV. Conclusion

En résumé, de l'ensemble des travaux consacrés aux phases MAX, il ressort que ces matériaux combinent les meilleures propriétés des métaux :

- excellents conducteurs électriques et thermiques,
- tolérants à l'endommagement,
- ténacité élevée,
- remarquablement usinables, et ceci indépendamment de leurs propriétés mécaniques,
- très résistants aux chocs thermiques,
- plastiques à haute température avec des propriétés très respectables,

et des céramiques :

- résistants à l'oxydation, aux acides et aux bases,
- réfractaires,
- cinétiques de croissance de grain lentes,
- conservation des propriétés mécaniques à haute température,
- faible densité et grande rigidité,
- bonne résistance en fatigue.

Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention.

Bibliographie

- [1] H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn", Prog. Solid State Chem., H. Reiss, Ed., **2**, 27, (1970).
- [2] M.W. Barsoum, "The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates", Prog. Solid St. Chem., **28**, 201 (2000).
- [3] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si" J. Less Common Metals, **26**, 283 (1972).
- [4] S. Arunajatesan, A. Carim, "Synthesis of Ti_3SiC_2 ", J. Amer. Cer. Soc., **78**, 667 (1995).
- [5] C. Racault, F. Langlais and R. Naslain, "Solid State Synthesis and Characterization of the Ternary Phase Ti_3SiC_2 ", J. Mater. Sci., **29**, 3384 (1994).
- [6] R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski and M. Tymkiewicz, "Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2 ", J. Eur. Ceram. Soc., **5**, 283 (1989).
- [7] J. Lis, P. Pampuch and L. Stobierski, "Reactions During SHS in a Ti-Si-C System", Int. J. of Self-Propagating High-Temp. Synth., **1**, 401 (1992).
- [8] Pampuch, J. Lis, J. Piekarczyk and L. Stobierski, " Ti_3SiC_2 -Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing", J. Mater. Synth. Process., **1**, 93 (1993).
- [9] T. Iseki, T. Yano, Y-S. Chung, "Wetting and Properties of Reaction Products in Active Metal Brazing of SiC", J. Cer. Soc. Jap. (Inter. Ed.), **97**, 47 (1990).
- [10] S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima, "Bonding Mechanism Between SiC and Thin Foils of Reactive Metals", J. Mater. Sci., **29**, 3976 (1985).

- [11] J.-P. Palmquist, S. Li, P. O. Å. Persson, J. Emmerlich, $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, *Physical Review B* **70**, 165401 (2004).
- [12] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, Growth and characterization of MAX-phase thin films, *Surface & Coatings Technology* (2004).
- [13] V. I. Ivchenko, M. I. Lesnaya and V. F. Nemchenko and T. Y. Kosolapova, "Preparation and Some Properties of the Ternary Compound Ti_3AlN ", *Porosh. Metall.*, **MO,60** (1976).
- [14] V. I. Ivchenko and T. Y. Kosolapova, "Conditions of Preparation of Ternary Ti-C-Al alloy Powders", *Porosh. Met.*, **150**, 1 (1975).
- [15] V. I. Ivchenko, M. I. Lesnaya and V. F. Nemchenko and T. Y. Kosolapova, "Some Physical Properties of Ternary Compounds in the System Ti-Al-C", *Porosh. Metall.*, **161,45** (1976).
- [16] V. I. Ivchenko and T. Y. Kosolapova, "Abrasive Properties of the Ternary Compounds in the System Ti-Al-C and Ti-Al-N", *Porosh. Met.*, **164,56** (1976).
- [17] G. Hug, M. Jaouen, M.W. Barsoum, "X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC , and $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2AlC$ ". *Physical review B* **71**, 024105 (2005).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [19] M.W. Chase, C.A. Davies, J. R. Downey, D.J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, *JANAF Thermodynamic Tables, Third Ed.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Supp. 1 (1985).
- [20] Colin J. Smithells, *Metal Reference Book* (1967).
- [21] W. J. J. Wakelkamp, F. J. van Loo and R. Metselaar, "Phase Relations in the Titanium-Silicon-Carbon System," *J. Europ. Cer. Soc.*, **8**, **135** (1991).

- [22] Barsoum, M.W. Yaroshuk, G., Tyagi, S., Fabrication and characterization of M_2SnC ($M = Ti, Zr, Hf$ and Nb), *Scripta Materialia* , **37**, Issue 10, 1583-1591 (1997).
- [23] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Kalidindi, “Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 , Part II: Effect of Grain Size and Deformation Temperature”, *J. Amer. Cer. Soc.*, **82**,2855-2859 (1999).
- [24] N. Tzenov and M. W. Barsoum, “Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 ”, *J. Amer. Cer. Soc.*, **83**,825 (2000).
- [25] E. Orowan, *Nature*, “A Type of Plastic Deformation New In Metals”, 149,463 (1942).
- [26] J. B. Hess and C. S. Barrett, “Structure and Nature of Kink Bands in Zinc”, *Trans. AIME*, **185**,599 (1949).
- [27] F. C. Frank and A. N. Stroh, “On the Theory of Kinking”, *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 811 (1952).
- [28] A. N. Stroh, *Proc. R. Soc. London A*, **223**,404(1954).

CHAPITRE II

Formation de Ti_2AlN par recuit de multicouches $TiN/TiAl$

Introduction	40
I. Dépôts à température ambiante de multicouches $TiN/TiAl$	42
II. Résultats	46
II.a. Multicouches $TiN/TiAl$ brutes	46
II.a.1. Analyse par DRX	46
II.a.2. Analyse par METHR	48
II.a.3. Analyse par EDX	51
II.b. Recuits à 600°C : Analyses par DRX	51
II.b.1. Spectres par DRX après recuit	51
II.b.2. Spectre DRX de la multicouche $TiN_6/TiAl_{10}$ lors d'un recuit in situ	52
II.c. Recuit in situ dans le microscope électronique en transmission	54
II.d. Analyse par METHR après recuit	57
II.e. Analyse EELS après recuit	59
II.f. Analyse XPS de la multicouches $TiN_6/TiAl_{10}$	66
II.f.1. Spectres XPS avant recuit	66
II.f.2. Spectres XPS après recuit	68
III. Discussion et conclusion	71
Bibliographie	73

Introduction

Devant la difficulté de réaliser la synthèse directe de couches minces de Ti_2AlN par apport simultané de Ti, Al et N lors de dépôts assistés, nous avons entrepris d'obtenir des couches minces de ce composé à l'aide d'une technique en deux étapes : L'élaboration par pulvérisation ionique à température ambiante de multicouches suivie de recuits thermiques. L'idée d'assurer la formation de Ti_2AlN par recuit de multicouches $TiN/TiAl$ reposait principalement sur deux considérations :

- Le recuit à température élevée assure un apport suffisant d'énergie permettant l'interdiffusion des atomes de Ti, Al et N et la formation de la phase la plus stable thermodynamiquement : Ti_2AlN . Ce mécanisme apparaissait d'autant plus vraisemblable que des résultats encourageants avaient été obtenus par Imanaka Y. [22]. Cet auteur a observé la formation de Ti_2AlN par recuit à $950^{\circ}C$ durant 5 minutes d'une couche de Titane pur déposée à température ambiante sur un substrat d' AlN . Ce résultat prouvait donc qu'une simple interdiffusion des atomes de Titane, d'Aluminium et d'Azote permettait la synthèse de la phase MAX.
- L'obtention de la bonne stoechiométrie $2Ti:Al:N$ est plus facile à réaliser expérimentalement en partant de couches minces d'un élément pur ou de composés binaires. Différentes études menées dans le cadre de mon travail ont montré l'interdépendance des paramètres de dépôts sur la stoechiométrie. Il est ainsi très difficile de prévoir l'évolution exacte de la stoechiométrie d'un composé ternaire sans une longue étude expérimentale. Aussi, la réalisation de recuits sur des bicouches Ti/AlN , a priori plus simples à synthétiser, permettrait d'assurer la formation de films minces de Ti_2AlN avec la bonne stoechiométrie dès lors que l'on aurait pris soin d'ajuster les épaisseurs des couches de Ti et d' AlN .

Ces deux considérations nous laissaient donc présupposer que le recuit de multicouches d'épaisseurs nanométriques était une méthode alternative très intéressante pour assurer la formation de couches minces de phases MAX. Par ailleurs, une très faible épaisseur des couches minces (quelques nanomètres) nous apparaissait comme très favorable pour augmenter la densité d'interfaces et une homogénéisation rapide dans un processus mettant en jeu les mécanismes de la diffusion activée thermiquement. Cependant, même si l'interface Ti/AlN constituait un couple intéressant, notre choix s'est porté sur le couple $TiN/TiAl$, la formation de couches minces de Ti_2AlN pouvant être envisagée lors de recuits thermiques comme le rappelle schématiquement la figure II.1. En effet, le nitrure d'aluminium est un composé relativement difficile à réaliser. Il n'y a pas à ce jour, dans le laboratoire, de protocole sûr permettant la synthèse d' AlN stoechiométrique.

L'obtention de ce composé aurait nécessité une étude expérimentale fastidieuse qui pourrait consister à elle seule en un sujet de thèse... La synthèse de couches minces de nitrure de titane a par contre déjà fait l'objet d'études détaillées [23,26] au sein du laboratoire et les conditions expérimentales permettant d'assurer la formation de couches minces de TiN stoechiométriques sont bien connues. Par ailleurs, étant donné le dispositif expérimental utilisé, l'ajustement de la stoechiométrie $Ti : Al$ est relativement simple à réaliser. Ainsi nous pouvions élaborer facilement des multicouches $TiN/TiAl$ d'épaisseur contrôlée et telles que l'on ait la stoechiométrie globale $2Ti : Al : N$.

L'utilisation du couple $TiN/TiAl$ pour la synthèse indirecte de Ti_2AlN n'a jusqu'à présent, à notre connaissance, pas fait l'objet d'études. Il apparaissait donc intéressant, d'un point de vue fondamental, de suivre l'évolution d'un tel système lors de recuits thermiques. Enfin, même si la très grande stabilité thermique du nitrure de titane semble peu favorable pour l'interdiffusion, différents travaux [1-5] portant sur la nitruration de $TiAl$ montrent la formation possible du composé Ti_2AlN , confortant ainsi notre choix.

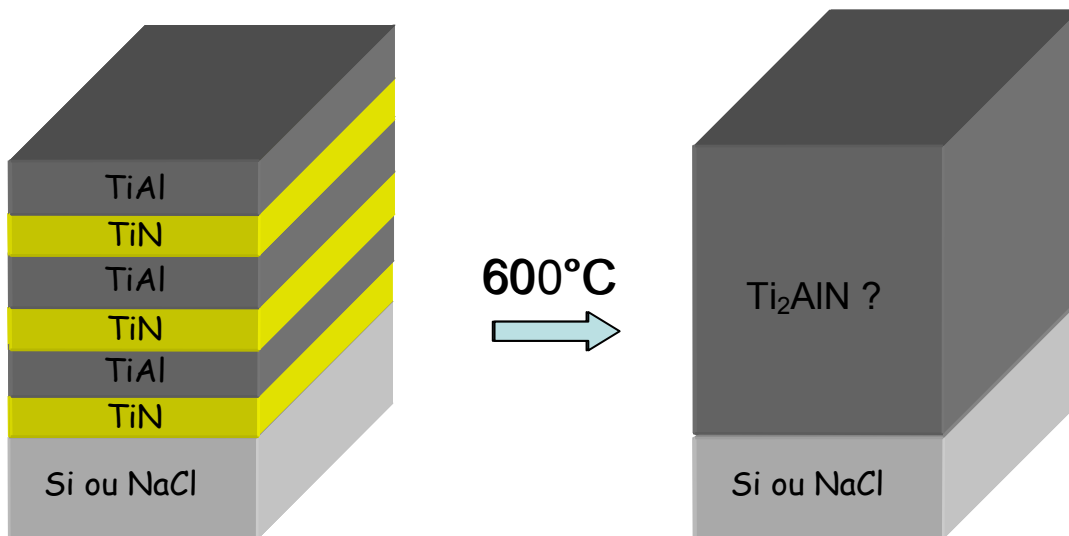


Figure II.1 : Représentation schématique du principe de formation de couches minces de Ti_2AlN par l'approche recuit de multicouches $TiN/TiAl$.

I. Dépôts à température ambiante des multicouches TiN/TiAl

Pour réaliser ces multicouches, nous n'avions pas encore la possibilité d'utiliser le dispositif de dépôt magnétron qui était alors en cours d'installation. Nous avons donc utilisé un appareil de pulvérisation à double faisceau d'ions. Cet appareil a l'avantage d'être très utilisé au LMP et le rôle des paramètres expérimentaux de dépôt relativement bien connu. La réalisation de couches de TiN et de TiAl stœchiométriques a donc pu être faite sans rencontrer de difficultés majeures.

Cet appareil de pulvérisation à double faisceau d'ions (NORDIKO 2000) est constitué d'un premier canon à ions focalisé dénommé canon de pulvérisation. Ces ions, généralement des ions argon, sont extraits d'un plasma par une tension de l'ordre du kV et dirigés directement sur la cible inclinée à 45° par rapport à l'axe du faisceau (Fig. II.2). La focalisation du faisceau d'ions est assurée par deux grilles concaves et d'un iris elliptique en molybdène. Notons que cette collimation du faisceau permet d'éviter l'introduction d'impuretés dans la couche en croissance, le faisceau d'ions n'atteignant pas les parois de l'enceinte. Seuls les ions rétrodiffusés sur la cibles peuvent éventuellement atteindre les différents constituants de l'enceinte (canons, parois, ...) avec une énergie suffisante pour pulvériser ces derniers, phénomène qui pourra contribuer à une introduction très faible, typiquement inférieure au pour-cent, d'impuretés dans la couche. L'injection d'électrons à la sortie de ce faisceau assure la neutralisation des ions pour éviter des phénomènes de charge de la cible.

Pour le dépôt de TiN , une cible de ce composé a été pulvérisée par des ions argon de 1,2 keV, le courant d'ions typique ayant une intensité de l'ordre de 80 mA. Les couches minces de TiN obtenues par simple pulvérisation d'une cible de TiN ainsi obtenues sont sous-stœchiométriques en azote. Aussi utilise-t-on un second canon (canon d'assistance) pour ajuster le rapport Ti/N . Le plasma d'assistance est obtenu par l'injection d'un mélange Ar/N_2 (Fig. II.2). Un tel mélange est nécessaire pour ioniser l'azote (Avec une telle source, il est impossible d'obtenir un plasma d'azote pur). Ce second faisceau d'ions est également collimaté sur la surface du porte substrat pour éviter les phénomènes de pulvérisation des parois de l'enceinte.

La réalisation des multicouches TiN/TiAl s'effectue selon le protocole suivant. Les couches de TiN sont obtenues par pulvérisation assistée à l'azote d'une cible de TiN massif. Le dépôt des couches TiAl se fait, quant à lui, à partir d'une cible constituée d'une plaque de titane fixe et de deux plaques d'aluminium amovibles dont l'écartement permet d'ajuster la stœchiométrie $\text{Ti}:\text{Al}$ (Figure II.3). Afin d'y parvenir, dans une première série d'expérience, nous avons fait varier systématiquement la distance entre les deux plaques d'Aluminium fixées sur la cible de titane. Après chacun des dépôts, le rapport Ti/Al a été déduit d'analyses EDX réalisées dans le MEB du LMP (JEOL 5600LV). La figure II.4 récapitule les résultats obtenus. Nous pouvons voir que le pourcentage de Ti dans les couches varie linéairement avec l'écartement des plaques d'Al. Une telle linéarité n'était

pas attendue car si le profil du faisceau de pulvérisation est bien plat en son centre, il a plutôt une allure gaussienne en ses bords. Nos résultats montrent que les effets de bords ne jouent pas a priori un rôle important.

L'empilement TiN/TiAl est assuré par une rotation du porte-cible. Il est important de noter pour la suite que le temps de rotation est de 15 secondes et qu'il est possible d'ajouter une temporisation supplémentaire. Cette dernière permet, notamment à la suite du dépôt assisté des couches TiN, de faire décroître la pression partielle d'azote dans l'enceinte.

Le tableau II.1 rappelle les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des couches minces de TiN et TiAl

	Couche de TiN	Couche de TiAl
Distance cible-substrat (cm)	30	30
Diamètre de la cible (cm)	15	15
Pression dans l'enceinte avant dépôt (mbar)	2.10^{-8}	2.10^{-8}
Pression pendant le dépôt (mbar)	10^{-4}	10^{-4}
Température de dépôt ($^{\circ}C$)	20	20
Temporisation (s)	60 ou 240	60 ou 240
<u>Canon de pulvérisation</u>		
Nature des gaz	Ar	Ar
Courant (mA)	80	80
Energie des ions (eV)	1200	1200
<u>Canon d'assistance</u>		
Nature des ions	Ar, N ₂	Sans assistance
Courant (mA)	40	-
Energie des ions (eV)	50	-
Vitesse de dépôt (nm/s)	0.03	0.074

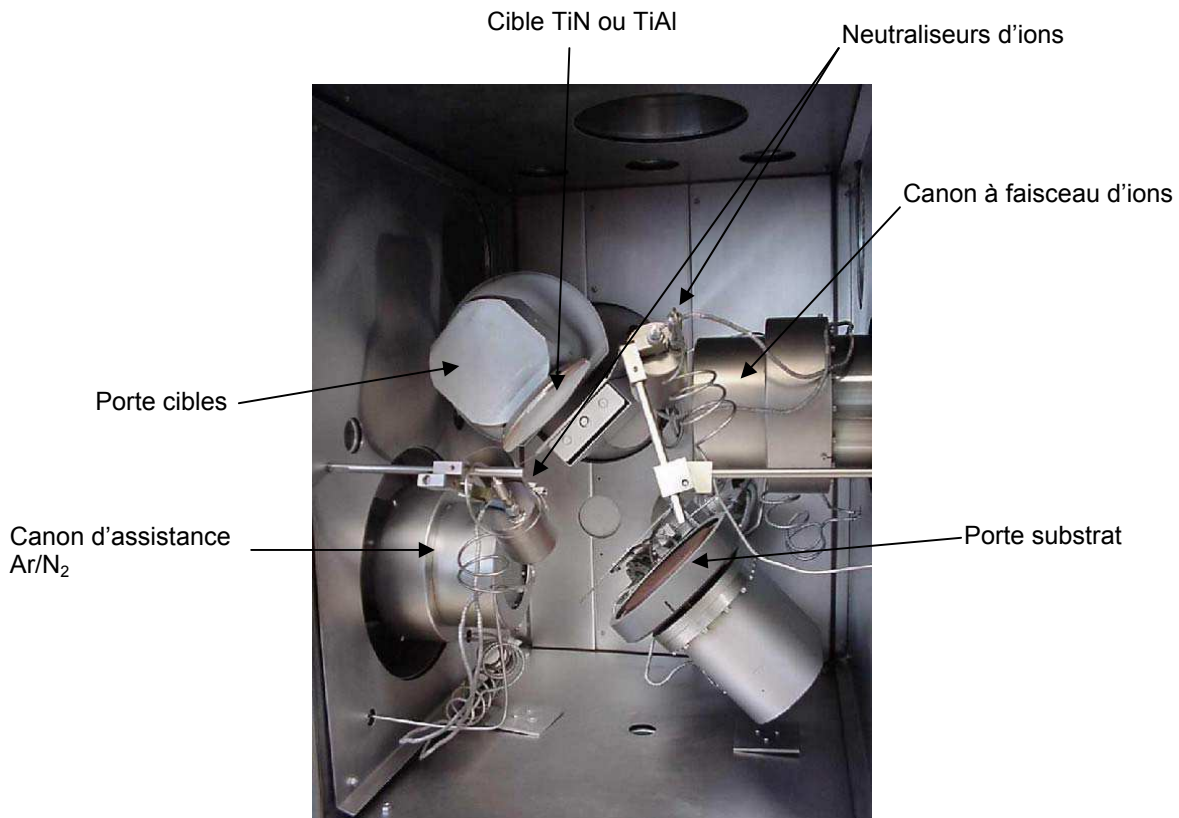


Figure II.2 : Vue du bâti de dépôt NORDIKO

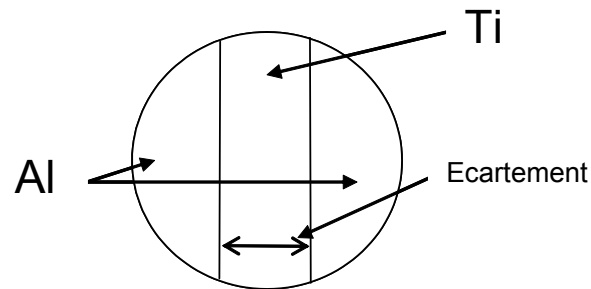


Figure II.3 : schéma de la cible $TiAl$.

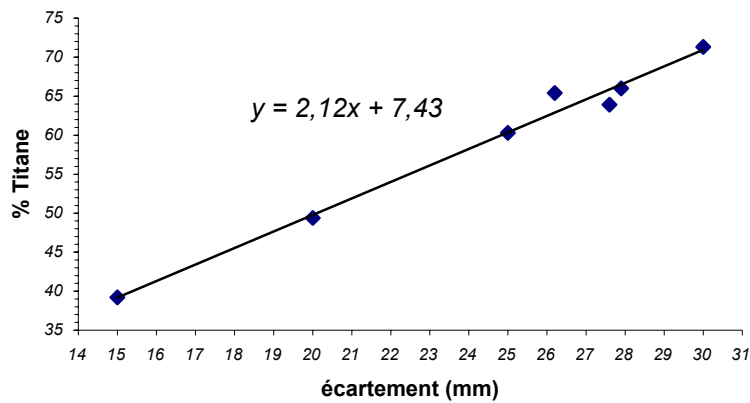


Figure II.4 : Evolution du pourcentage de Ti en fonction de l'écartement (mm) des plaques d' Al .

Dans le cadre de la réalisation des multicouches, nous avons déposé différentes épaisseurs de couches tout en cherchant à conserver la stœchiométrie $2Ti:Al:N$. Cela conduit à utiliser un rapport R constant entre les épaisseurs des couches de TiN et de $TiAl$. Ce rapport R est tel que :

$$R = \frac{e_{TiN}}{e_{TiAl}} = \frac{n_{TiN}}{n_{TiAl}} \approx \frac{3}{5}$$

où e_{TiN} et e_{TiAl} sont les épaisseurs des couches de TiN et de $TiAl$ respectivement tandis que n_{TiN} est le nombre d'atomes (Ti + N) par unité de volume de TiN et n_{TiAl} le nombre d'atomes (Ti + Al) par unité de volume de $TiAl$.

Trois types de multicouches ont été étudiés :

TiN 3nm/ $TiAl$ 5 nm (x10) appelée $TiN3/TiAl5$,

TiN 6nm/ $TiAl$ 10nm (x10) appelée $TiN6/TiAl10$,

TiN 12nm/ $TiAl$ 20nm (x10) appelée $TiN12/TiAl20$.

Le symbole (x10) est ici utilisé car les multicouches déposées sont constituées de 10 bicouches $TiN/TiAl$ (TiN est la première monocouche déposée), une dernière couche de TiN étant ajoutée sur l'empilement pour se prévenir d'éventuels effets d'oxydation de $TiAl$ en surface. Enfin, notons que nous avons utilisé trois types de substrats différents : Si (100), NaCl et MgO (100).

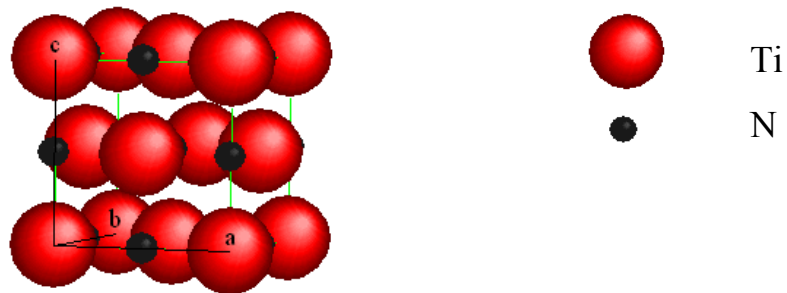
II. Résultats

II.a. Multicouches $TiN/TiAl$ brutes

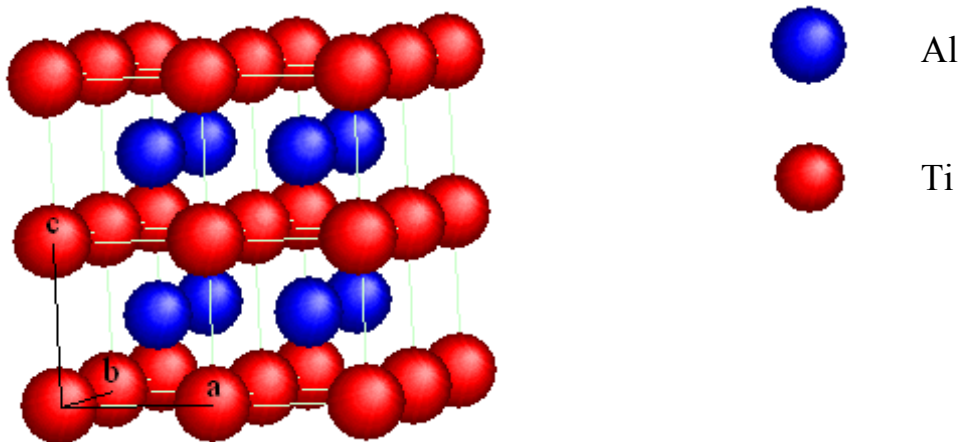
Avant le recuit de ces multicouches, nous avons étudié leur microstructure et leur composition en faisant appel à différents appareils d'analyses disponibles au LMP

II.a.1. Analyse par DRX.

Les analyses par DRX ici présentées ont été obtenues en géométrie $\theta/2\theta$. Seuls les plans orientés parallèlement à la surface sont donc observables et nous ne discuterons ici que de l'identification des phases présentes dans les films et de leur texture éventuelle. Avant de présenter les résultats, rappelons les principales caractéristiques structurales des phases TiN et $TiAl$:



TiN : Structure cfc NaCl, groupe $Fm\bar{3}m$, $a = b = c = 0.424$ nm.



TiAl : Structure tétragonale $L1_0$, groupe $P4/mmm$, $a = 0.3976$ nm, $c = 0.4049$ nm

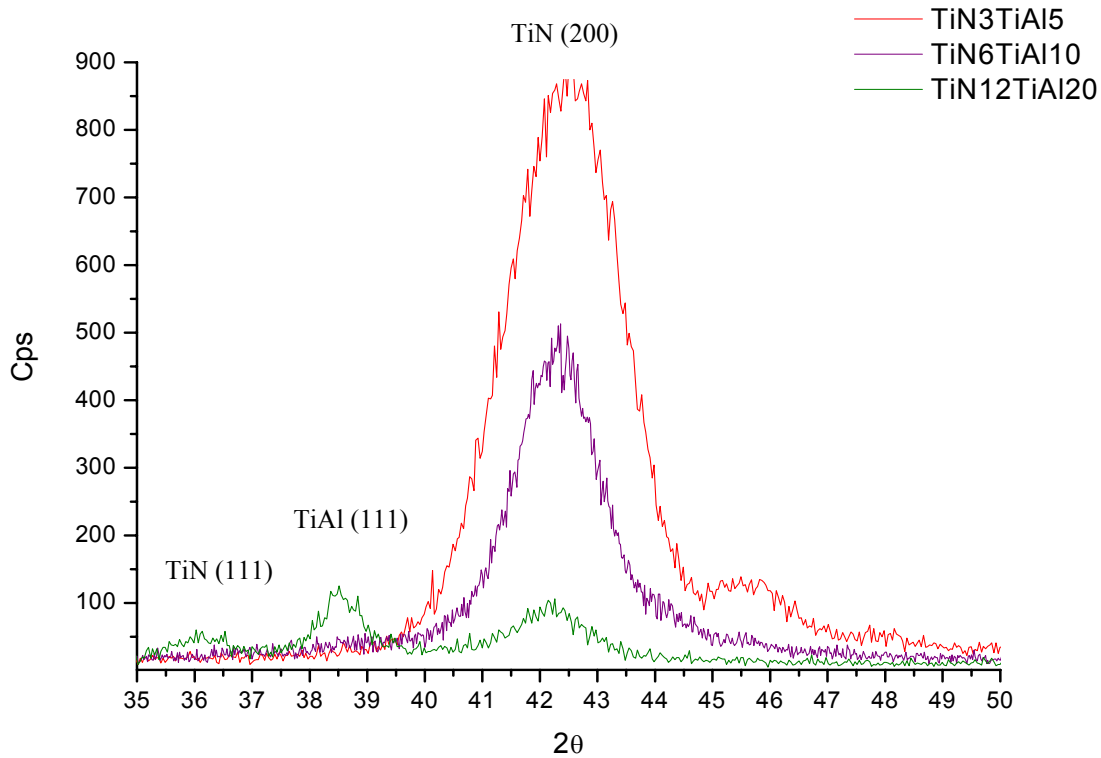


Figure II.5 : Spectres $\theta/2\theta$ des multicouches $TiN_3/TiAl_5$, $TiN_6/TiAl_{10}$ et $TiN_{12}/TiAl_{20}$.

Sur la figure II-5 sont représentés les spectres de DRX obtenus sur les multicouches avant recuit. Bien qu'ils aient été acquis sur une plus grande plage angulaire, seul l'intervalle $[35-50^\circ]$ est présenté car y figurent les données pertinentes. Notons que les pics de diffraction principaux de TiN sont attendus à $2\theta = 36^\circ$ (plans (111)) et à 42.5° (plans (200)). Le pic principal pour TiAl (plan (111)) est quant à lui attendu pour $2\theta = 38.5^\circ$.

Pour les plus faibles épaisseurs, c'est-à-dire la multicouche $TiN_3/TiAl_5$, seul le pic (200) de TiN est observable, les pics vers 46° et 48° provenant de la très faible périodicité des couches (Fonction de Laue). Pour la plus grande des épaisseurs ici étudiées, si le pic (200) du TiN est toujours observable, la diffraction sur les plans (111) de TiN devient visible. Ce résultat semble logique puisque des études antérieures ont montré qu'avec les conditions expérimentales de dépôt utilisées, les couches de TiN présentent une texture (200) dans les premiers stades de dépôt, une texture (111) n'apparaissant que pour des grandes épaisseurs [23]. Aucune diffraction attribuable à TiAl n'est observable pour les 2 multicouches de plus faibles périodes. Ceci atteste d'une très faible taille de grain ou d'un état très mal cristallisé dans les couches de TiAl ou encore d'une texture particulière. En revanche, pour une épaisseur de couche de TiAl de 20 nm, une diffraction sur les plans (111) de TiAl est observable à 38.5° .

Cette première analyse permet donc d'identifier les textures des couches de TiN. Il faut également noter la grande largeur des pics correspondants qui s'explique simplement par la faible taille

des domaines cohérents de diffraction (nanograins de TiN). L'absence de pics de diffraction dus à $TiAl$ pour les deux multicouches $TiN_3/TiAl_5$ et $TiN_6/TiAl_{10}$ nous a semblé surprenante. Aussi, des expériences complémentaires ont-elles été effectuées sur un diffractomètre 4 cercles pour vérifier qu'il n'existait pas des pics de diffraction attribuables à des cristaux $TiAl$ dont les plans ne sont pas parallèle à la surface du substrat. Le résultat s'étant avéré négatif, ces expériences ont simplement permis de confirmer la très faible cristallinité (voire l'absence de cristallinité) des couches de $TiAl$. Afin de confirmer des observations, nous avons réalisé une analyse par METHR d'une coupe transverse de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$.

II.a.2. Analyse par METHR

Ces observations ont été réalisées sur le microscope haute résolution fonctionnant à 300 kV du LMP (JEOL 3010). Ce microscope permet l'obtention de micrographies dont la résolution point est de 1,9 Å. La figure II.6 est une micrographie typique de nos observations. L'alternance de couches homogènes de 6 nm de TiN (Bandes sombres) et de 10 nm de $TiAl$ (Bandes claires) est bien visible. On distingue également la présence de la couche native d'oxyde entre le substrat de Si et la première couche de TiN . La figure II-7 montre l'interface $TiN/TiAl$ à plus fort grossissement. Les plans (200) du TiN , orientés parallèlement aux interfaces, sont clairement visibles. Les couches de $TiAl$ apparaissent par contre très faiblement cristallisées. Ces deux constatations confirment les conclusions déduites de l'analyse des spectres de DRX.

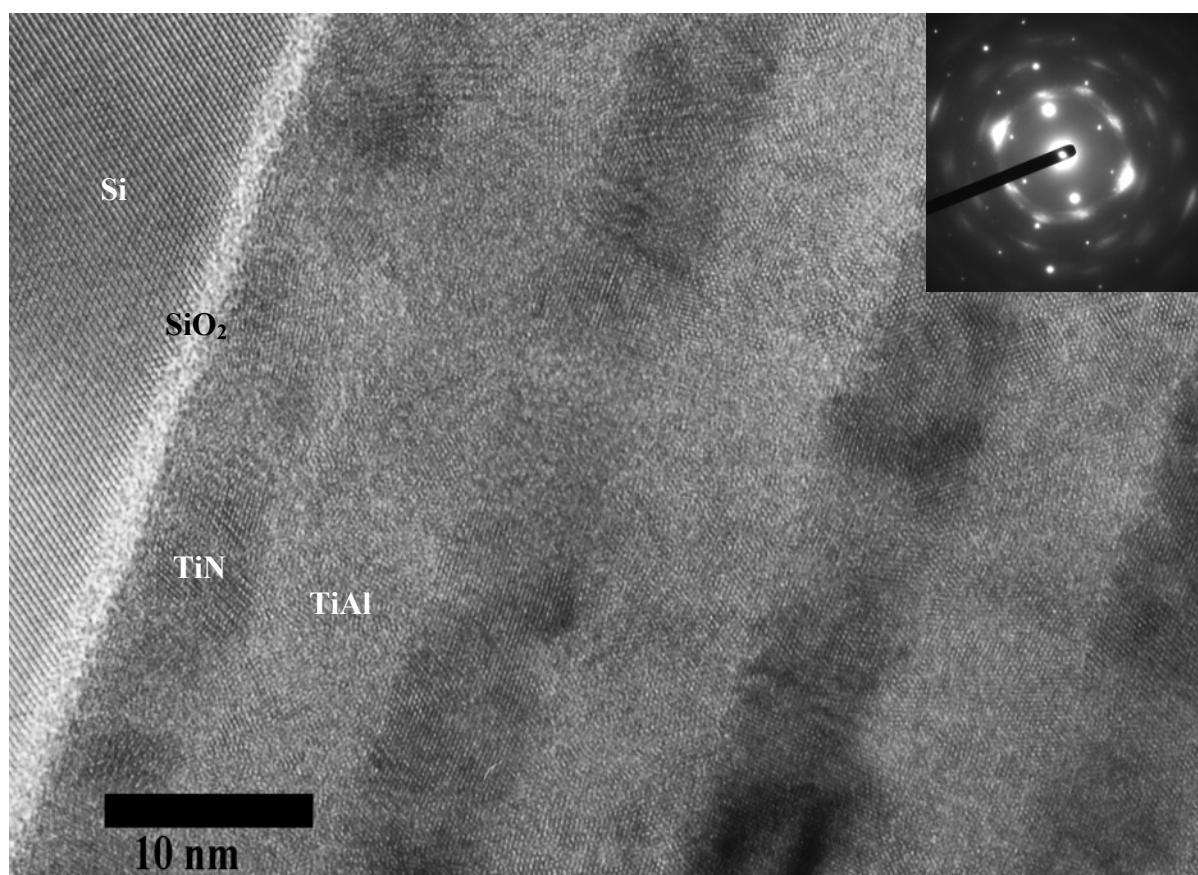


Figure II.6 : Image METHR de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ avant recuit.

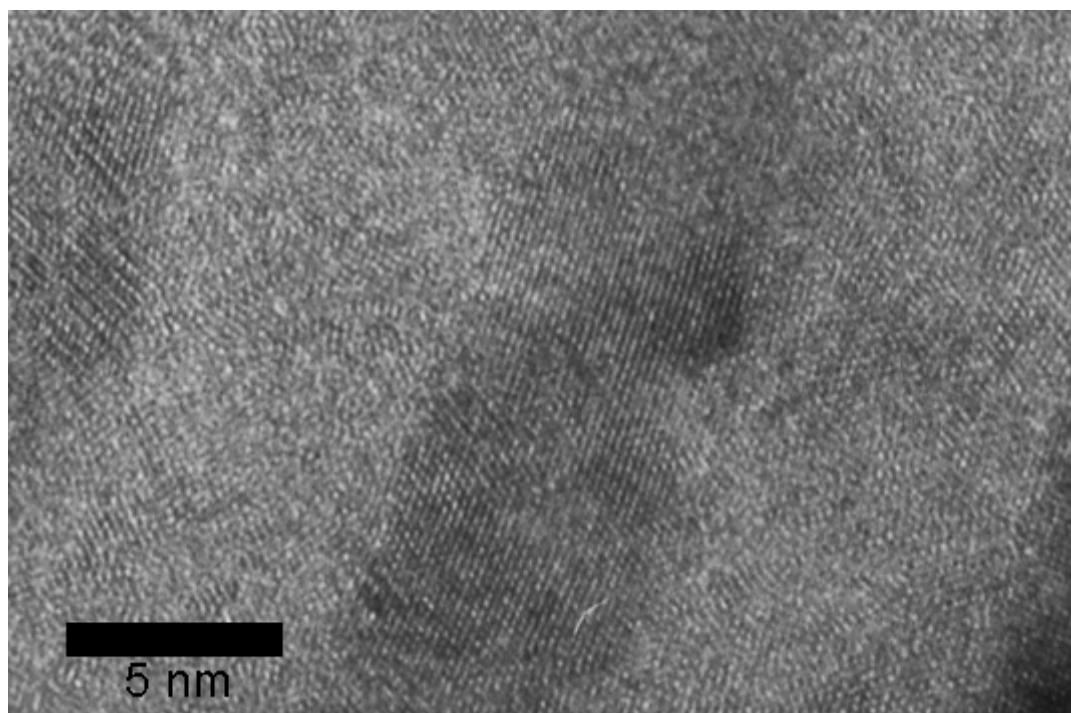


Figure II.7 : Image METHR de deux couches TiN (couche foncée) et TiAl (couche claire).

Le cliché de diffraction électronique obtenu sur une zone telle que celle représentée sur la Figure II.8 nous permet de déterminer quelles sont les phases en présence. Une indexation de ce cliché nous confirme la présence de petits grains de $TiAl$ cristallisé puisque des tâches de diffractions attribuables aux plans (111) de ce composé sont visibles. Ce cliché nous confirme aussi la présence de TiN . L'observation sur un même cliché des taches de diffraction attribuables aux différentes phases présentes dans la multicouche mais provenant également du substrat de Si permet également de discuter facilement d'éventuelles relations d'orientations entre la couche en croissance et son substrat. De nouveau la texture $TiN(200)//Si(200)$ est clairement observable. On remarque par ailleurs la relation d'orientation $TiN(111)//Si(111)$. La faible taille des grains de $TiAl$ rend par contre plus hypothétique l'interprétation des tâches de diffraction attribuables à cette phase. Les renforcements observés sur l'anneau diffus extérieur aux taches $TiN(111)$ montrent qu'il existe une orientation préférentielle $TiAl(111)//TiN(111)$. De plus cela semble compatible avec l'élongation vers l'extérieur des taches (200) de TiN qui serait quant à elle attribuable à $TiAl(200)$.

Tant la diffraction X que l'analyse des clichés de diffraction électronique montrent donc la présence d'une forte texture $TiN(200)$ ainsi que la faible cristallinité des couches de $TiAl$. Notons pour terminer que l'ensemble de ces données prouve qu'aucune autre phase n'est présente dans cette multicouche brute $TiN_6/TiAl_{10}$.

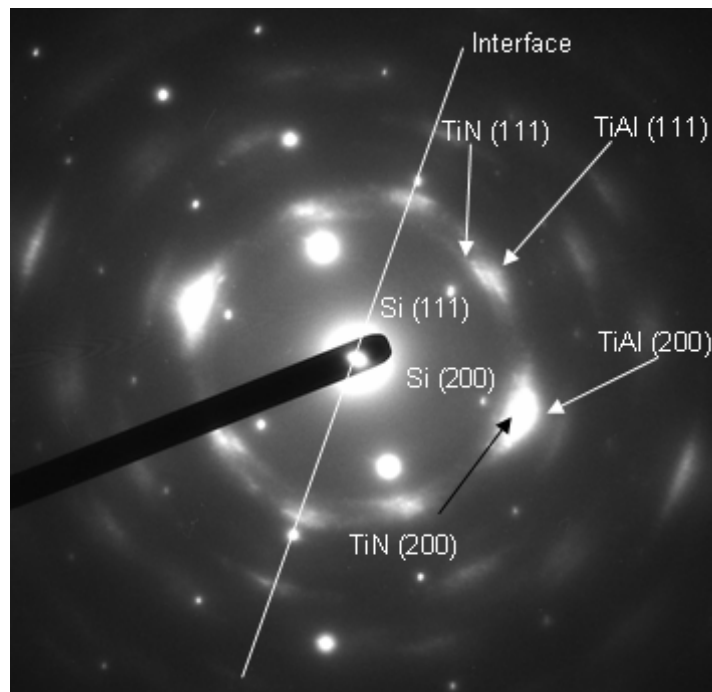


Figure II.8 : Cliché de diffraction de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$.

II.a.3. Analyse par EDX en SEM.

L'analyse par EDX nous permet de quantifier les éléments présents dans la couche. Cependant, il est bien connu qu'elle ne permet pas une analyse quantitative précise sur les éléments légers tels que l'azote. Aussi, avons-nous uniquement déduit de nos analyses le rapport Ti/Al qui est théoriquement attendu être égal à 2 pour Ti_2AlN . Nos mesures conduisent à 65% de Ti pour 35% d' Al pour notre multicouche, soit un rapport proche (1,86) de celui recherché.

II.b. Recuit à 600°C : Analyse par DRX

II.b.1. Spectres DRX après recuit

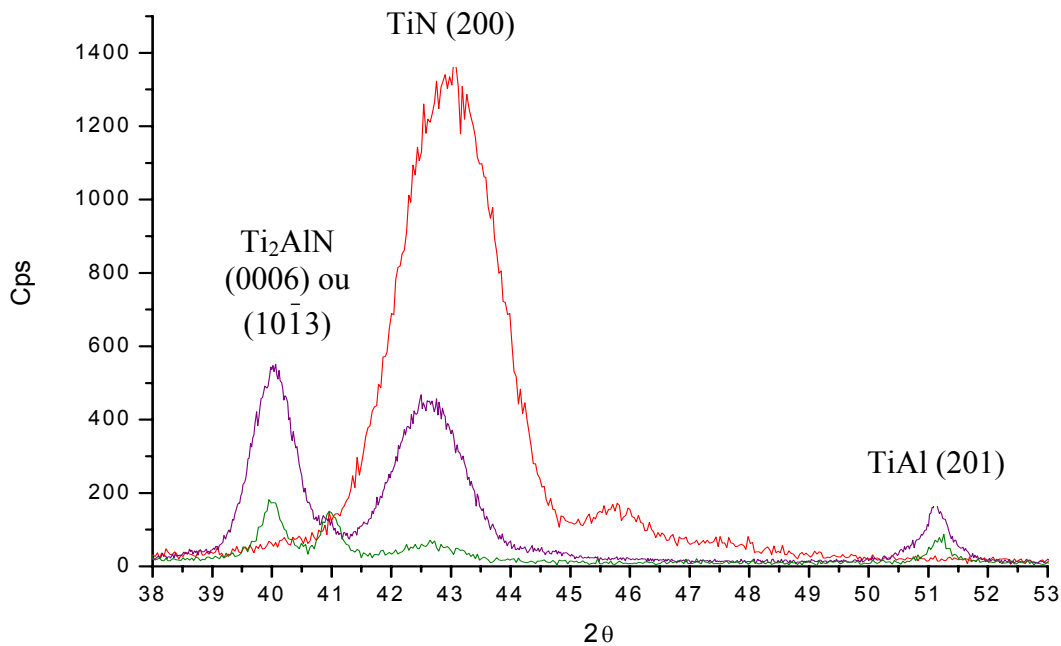


Figure II.9 : Spectres DRX après recuit pendant 4 heures à 600°C pour les multicouches de période $TiN3/TiAl5$ (rouge), $TiN6/TiAl10$ (violet) et $TiN12/TiAl20$ (vert).

Sur la Figure II.9 sont représentés les trois spectres DRX des multicouches après recuit dans le domaine angulaire $38^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$. Pour la multicouche de plus petite période $TiN3/TiAl5$ on ne note pas d'évolution lors du recuit. En ce qui concerne la multicouche $TiN6/TiAl10$, on observe très nettement la formation de la phase Ti_2AlN . Ceci est confirmé par l'analyse sur un plus grand domaine angulaire ($10^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$) puisque l'on note la présence des pics (0002) pour $2\theta = 13^\circ$ et (0006) ou $(10\bar{1}3)$ pour $2\theta = 40^\circ$ (Figure II.10), pics caractéristiques de la phase Ti_2AlN . Il est éga-

lement à remarquer que la transformation en la phase MAX n'est pas totale puisque l'on note la présence d'un pic de diffraction additionnel vers $2\theta = 26^\circ$, pic attribuable à Ti_3Al ($10\bar{1}\bar{1}$). Enfin, pour la multicouche $TiN_{12}/TiAl_{20}$, s'il apparaît bien vers 40° le pic principal de la phase Ti_2AlN , son intensité est néanmoins plus faible que dans le cas précédent (On ne note d'ailleurs pas de pic de diffraction vers 13°). Par contre, le pic principal de Ti_3Al ($\bar{2}201$) est clairement observable vers 41° . Dans ce dernier cas, on peut dire que l'on a formation des deux phases Ti_2AlN et Ti_3Al . De manière générale, remarquons enfin que les pics de diffractions sont très larges ce qui implique que les domaines cohérents de diffraction demeurent petits. Puisque la formation de Ti_2AlN semble être privilégiée pour la multicouche de période intermédiaire $TiN_6/TiAl_{10}$, seule cette dernière fera l'objet d'études complémentaires.

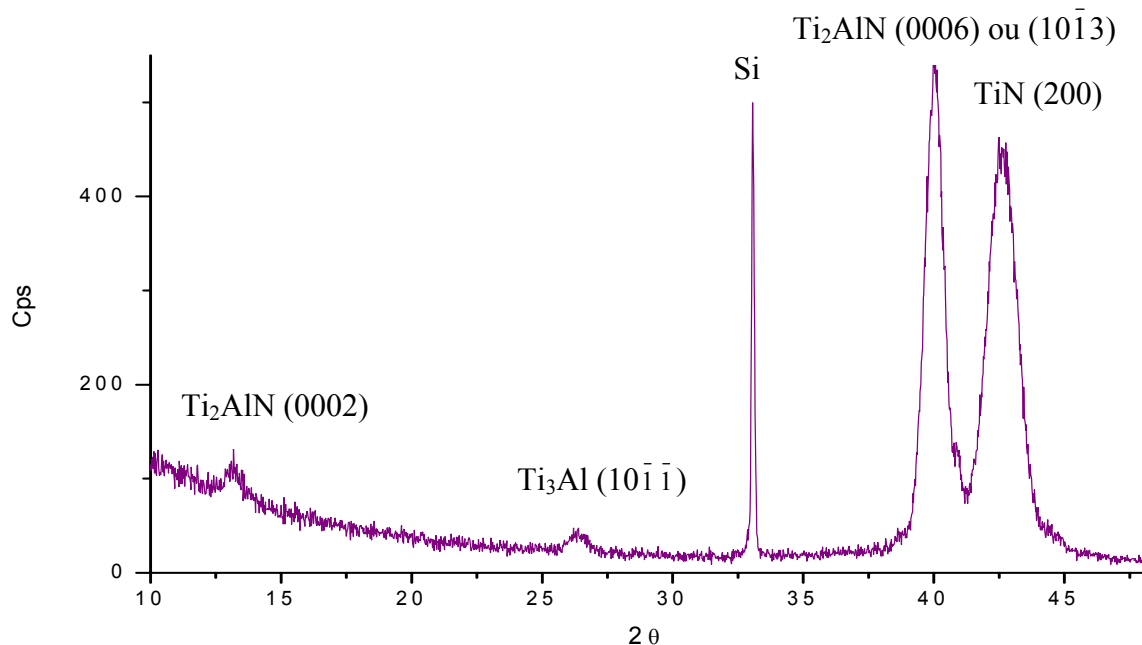


Figure II.10: Spectre DRX de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ recuit 4 heures à $600^\circ C$.

II.b.2 Spectre DRX de la multicouche $TiN_6/TiAl_{10}$ lors d'un recuit in situ

Cette étude a été réalisée en collaboration avec V. Pelosin (LMPM, ENSMA). Une multicouche brute $TiN_6/TiAl_{10}$ déposée sur substrat de Silicium a été placée dans l'enceinte du diffractomètre Bruker. La rampe de température est ajustée de telle sorte que la montée jusqu'à $600^\circ C$ soit la plus rapide possible, le temps de maintien étant de 4 heures. La durée d'acquisition d'un spectre est de 2 minutes et 30 secondes et le domaine angulaire $38.8^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$.

La figure II.11 montre l'évolution du pic TiN (200) ($2\theta = 42.6^\circ$) ainsi que l'apparition puis l'évolution du pic Ti_2AlN (0006) ($2\theta = 39.6^\circ$) ou ($10\bar{1}\bar{3}$) ($2\theta = 40^\circ$). Nous pouvons noter une double évolution : diminution rapide (15 minutes) puis lente de l'intensité du pic TiN (200) concomitante avec une apparition et une augmentation rapide de l'intensité du pic Ti_2AlN (0006). Notons

qu'au bout de 1h30 de recuit, le mécanisme de diffusion semble terminé. La figure II.12 donne l'évolution au cours du temps de l'intensité intégrée des pics de diffraction attribuables à TiN et à Ti_2AlN . Elle confirme pleinement les commentaires que nous venons d'effectuer.

Une autre information peut être déduite de l'observation de la figure II.11 : L'intensité du maximum du pic de diffraction attribuable aux plans (200) du TiN se déplace progressivement vers les plus petits angles de diffraction au cours du temps de recuit. Il y a donc augmentation progressive du paramètre de maille de la phase TiN au fur et à mesure du recuit. Deux phénomènes physiques peuvent être à l'origine d'une telle évolution : la relaxation des contraintes de compression inhérentes au processus de dépôt [24], l'introduction d'interstitiels au sein des couches de TiN ou apparition d'une nouvelle phase $(Ti,Al)N$. Si les trois phénomènes peuvent coexister, le second et le troisième phénomène permettent d'envisager un mécanisme de formation de Ti_2AlN comme résultant d'un double mécanisme de diffusion (Azote dans $TiAl$ et Al dans TiN). Nous reviendrons par la suite plus en détails sur ce dernier point ainsi que sur la saturation (arrêt de la formation de Ti_2AlN) et la non transformation totale des multicouches en la phase recherchée.

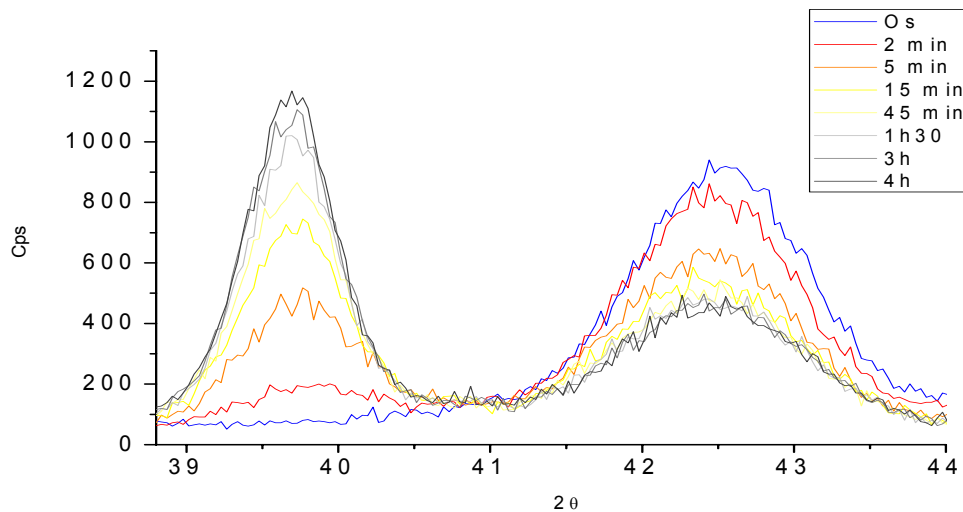


Figure II.11 : Evolution en fonction du temps de recuit à 600°C du spectre DRX pour l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$.

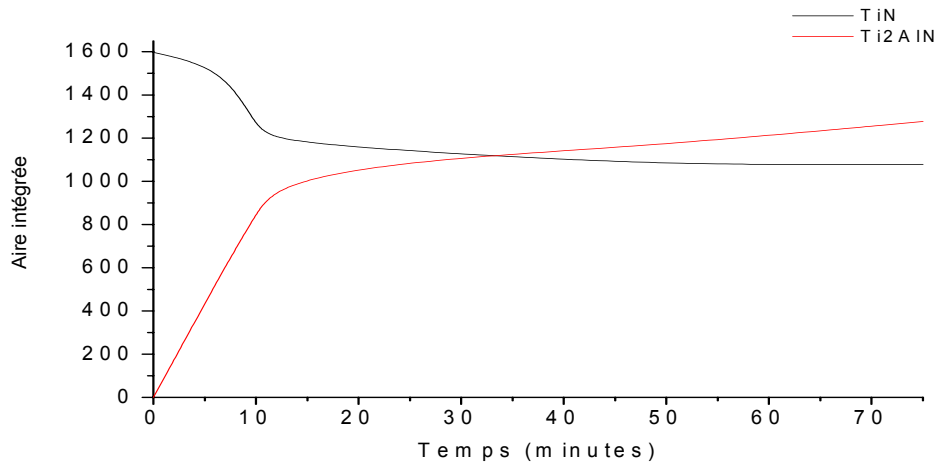


Figure III.12 : Evolution de l'aire intégrée des deux pics $TiN(200)$ et $Ti_2AlN(006)$ pendant le recuit.

II.c. Recuit in situ dans le MET

Nous venons de voir que la phase Ti_2AlN se forme dès les premiers instants du recuit. Il se pose alors la question de savoir s'il existe d'éventuelles relations d'orientations préférentielles entre les couches de TiN et $TiAl$ favorisant la nucléation de la phase MAX. Nous avons donc entrepris une étude plus locale du suivi de l'effet d'un recuit in situ dans un Microscope Electronique à Transmission (JEOL 200CX à 200kV). Pour ce faire, nous avons déposé une multicouche $TiN_6/TiAl_{10}$ sur un substrat de $NaCl$ dans les mêmes conditions que précédemment. Avant recuit, nous avons récupéré le film sur une grille de cuivre après dissolution du $NaCl$. Cette étude par MET est donc réalisée en coupe plane, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire à celle utilisée en DRX (mode $\theta-2\theta$). Il faut toutefois mentionner la différence de la nature du substrat utilisée pour cette étude MET qui peut induire une différence de texture de la multicouche.

Sur la figure II.13 est représenté le cliché de diffraction de la coupe plane avant recuit. Il confirme que les couches TiN possèdent une très forte texture (200). Il faut toutefois noter que les spots de diffractions ont une forme elliptique provenant soit d'une légère désorientation entre les grains présents dans une même couche ou entre gains appartenant à des couches de TiN différentes (non réplication des grains de couche à couche). L'ensemble de nos résultats montre donc que, dans nos conditions de dépôt, seule la texture $TiN(200)$ est favorisée et ceci quelle que soit la nature du substrat utilisé. En revanche, la présence de $TiAl$ sous forme cristalline reste hypothétique tout comme l'avait montré les études précédentes.

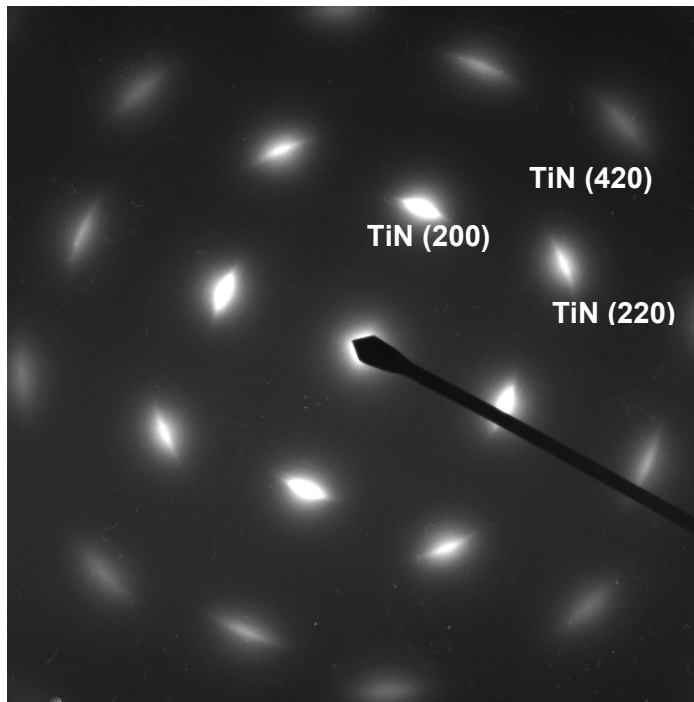


Figure II.13: Diffraction électronique en aire sélectionnée de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ avant recuit.

Lors du recuit, il ne nous a malheureusement pas été possible d'acquérir des images en continu (vidéo). Nous n'avons donc pu que constater visuellement qu'il y a une formation très rapide de Ti_2AlN . En fin d'expérience, nous avons par contre pu obtenir un cliché de diffraction (Fig. II.14) ainsi qu'une image en fond noir (Fig. II.15).

Afin de mieux visualiser l'ensemble des anneaux et spots de diffraction, nous avons joué sur le contraste du cliché de diffraction présenté sur la figure II.14. Sur la partie de gauche (plus fortement contrastée) on observe, en plus des spots intenses de TiN identiques à ceux de la figure II.13, la présence d'anneaux fins, légèrement ponctués caractéristiques de Ti_2AlN . Notons en particulier la présence, près du centre, du spot (0002) caractéristique de la grande maille de la phase Ti_2AlN et correspondant à l'axe c de celle-ci ($c=1,3$ nm : ce spot se trouve proche du faisceau direct). Sur la partie droite (plus faiblement contrastée) de cette même figure, on observe nettement un renforcement de l'anneau $(10\bar{1}3)$ de Ti_2AlN au niveau des taches (200) de TiN , renforcements qui correspondent en fait aux plans (0006) de Ti_2AlN . Nous obtenons une relation d'orientation préférentielle Ti_2AlN (0002) // TiN (200). Par contre, la présence d'anneaux continus pour les orientations autres que (0002n) montre que les grains de la phase MAX ne croissent pas systématiquement avec leur axe c perpendiculaire au substrat.

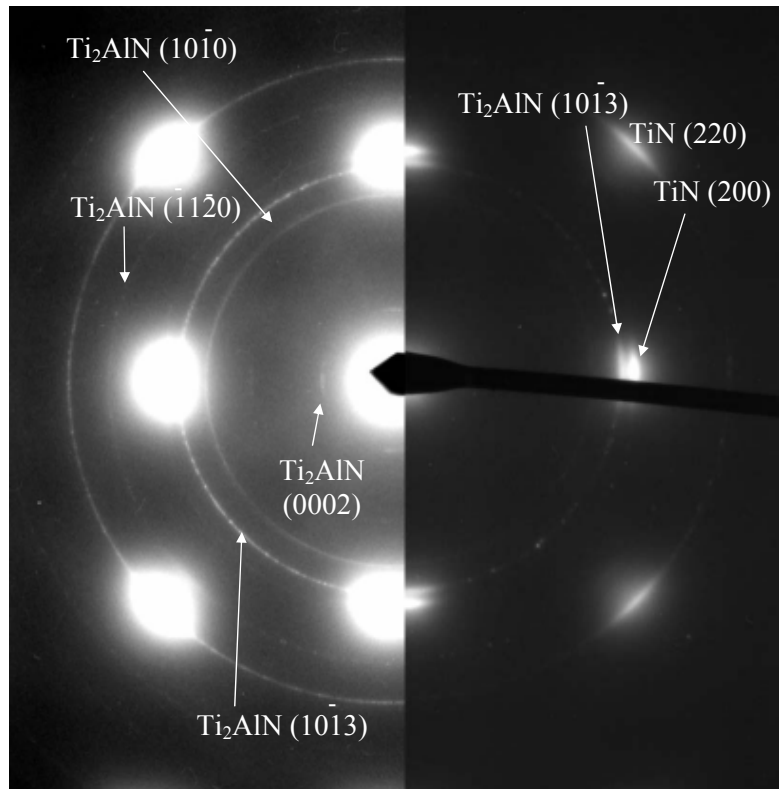


Figure II.14: Diffraction électronique en aire sélectionnée de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit.

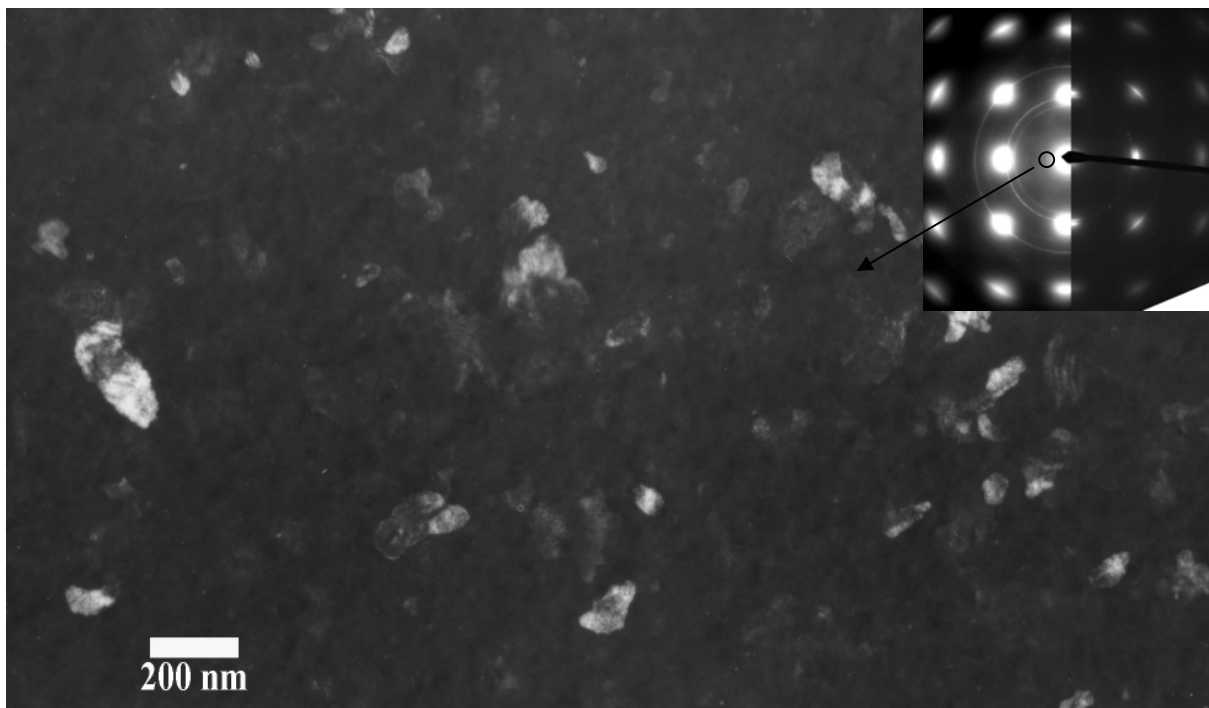


Figure II.15 : Micrographie de MET en fond noir réalisée à partir du spot (0002) de Ti_2AlN . (entouré dans l'insert)

Ceci est confirmé par une observation en fond noir réalisée avec un spot (0002) de Ti_2AlN (Figure II.15). Sur cette figure, seuls quelques grains sont éclairés, grains dont la taille atteint quelques dizaines de nanomètres. Il est important de noter ici que cette observation démontre la croissance sous forme d'îlot et exclut une croissance bidimensionnelle des grains de Ti_2AlN .

II.d. Analyse par METHR après recuit

Toutes les analyses précédentes montrent la coexistence des deux phases TiN et Ti_2AlN après recuit. Il se pose alors la question de savoir quelle est la structure finale exacte du film mince après recuit. Pour cela nous avons entrepris par METHR (JEOL 3010) sur des coupes transverses de multicouches $TiN_6/TiAl_{10}$ déposées sur Si après un recuit à $600^\circ C$ pendant 4 heures. Sur la figure II.16 est représentée une image obtenue dans de telles conditions.

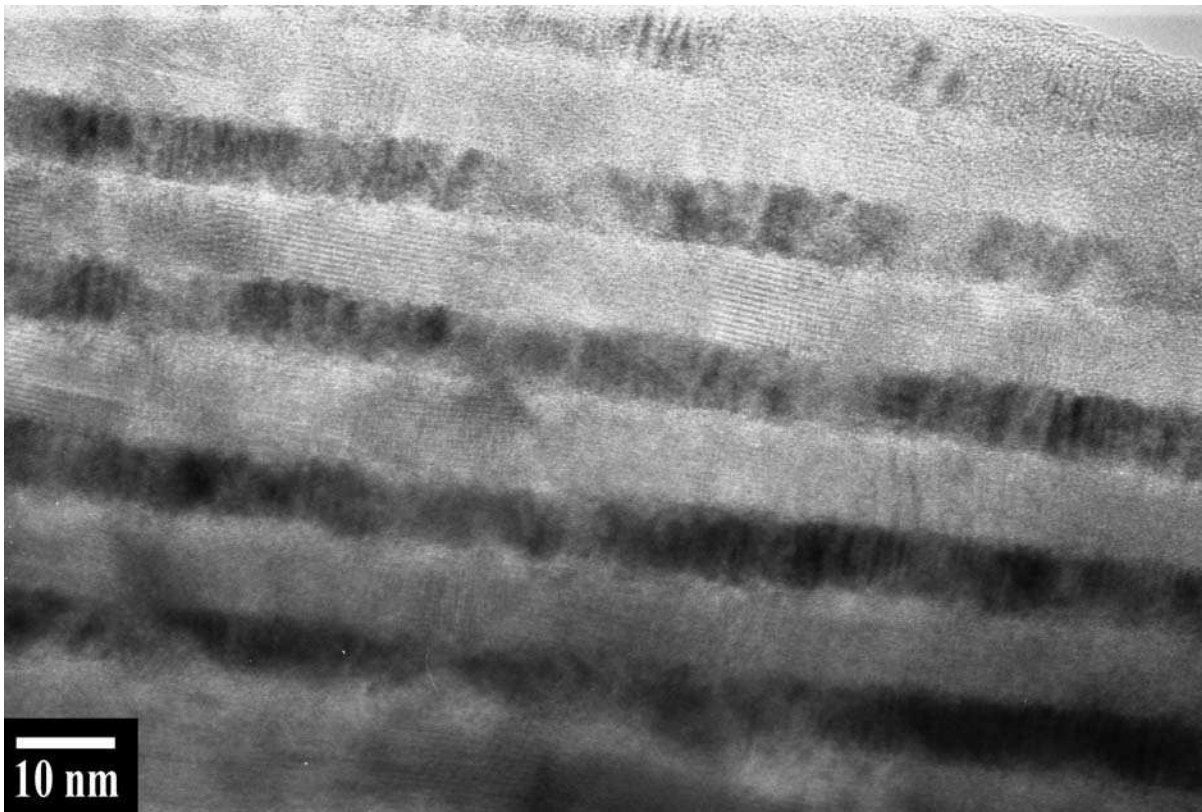


Figure II.16 : Micrographie en coupe transverse de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit.

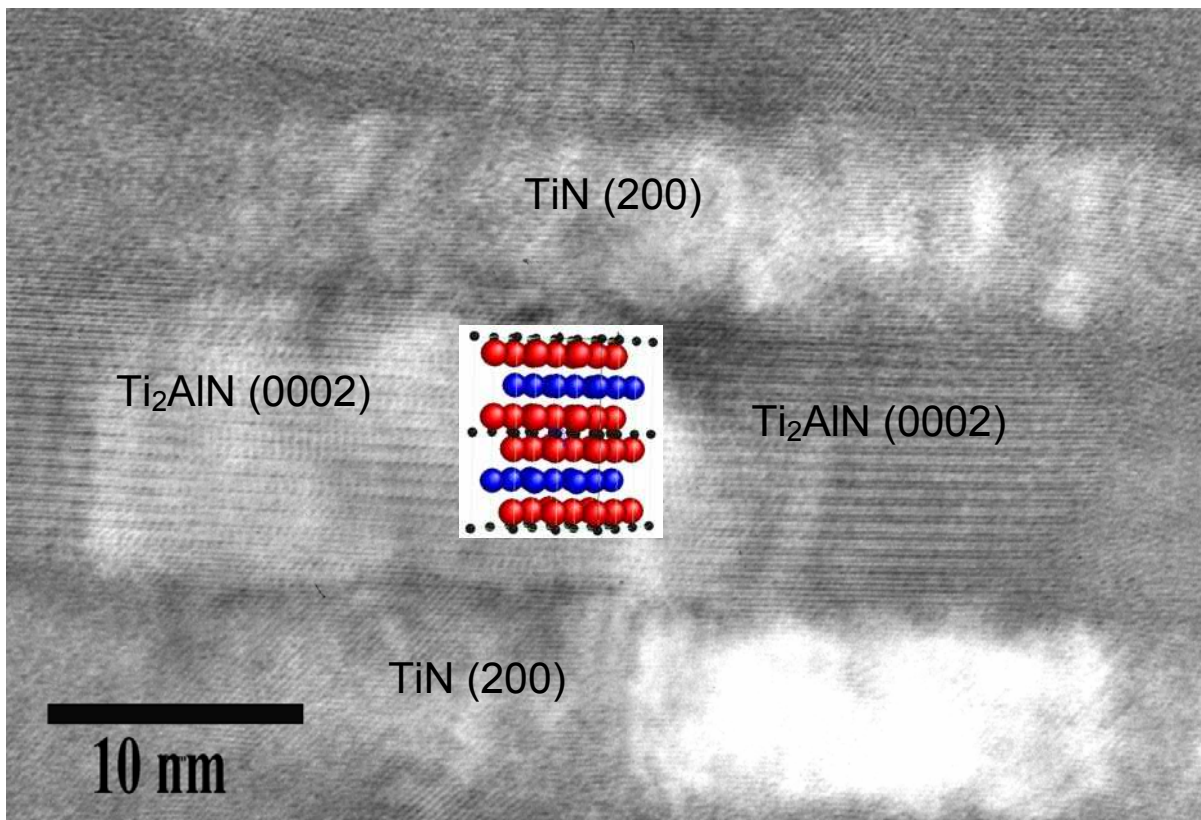


Figure II.17 : Grain de Ti_2AlN et TiN de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit.

Le premier constat est que le film présente toujours une structure en multicouches. Il y a toujours présence des couches TiN alors que les couches initialement $TiAl$ sont celles qui se transforment ainsi que le montre un zoom de l'image précédente (Fig. II.17) où l'on distingue très nettement la structure nanolamellaire caractéristique des phases MAX. Notons que l'on retrouve dans cette zone la relation d'orientation préférentielle $Ti_2AlN (0002) // TiN (200)$ déjà observée en coupe plane. Quelle que soit la zone étudiée, nous n'avons observé la présence de Ti_2AlN que dans les couches initialement $TiAl$. A priori, il existe donc une diffusion des atomes d'azote des couches TiN vers les couches $TiAl$. Cependant, pour parvenir à la stœchiométrie Ti_2AlN partant de $TiAl$, il est nécessaire d'appauvrir $TiAl$ en aluminium ou de l'enrichir en titane. Cette dernière hypothèse apparaît cependant comme peu vraisemblable puisque la périodicité de la multicouche TiN/Ti_2AlN obtenue après recuit demeure identique à celle de la multicouche $TiN/TiAl$ initiale. Pour confirmer la première hypothèse (la diffusion d'Al vers TiN), il serait souhaitable de mettre en évidence la présence d'Al dans TiN après recuit. Pour cela, nous avons entrepris une expérience de caractérisation de cette multicouche par spectroscopie EELS dans l'espoir de cartographier les atomes d'aluminium dans les différentes couches, mais aussi les autres éléments (Ti, N). Il faut remarquer que ces informations sont en théorie accessibles via des analyses RBS ou NRA ; nos tentatives dans ce domaine ont échoué en raison de la trop faible épaisseur de nos multicouches et de la résolution spatiale limitée de ces techniques.

La détection des atomes d'Aluminium est donc essentielle pour comprendre le processus de formation de Ti_2AlN . Pour cela, nous avons entrepris une étude EELS du même échantillon à l'aide du microscope JEOL 2200FS du laboratoire.

II.e. Analyse EELS après recuit

Du fait de la grande maille de Ti_2AlN , le microscope JEOL 2200 FS utilisé pour cette étude a en fait une résolution de 0.23 nm point, suffisante pour une imagerie haute résolution ayant une qualité proche de celle du METHR JEOL 3010 ainsi que le montre la figure II.18 présentée ci-dessous. On constate aussi l'apparition de contraste dans la couche de TiN . L'avantage de ce microscope est que l'acquisition des images est numérique (Caméra CCD GATAN), ce qui rend plus aisé l'obtention de profils d'intensité tant sur l'image haute résolution que sur le cliché de diffraction électronique.

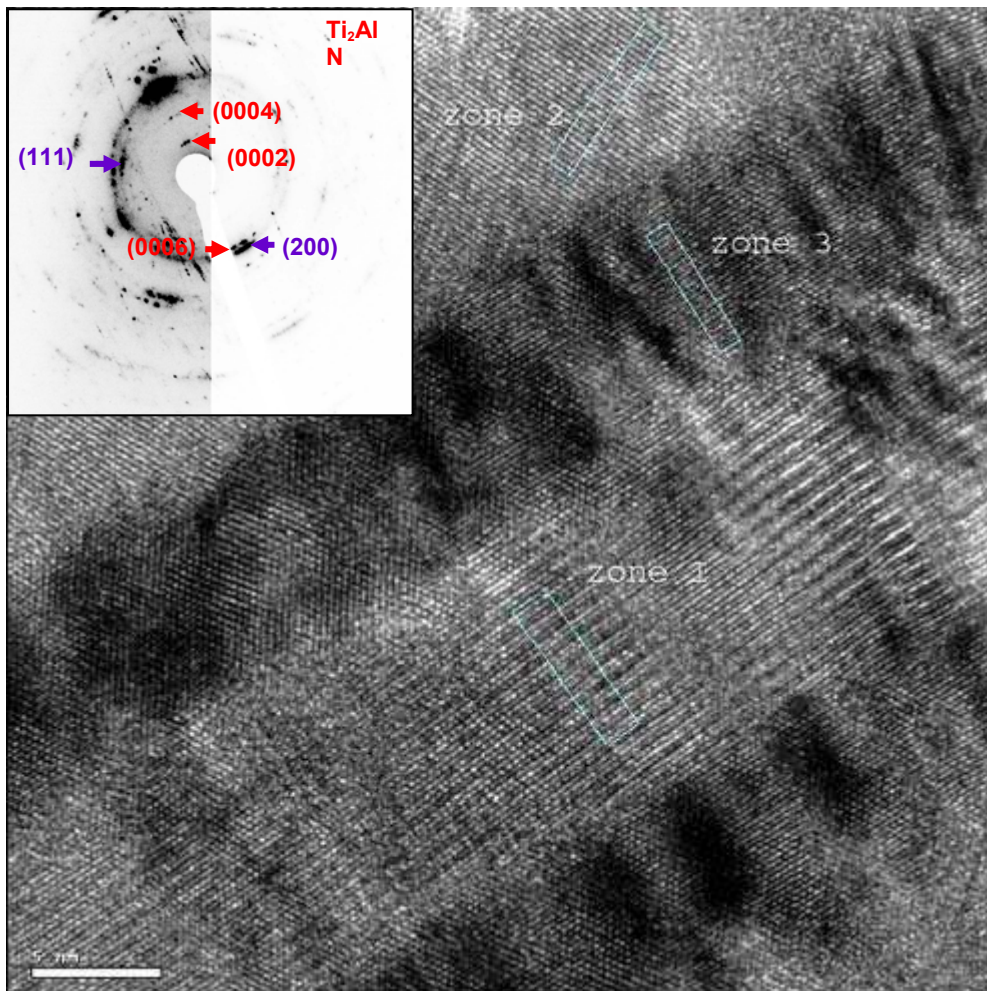


Figure II.18 : Micrographie METHR de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit obtenue avec le microscope JEOL 2200 FS. En insert est présenté le cliché de diffraction électronique correspondant.

Sur cette image haute résolution, très semblable à celle déjà présentée sur la figure II.16, nous avons isolé trois zones numérotées de 1 à 3. La zone 1 correspond à la phase Ti_2AlN (0002), la zone 2 à la phase Ti_2AlN ($10\bar{1}3$) et la zone 3 à la phase TiN (200). Les profils d'intensité correspondant à ces trois zones sont représentés sur la figure II.19. Sachant, qu'en première approximation, l'intensité dans une image haute résolution est proportionnelle au numéro atomique ($Z^{1.3-1.5}$), le profil obtenu sur la zone 1 (Figure II.19a) met clairement en évidence la séquence 2Ti-1Al caractéristique de Ti_2AlN selon la direction (0002), les plans d'azote n'étant pas visibles en raison de la trop faible résolution du microscope et du faible numéro atomique de cet élément. La zone 2 (Figure II.19b) représente le profil en intensité de Ti_2AlN dans la direction ($10\bar{1}3$). Les colonnes atomiques suivant cette direction, constituées d'atomes de titane et d'aluminium, ne présentent aucun contraste en Z et donc aucune variation d'intensité n'est visible sur le profil. Enfin, la zone 3 (Figure II.19c), caractéristique des plans $\text{TiN}(111)$ ne présente aucune variation d'intensité notable car les colonnes atomiques sont composées de Ti pur ce qui donne bien un profil d'intensité uniforme.

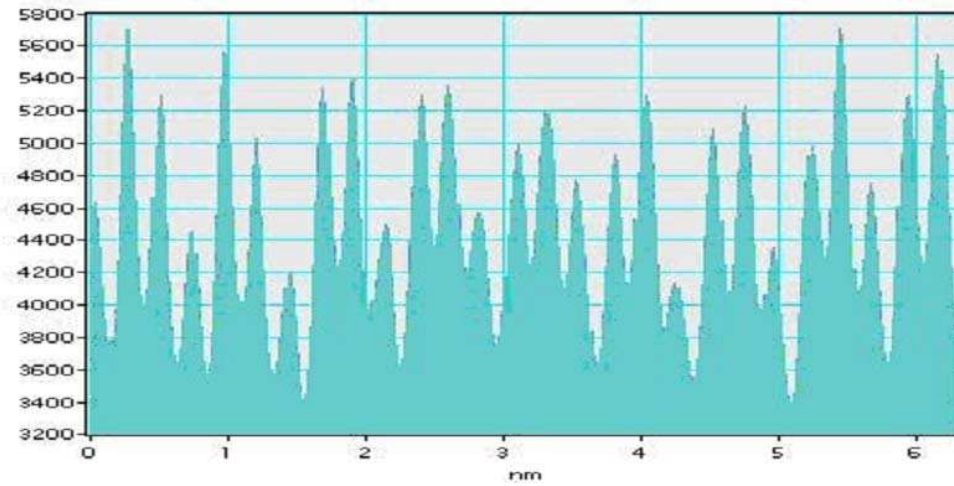


Figure II.19a : Coupe zone 1 (Ti_2AlN (0002))

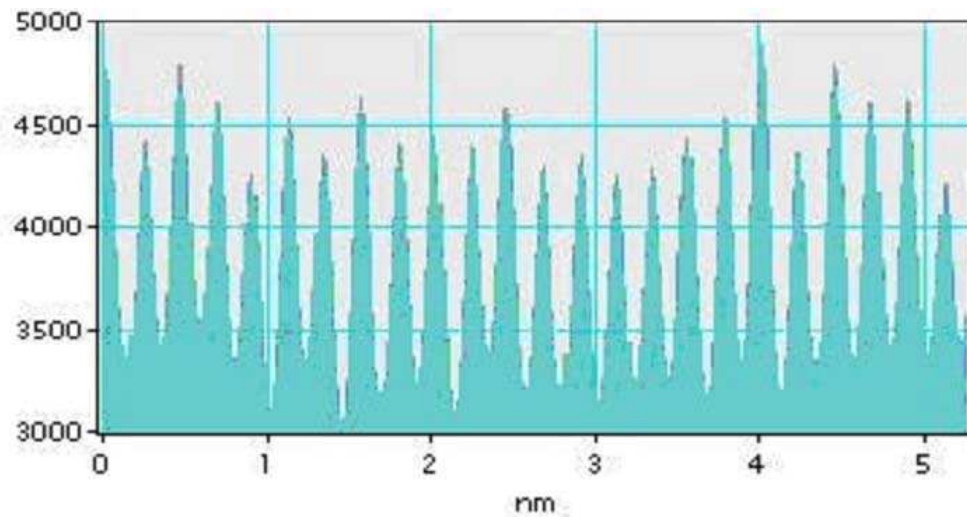


Figure II.19b : Coupe zone 2 (Ti_2AlN ($10\bar{1}3$))

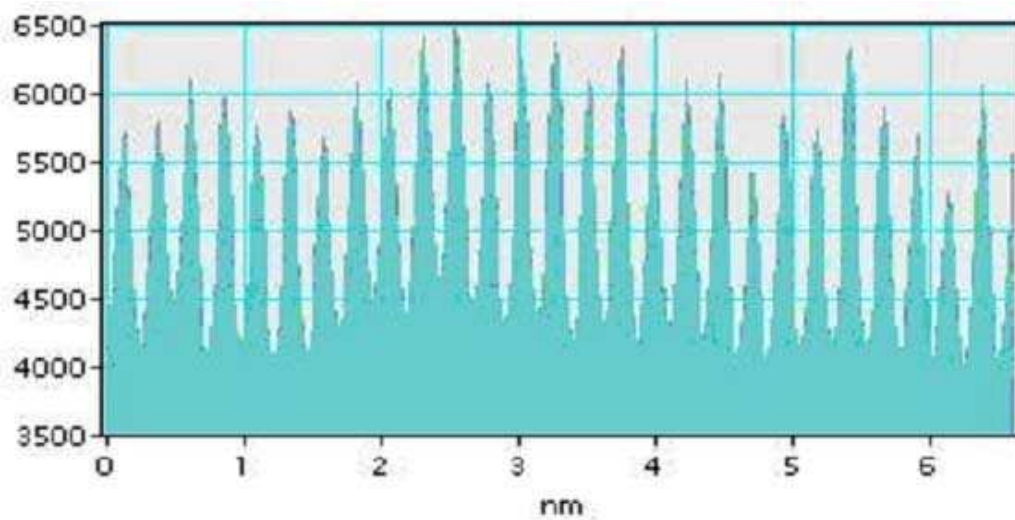


Figure II.19c : Coupe zone 3 (TiN (111))

Le cliché de diffraction électronique filtrée présenté en insert sur la Figure II.18 met clairement en évidence (Fig. II.20) la relation d'orientation préférentielle $Ti_2AlN(0002) // TiN(200)$ déjà mentionnée.

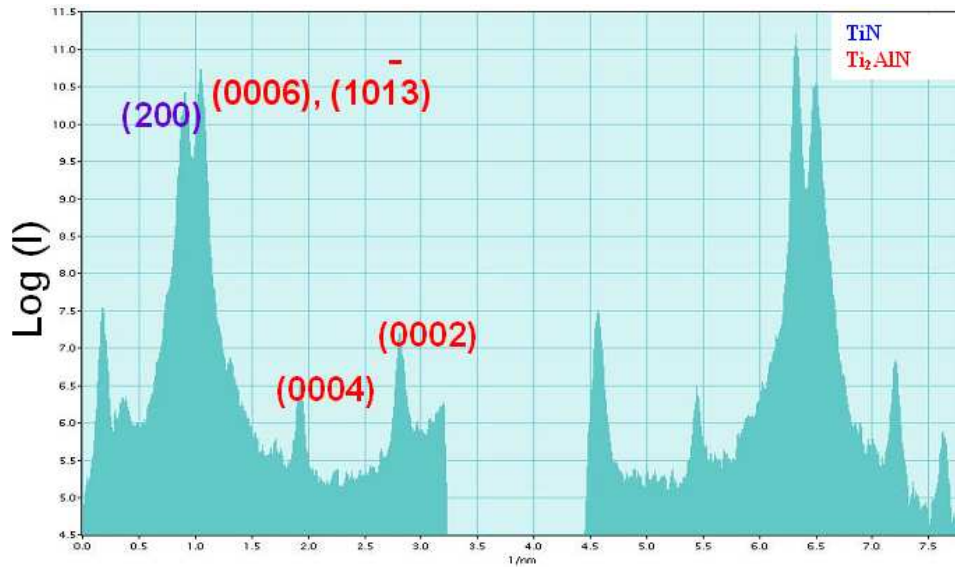


Figure II.20 : Coupe de la diffraction électronique filtrée selon la direction montrée dans l'insert de la Fig. II.18.

L'imagerie filtrée permet de réaliser des cartographies chimiques des éléments présents dans l'image (ici titane, aluminium ou azote). Pour cela, on réalise une image en sélectionnant des fenêtres en énergie proches d'un seuil de l'élément recherché. Un exemple de cette méthode est présenté sur la Figure II.21 pour les seuils $Ti-L_{23}$.

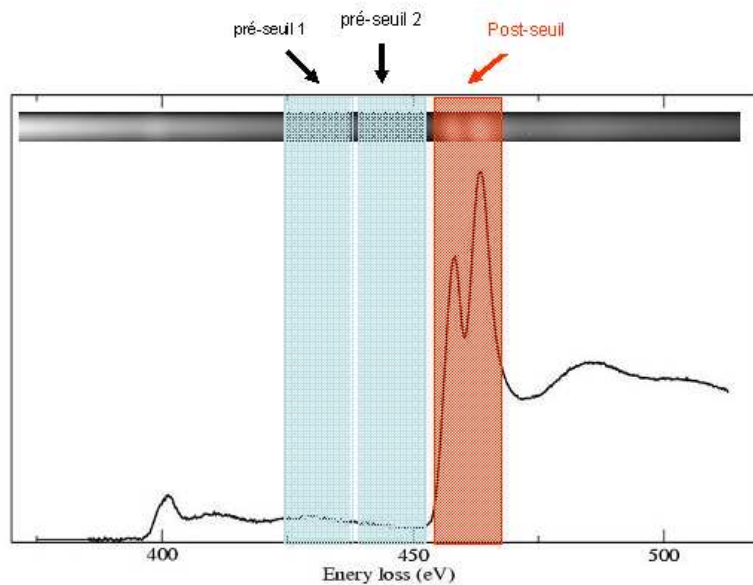


Figure II.21 : Fenêtres d'énergie utilisées pour réaliser les cartes chimiques du Ti (méthode des 3 fenêtres).

Sur la figure II.22 sont représentés les spectres EELS aux seuils N-K et $Ti-L_{23}$ obtenus sur les couches de TiN et de Ti_2AlN de la multicouche $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit ainsi que le spectre EELS d'un échantillon massif de Ti_2AlN . On peut constater la faible intensité au seuil N-K dans les couches de phase MAX de la multicouche par rapport à celle mesurée pour le même seuil pour le massif. Une interprétation relativement simple de ce constat expérimental est que la phase MAX de nos multicouches est vraisemblablement sous-stœchiométrique en azote et sa composition serait donc de la forme Ti_2AlN_{1-x} . Ceci aurait des conséquences importantes sur le domaine d'existence en composition de cette phase puisque, tout comme le nitrure de titane, il semble bien qu'il peut être sous-stœchiométrique en azote.

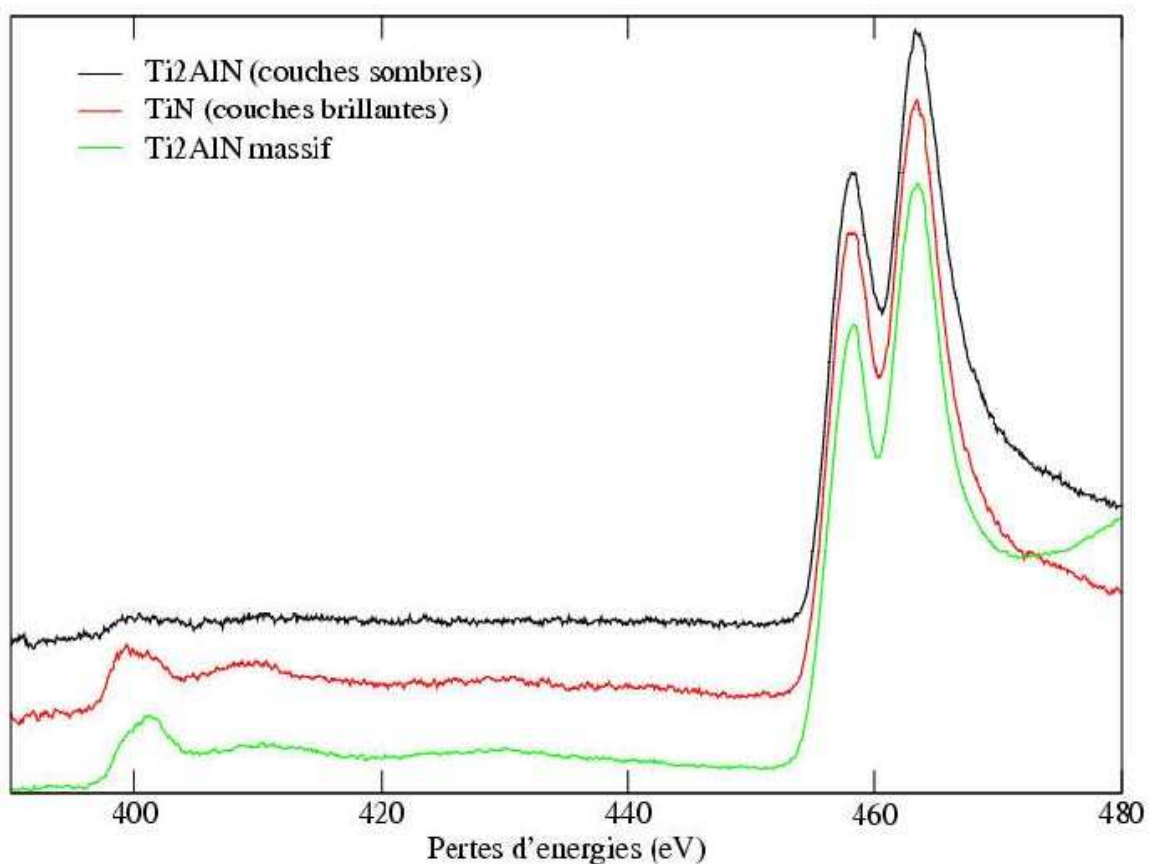


Figure II.22 : Spectres EELS de TiN et Ti_2AlN aux seuils N-K et $Ti-L_{23}$

Malheureusement, l'obtention d'une image filtrée à partir des seuils $Al-L_{23}$ de l'aluminium, ce qui était notre but premier, s'est avérée impossible de par la proximité des seuils $Ti-M_{23}$ qui sont très intenses. Aussi n'avons-nous pas pu réaliser de cartographie chimique de cet élément, mais seulement celles du titane et de l'azote. Ces dernières sont représentées sur la figure II.23, les couches de TiN apparaissant brillantes dans les deux cartographies.

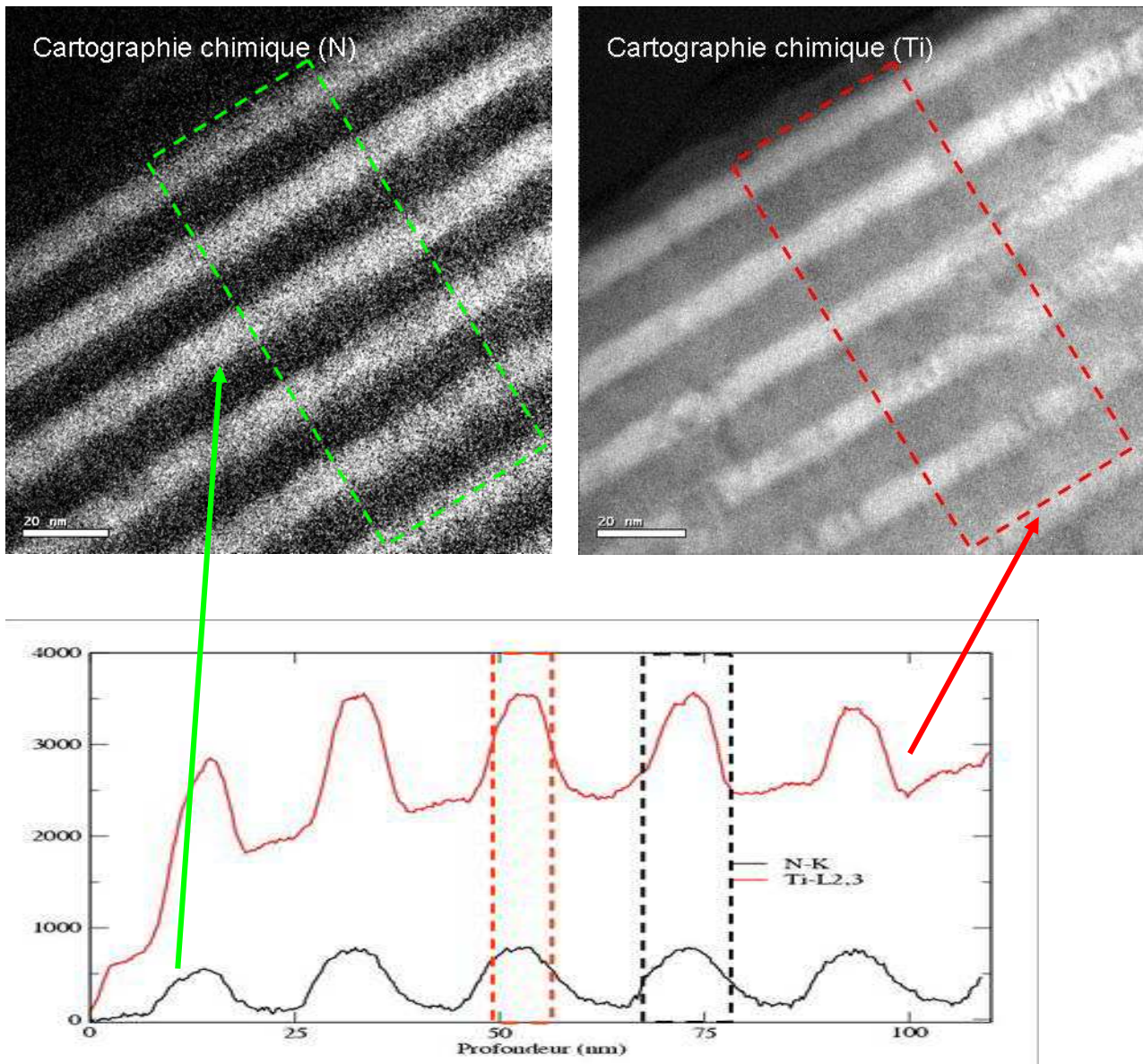


Figure II.23 : Cartographies chimiques et profils d'intensité du Titane (rouge) et de l'azote (noir) correspondants.

L'examen de cette dernière figure conduit au commentaire suivant. Si l'on compare le rapport d'intensité des atomes de titane entre les couches de TiN et Ti_2AlN , on obtient un rapport de 3500/2500 soit 1.4. Nous avons donc, par unité de volume, 1.4 fois plus d'atomes de titane dans la couche de TiN que dans la couche de Ti_2AlN . D'un point de vue théorique, nous avons en titane : 0.052 atome par $\text{\AA}^3$ pour TiN et 0.038 atome par $\text{\AA}^3$ pour Ti_2AlN , soit un rapport de $0.052/0.038 = 1.37$. On retrouve bien le rapport expérimental. Par contre, pour avoir une information quantitative sur la valeur du rapport Ti/N pour les deux types de couches de l'empilement, il suffirait en principe de connaître la valeur de ce rapport en un point (pixel) quelconque des cartographies (sur TiN par exemple). Ne connaissant pas la composition exacte des couches de TiN , nous avons choisi

d'effectuer le rapport d'intensité entre ces deux cartographies (figure II.24). Ce rapport I_{Ti}/I_N est constant dans les couches de TiN et de l'ordre de 5 tandis que, bien que beaucoup plus variable, il est en moyenne de l'ordre de 16 dans les couches de Ti_2AlN .

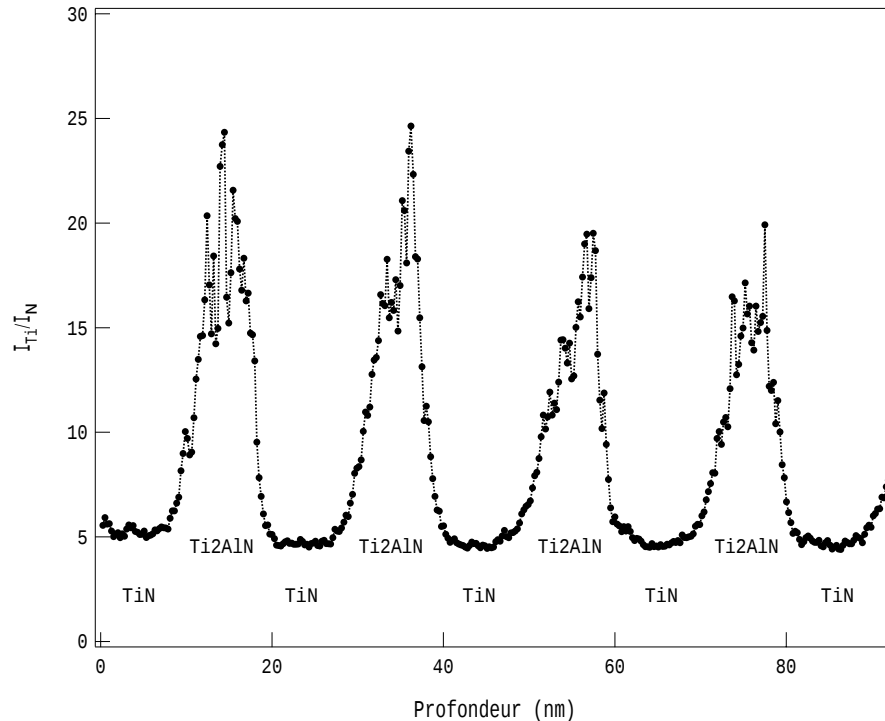


Figure II.24 : Rapport d'intensité I_{Ti}/I_N en fonction de la profondeur de l'échantillon.

A partir de l'ensemble de ces résultats, en admettant que les couches de nitrure de titane sont de composition TiN_x ($x \leq 1$), il est facile d'en déduire que celle de la phase MAX est décrite par la formule chimique $Ti_2AlN_{0.62x}$, ce qui confirme bien la sous-stœchiométrie en azote évoquée précédemment.

Notons pour terminer que les interfaces sont diffuses et asymétriques : le profil selon la direction de croissance des interfaces Ti_2AlN/TiN étant plus abrupte que celui des interfaces TiN/Ti_2AlN . Ceci indique que le profil d'azote pendant le dépôt n'est pas identique aux deux interfaces. Lors de la formation d'une couche de TiN (rappelons qu'il y a alors assistance à l'azote) sur une couche de $TiAl$ il y a éventuellement diffusion de l'azote dans cette dernière, la réciproque (dépôt non assisté de $TiAl$ sur une couche de TiN) étant beaucoup moins probable.

Si les analyses EELS que nous venons de présenter nous ont apporté des informations intéressantes sur la structure de nos multicouches après recuit, elles ne nous ont malheureusement pas, pour les raisons précitées, permis de répondre à notre interrogation première : y-a-t'il diffusion de l'aluminium dans les couches de TiN lors du recuit ? Pour ce faire, nous avons été conduits à réaliser des analyses XPS dont nous allons maintenant présenter les résultats.

II.f. Analyses XPS de la multicouche $TiN_6/TiAl_{10}$

La spectroscopie XPS (X ray Photoelectron Spectrometry) est une technique d'analyse des surfaces permettant une analyse élémentaire, la détection des traces, la détermination de la nature des liaisons chimiques (structure électronique), etc. Les expériences ont été réalisées par J. Mimault sur le dispositif ISA-RIBER du laboratoire (anticathode de magnésium). L'appareillage comprend un analyseur SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) dont nous n'avons utilisé que le canon à ions (Xe^+ de 5keV) à des fins de décapage afin de réaliser des acquisitions de spectres à diverses profondeurs. Les vitesses de pulvérisation des différentes phases n'étant pas connues, nous avons procédé à l'aveugle en suivant l'évolution de la raie $Al-L_{23}$. L'apparition de cette dernière étant caractéristique des couches $TiAl$ avant recuit (et son absence caractéristique des couches de TiN). La calibration en énergie des spectres a été effectuée à l'aide des raies du xénon $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$.

II.f.1. Spectres XPS avant recuit

Sur les figures II.25a et II.25b sont présentés les spectres XPS pour différents temps d'érosion et pour deux gammes d'énergie (pas en énergie : 0,5 eV). En dehors des pics relatifs aux éléments d'intérêt (Ti, Al et N), on note la présence de pics attribuables à des impuretés. La présence de molybdène en faible quantité provient certainement des grilles de focalisation de l'enceinte Nordiko. Le carbone, l'oxygène et le soufre sont des éléments de contamination communément observés (vide résiduel) en XPS. Le niveau de contamination dû aux ions Ar de pulvérisation rétrodiffusés reste également très faible. La nomenclature utilisée pour les différents spectres est présentée dans la table II.f.1.

Nomenclature	Temps d'érosion (mn)
Surface	0
Début TiN_1	20
TiN_1	80
$TiAl_1$	260
TiN_2	500
$TiAl_2$	760

Table II.f.1

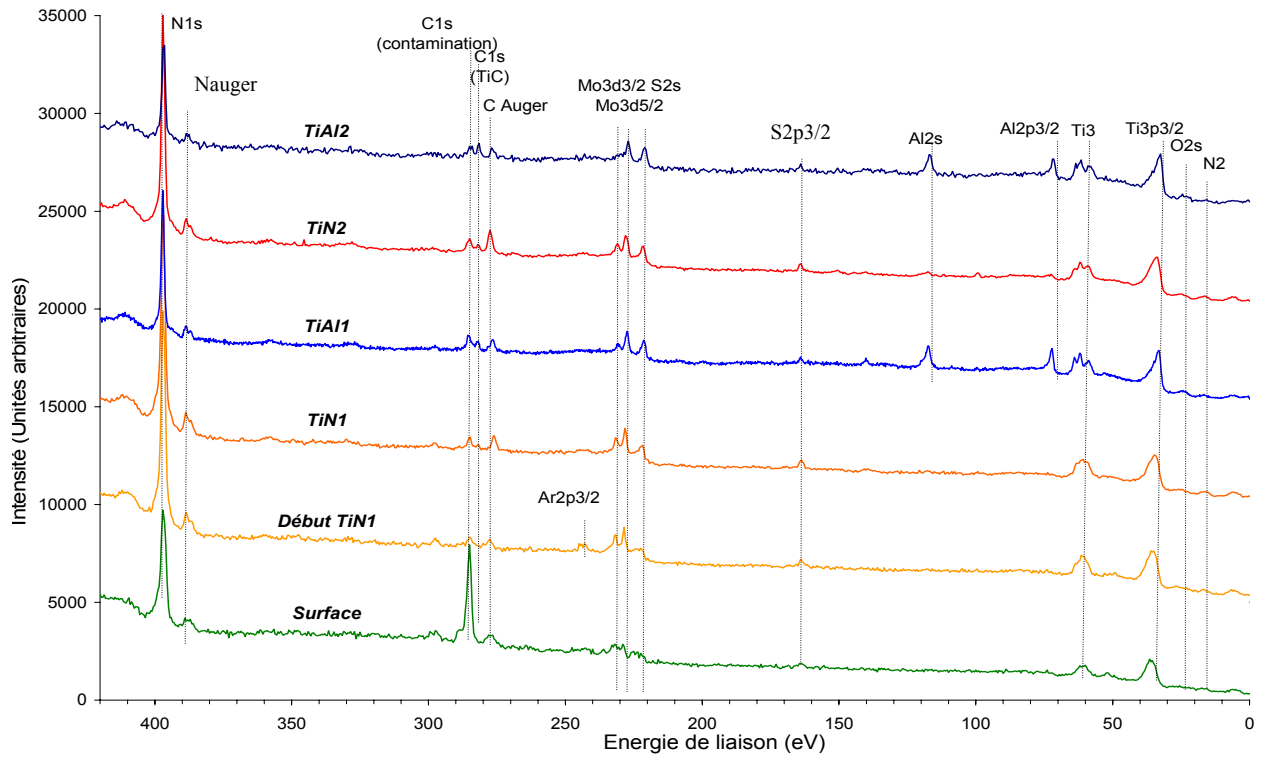


Figure II.25a : Spectres XPS (0-420 eV) de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ pour différents temps d'érosion.

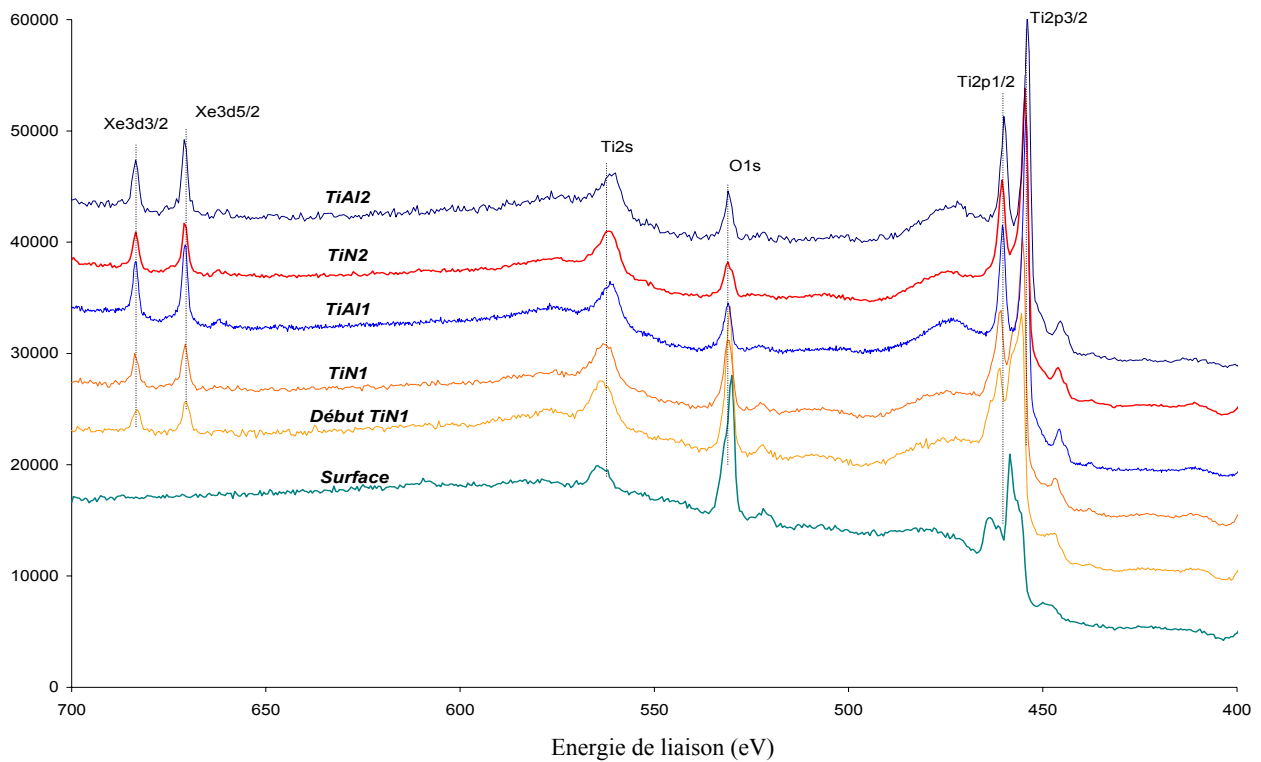


Figure II.25b : Spectres XPS (400-700 eV) de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ pour différents temps d'érosion.

Deux remarques importantes sont immédiates. Quel que soit le temps d'érosion, le pic $N1s$ est toujours présent, résultat a priori inattendu ! Pour des temps d'érosion de 20, 80 et 500 minutes, les pics attribuables à l'aluminium sont absents : dans ce cas on est dans les couches TiN . A l'inverse, lorsque ce pic existe, on est en droit d'affirmer que l'on est bien dans les couches de $TiAl$, qui, ainsi que l'on vient de le mentionner, contiennent de l'azote en quantité importante.

II.f.2. Spectres XPS après recuit

Après recuits, nous obtenons les spectres XPS présentés sur les figures II.26a et II.26b. Les nomenclatures et temps d'érosion sont présentés dans la table II.f.2. Bien que les temps d'érosion ne soient pas rigoureusement identiques à ceux utilisés avant recuit (cf. Table II.f.1), on peut raisonnablement penser que les spectres correspondent à la nomenclature proposée.

Nomenclature	Temps d'érosion (mn)
Couche $TiAl1$ R	300
Couche $TiN2$ R	590
Couche $TiAl2$ R	870

Table II.f.2

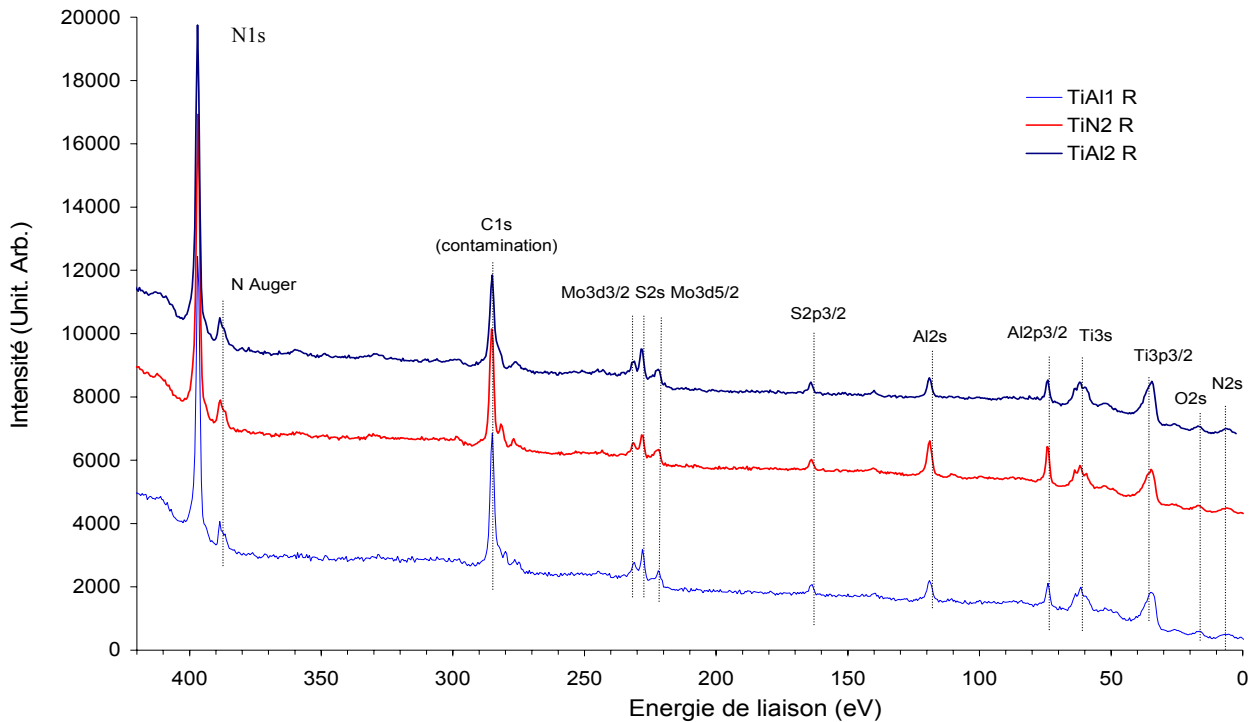


Figure II.26a : Spectres XPS (0-420 eV) de l'échantillon $TiN6/TiAl10$ après recuit pour différents temps d'érosion.

La remarque essentielle est que l'on a présence d'aluminium sur tous les spectres, c'est-à-dire qu'il y a eu diffusion, lors du recuit, de cet élément dans les couches initialement TiN . Les couches initiales de nitrures de titane TiN sont donc devenues des couches de $(Ti,Al)N$.

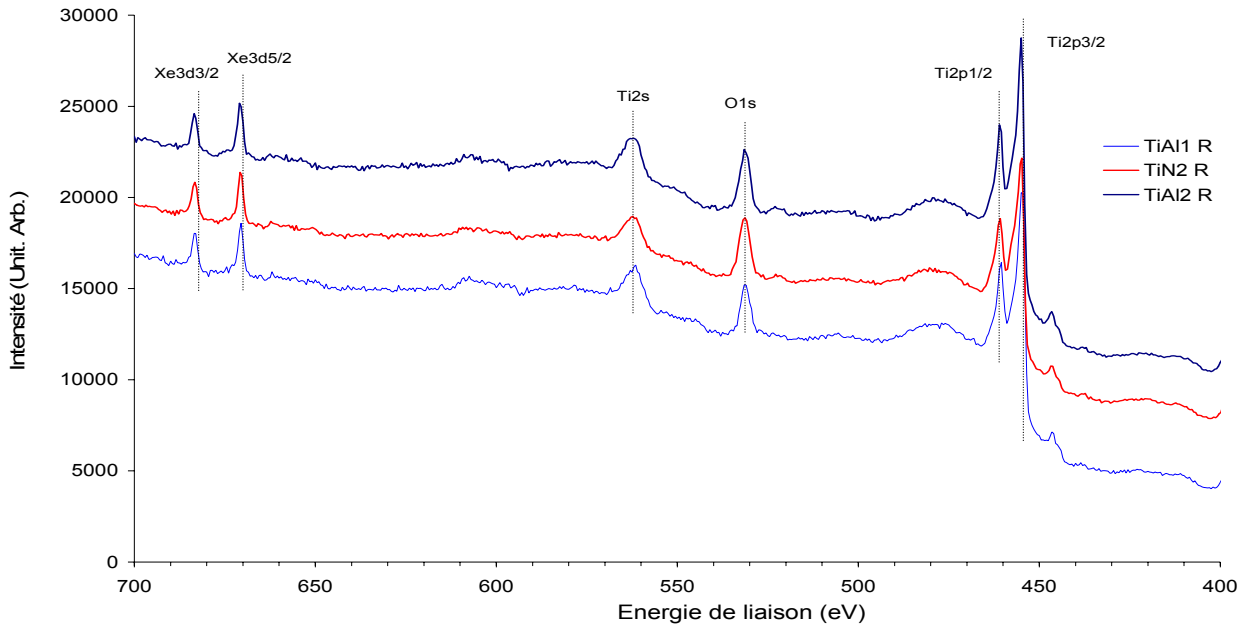


Figure II.26b : Spectres XPS (400-700 eV) de l'échantillon $TiN_6/TiAl_{10}$ après recuit pour différents temps d'érosion.

Les spectres à plus haute résolution obtenus avant et après le recuit (pas en énergie : 0,2 eV) autour des raies caractéristiques des éléments Ti, Al et N sont présentés respectivement sur les figures II.27a à II.27c.

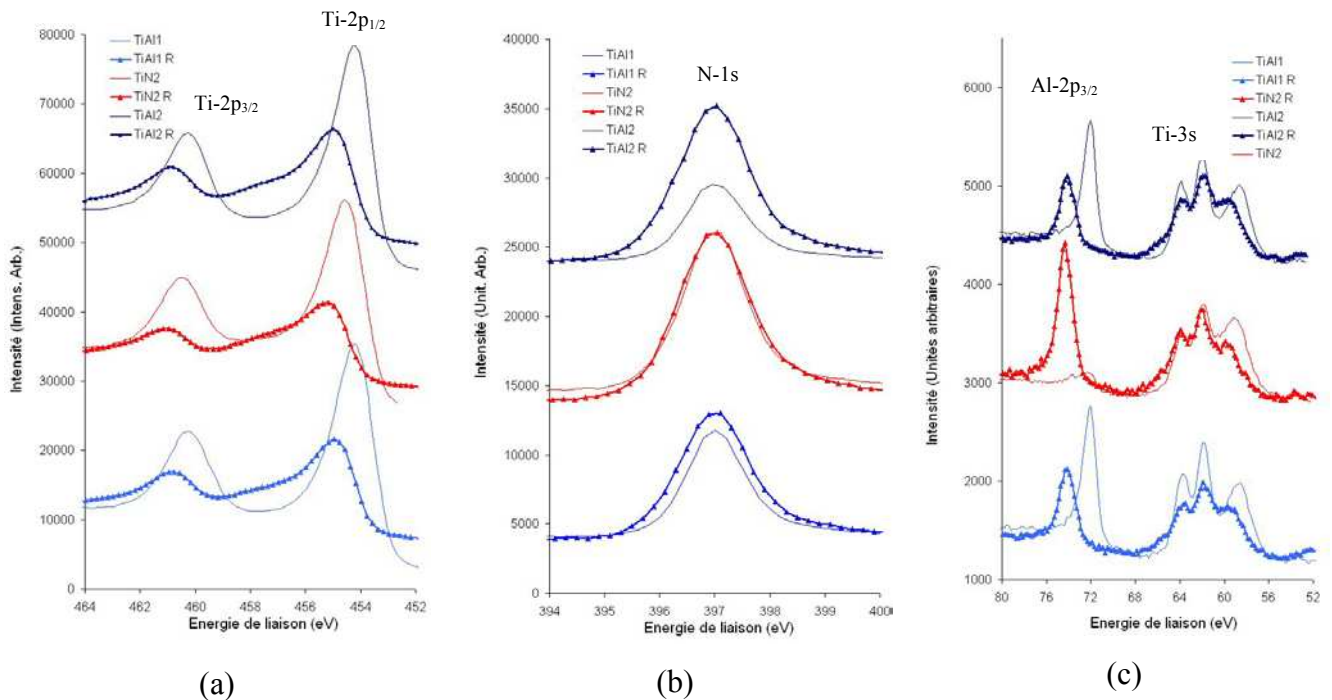


Figure II.27 : Spectres XPS haute résolution de l'échantillon avant et après recuit autour des pics $Ti-2p_{3/2}$ et $Ti-2p_{1/2}$ (a), $N-1s$ (b) et $Al-2p_{3/2}$ et $Ti-3s$ (c)

A partir de ces spectres, il est possible de suivre l'évolution des positions des pics. Les valeurs obtenues sont reportées dans la table II.f.3.

Raie XPS	Position avant recuit (eV)			Position après recuit (eV)		
	TiAl1	TiN2	TiAl2	TiAl1 R	TiN2 R	TiAl2 R
Al-2p _{3/2}	72,0		72,0	74,2	74,4	74,2
N-1s	397,0	397,0	397,0	397,0	397,0	397,0
Ti-2p _{3/2}	454,1	454,6	454,2	455,0	455,2	455,0
Ti-2p _{1/2}	460,2	460,5	460,2	460,8	461,0	460,8

Table II.f.3

Si nous n'avons pas connaissance des données XPS correspondant au Ti_2AlN , ni au γ -TiAl d'ailleurs, ce tableau appelle les commentaires suivants :

- La position de la raie N-1s est la même quelle que soit la couche analysée : c'est celle répertoriée dans la littérature concernant TiN.
- Avant recuit, la position de la raie Al-2p_{3/2} est proche de celle communément donnée pour l'aluminium métallique mais très en deçà de celle observée pour les nitrures (AlN ou (Ti,Al)N). Après recuit, l'énergie de cette liaison augmente d'environ 2 eV et atteint la valeur typiquement observée dans les nitrures [27].
- Avant recuit, les positions des raies Ti-2p dans les couches de TiAl correspondent à celle du titane métal et bien à celle du nitrure binaire TiN dans la couche TiN2. De plus, la forme générale des spectres est très différente selon que l'on est dans TiAl ou TiN. Après recuit, les positions en énergie et la forme générale des spectres sont très proches quelle que soit la couche considérée. Les spectres sont alors caractéristiques des 2 nitrures ternaires (Ti,Al)N et Ti_2AlN . Notons pour terminer qu'il ne faut pas s'attacher ici aux variations d'intensités observées sur les différents spectres et ceci pour deux raisons : i) il n'est pas certain que les profondeurs auxquelles s'effectuent les analyses des différentes couches élémentaires soient identiques avant et après recuit (les positions d'analyse par rapport aux interfaces peuvent varier) ii) la profondeur d'échappement des photoélectrons étant proche de 5 nm (de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches élémentaires), il est fort probable que chaque spectre contienne une contribution due à la couche sous-jacente. Pour illustrer ce dernier point, remarquons sur la figure II.27c la présence d'un faible signal Al-2p (72 eV) pour la couche TiN2 (contribution de la couche TiAl2).

III. Discussion et conclusion

De l'ensemble des résultats présentés précédemment nous sommes maintenant à même de présenter un scénario permettant de comprendre la transformation lors d'un recuit de nos multicouches. Il ressort que les paramètres clés sont la temporisation choisie entre le dépôt d'une couche de TiN et de $TiAl$ et la période de la multicouche. Lors du dépôt d'une couche de TiN assistée à l'azote, la pression partielle d'azote dans l'enceinte est élevée. Si la temporisation est brève (1 minute) lors du dépôt de la couche de $TiAl$ la pression partielle d'azote demeure suffisamment élevée pour qu'il y ait une incorporation notable de cet élément dans la couche en croissance. Si par contre la temporisation est longue (≥ 4 minutes), l'azote a le temps d'être absorbé par le système de pompage et la concentration en cet élément dans la couche de $TiAl$ devient très faible. De la même façon, pour un temps de temporisation fixé, la concentration moyenne en azote dans les couches de $TiAl$ décroît lorsque la période de la multicouche croît. Il existe donc un compromis temporisation-période pour lequel la concentration en azote dans les couches de $TiAl$ est favorable à la nucléation de la phase MAX lors d'un recuit. Donc, en réalité, nos couches de $TiAl$ avant recuit ont une composition chimique $(TiAl)_{1-x} N_x$. Notre série d'expériences indique que le meilleur compromis est une temporisation de 1 minute et une période $\Lambda = 16$ nm. Notons que dans un tel cas, nos observations tendent à prouver que l'on a une solution solide amorphe entre $TiAl$ et l'azote. Cette solution solide est instable, l'azote étant très faiblement miscible dans γ - $TiAl$ [29]. Lors d'un recuit nous avons simplement un phénomène de précipitation sous forme de Ti_2AlN , phénomène bien connu dans la métallurgie de γ - $TiAl$ [28]. Ce phénomène de précipitation est très rapide comme vu lors de l'étude par DRX réalisée in situ. Lorsque tout l'azote présent dans les couches de $TiAl$ a précipité, la lente augmentation de la proportion de phase MAX est attribuable à une diffusion de l'azote de TiN vers $TiAl$ (concomitante avec l'insertion d'Al dans TiN).

Pour ces conditions optimales, lors d'un recuit, le nitrure de titane étant extrêmement stable il est très difficilement envisageable qu'il y ait une diffusion significative de l'azote vers la couche de $TiAl$. Par contre, les spectres XPS montrent clairement qu'il existe une diffusion de l'aluminium vers les couches de TiN . Le super-réseau final a donc pour formule chimique :



Notons d'ailleurs que d'après les mesures EELS, on a la relation $x = 0,62(1-\varepsilon)$. Le fait d'avoir un composé $(Ti,Al)N$ et non pas TiN permet de comprendre l'évolution de la raie (200) du nitrure lors du recuit in situ (cf. Fig.II.11). Le déplacement de celle-ci vers les petits angles peut être attribué soit à une modification du paramètre de maille qui croît légèrement, soit à une relaxation des contraintes. Une étude bibliographique sur la structure des composés $(Ti,Al)N$ où l'aluminium est

en substitution sur le sous-réseau métallique montre que leur paramètre de maille (0,417 nm) est plus faible que celui du TiN (0,424 nm). Le déplacement vers les petits angles que nous observons ne peut donc a priori pas être attribué à la formation d'une telle structure mais plutôt à la formation d'un composé TiN possédant de l' Al sur des sites interstitiels. Dans un tel cas, le gonflement de la maille et la modification du facteur de structure pourraient expliquer l'évolution observée lors du recuit. Une étude plus détaillée de la structure de nos couches $(Ti,Al)N$ après recuit reste à faire.

Le schéma que nous proposons permet également d'interpréter les résultats obtenus sur les multicouches de plus faible et de plus forte période. Lorsque l'épaisseur de la couche élémentaire de $TiAl$ est très faible, la concentration moyenne en azote est élevée : lors d'un recuit on a formation de TiN (cf. Fig.II.9). A l'inverse pour les grandes périodes, la concentration moyenne en azote dans $TiAl$ est plus faible. Lors d'un recuit, l'azote précipite pour former la phase MAX mais en faible quantité. En parallèle, le recuit induit la cristallisation de γ - $TiAl$ (cf. Fig.II.9).

Pour terminer ce chapitre, soulignons que l'approche multicouche que nous venons de présenter mériterait d'être poursuivie à plusieurs titres. Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier les propriétés mécaniques de super-réseaux TiN/Ti_2AlN . L'alternance de couches de forte et de faible dureté peut être à l'origine d'une forte amélioration de la ténacité par rapport à celle d'une couche de TiN pure [25]. De plus, ainsi que nous l'avons vu, la phase Ti_2AlN peut être (tout comme TiN) fortement sous-stœchiométrique en azote. Il est donc envisageable en jouant sur les paramètres expérimentaux (temps de temporisation, pression résiduelle d'azote, rapport Ti/Al) d'explorer le domaine de stabilité de la phase MAX en fonction de la teneur en azote et de suivre l'évolution des propriétés mécaniques. Enfin, il resterait à étudier le comportement de ce super-réseau sous irradiation aux ions. Au tout départ de cette étude nous avons en effet envisagé de transformer complètement nos multicouches par des expériences de mélange ionique à haute température. Ces dernières se sont avérées négatives, ce qui semblerait montrer que ce type de super-réseau est très stable sous irradiation, propriété qui possède des applications potentielles dans le domaine du nucléaire.

Bibliographie

- [1] Surface modification of the γ -TiAl Alloys by the nitridation, K. Sopunna, T. Thongtem, A. McNallan, S. Thongtem, *Surface Science* **566-568** (2004) 810-815.
- [2] Effect of nitridation and carburization of γ -TiAl on wear resistance, C. Boonruang, T. Thongtem, A. McNallan, S. Thongtem, *Materials Letters* **58** (2004) 3175-3181.
- [3] Novel reactive plasma processing for transforming surfaces of metals and intermetallics to ceramics, M. Inoue, M. Nunogaki, T. Yamamoto, *Materials and Manufacturing Processes* **17** (2002) 553-565.
- [4] Ceramic layers formed on metals by reactive plasma processing, M. Nunogaki, M. Inoue, T. Yamamoto, *Journal of the European Ceramic Society* **22** (2002) 2537-2541.
- [5] Gas nitriding behaviour of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere, B. Zhao, J. Sun, J.S. Wu, Z. X. Yuan, *Scripta Materiala* **46** (2002) 581-586.
- [6] Oxidation kinetics of the nitrided Ti-Al based alloys, B. Zhao, J. Wu, J. Sun, B. Tu, F. Wang, *Materials Letters* **56** (2002) 533-538.
- [7] Microstructure, wear and high temperature oxidation resistance of nitrided TiAl based alloys, J. Sun, J. S. Wu, B. Zhao, F. Wang, *Materials Science and Engineering* **A329-331** (2002) 713-717.
- [8] High temperature gas nitridation and wear resistance of TiAl based alloys, B. Zhao, J. Sun, J. Wu, F. Wang, *Materials Research Society Symposium – Proceedings* **646** (2001)
- [9] High-temperature gas nitridation of TiAl based alloys, B. Zhao, J. Sun, J. Wu, F. Wang, Jinshu Xuebao/ *Acta Metallurgica Sinica* **37** (8) (2001) 837-840.
- [10] Effect of nitridation on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallic alloys, B. Zhao, J. Wu, J. Sun, B. Tu, F. Wang, *Intermetallics* **9** (2001) 697-703.

- [11] Tribological performance of plasma nitrided gamma based titanium aluminides, A. R. Rastkar, T. Bell, *Wear* **253** (2002) 1121-1131.
- [12] Chemical reaction of TiAl intermetallics with a Nitrogen Plasma, M. Inoue, M. Nunogaki, K. Suganuma, *Journal of Solid State Chemistry* **157** (2001) 339-346.
- [13] Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53at% Al I: Nitriding parameters and microstructure characterization C.L. Chu, S. K. Wu, *Surface and coatings Technology* **78** (1996) 211-218.
- [14] Revêtements composites $TiAl_3$ -TiN sur le titane, M. Kabbaj, A. Galerie, M. Caillet, *Journal of the Less Common Metals* **108** (1985) 1-21.
- [15] Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen-argon atmospheres, A.I.P. Nwobu, R.D. Rawlings, D.R.F. West, *Acta Materiala* **47** (1999) 631-643.
- [16] Reactive phase formation at AlN-Ti and AlN-TiAl interfaces, Y. Paransky, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, *Materials Science and Engineering* **A277** (2000) 83-94.
- [17] High temperature nitridation of the intermetallic compound TiAl at 1000-1200K, S. Thongtem, T. Thongtem, M.J. McNallan, *Surface and Interface analysis* **28** (1999) 61-64.
- [18] Effects of impurity oxygen and Si addition on high-temperature nitridation of Ti-Al alloys, T. Watanabe, T. Yoshioka, T. Narita, *Zairyo to Kankyo/Corrosion Engineering* **47** (1998) 333-340.
- [19] Effect of high temperature gas nitridation of TiAl on wear resistance, S. Thongtem, T. Thongtem, M.J. McNallan, L. D. Yu, *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science* **6** (1998) 185-191.
- [20] Nitrogen-doped TiAl Alloys Part I Microstructure control, J. H. Yun, D. M. Wee, M. H. Oh, H. Inui, M. Yamaguchi, *Journal of Materials Science* **35** (2000) 4527-4532.
- [21] Nitride formation in synthesis of Titanium aluminide matrix composite coatings by reactive RF plasma spraying, Y. Tsunekawa, M. Hiromura, M. Okumiya, *Journal of Thermal Spray Technology* **9** (2000) 83-89.

- [22] Imanaka Y. Interfacial Reaction between Titanium thin films and Aluminium Nitrides substrates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1547-52 (1999).
- [23] G. Abadias, Y.Y. Tse, Determination of intrinsic stresses in textured and epitaxial TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering, *Surface and Coatings Technology* **180 –181** (2004) 33–40.
- [24] A. Debelle, A. Michel, G. Abadias and C. Jaouen Ion-irradiation induced stress relaxation in metallic thin films and multilayers grown by ion beam sputtering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume **242**, Issues 1-2, January 2006, Pages 461-465.
- [25] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby and P.H. Mayrhofer. *Surf. Coat. Technol.* **120-121** (1999), p. 179.
- [26] Abadias G., Tse Y.Y., *Diffraction stress analysis in fiber-textured TiN thin films grown by ion beam sputtering: application to (001) and mixed (001)+(111) texture*, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 2414-2428.
- [27] X.T. Zua, Z.G. Wang, Surface characterization of a $Ti-2Al-2.5Zr$ alloy by nitrogen ion Implantation, *Journal of Alloys and Compounds* **351** (2003) 114–118.
- [28] A. Czyrska-Filemonowicz , P.A. Buffat, *Acta Materialia* **53** (2005) 4367–4377.
- [29] W.H. Tian, M. Nemoto, Precipitation behavior of nitrides in L10-ordered $TiAl$, *Intermetallics* **13** (2005) 1030–1037.

CHAPITRE III

Nitruration d'alliages TiAl

Introduction	78
I. Etude Bibliographique.....	79
I.a. Les alliages à base TiAl	79
I.b. L'azote dans les alliages à base TiAl	81
I.c. Nitruration des alliages à base TiAl.....	82
II. Nitruration de α-TiAl massif	84
II.a. Nitruration de substrats massifs de stœchiométrie TiAl.....	85
II.a.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	85
II.a.2. Observations par Microscopie électronique à balayage	86
II.a.3. Observations par microscopie électronique en transmission	87
II.a.4. Caractérisation par spectroscopie de décharge lumineuse.....	89
II.b. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur TiAl massif	92
II.b.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	92
II.b.2. Observations par Microscopie électronique à balayage	93
II.b.3. Caractérisation par spectroscopie de décharge lumineuse.....	94
II.c Nitruration de couches de TiAl et Ti_2Al déposées sur silicium	96
II.c.1. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur silicium.....	96
II.c.2. Nitruration de couches de Ti_2Al déposées sur silicium.....	98
III. Discussion et conclusion.....	102
Bibliographie	104

Introduction

Comme nous venons de le voir au chapitre précédent, lors d'un recuit de multicouches TiAl/TiN, où il existe de l'azote dans les couches de TiAl, il peut y avoir formation de Ti_2AlN . Il nous a donc paru intéressant de voir s'il n'était pas possible d'obtenir le même résultat en nitrurant à haute température l'alliage TiAl. L'intérêt de ce type d'expérience est double. D'un point de vue fondamental, une telle approche peut nous apporter des informations sur les mécanismes de formation de la phase MAX. En second lieu, la formation d'un revêtement de Ti_2AlN sur TiAl serait susceptible d'applications technologiques (Barrière thermique, amélioration de la résistance à l'usure, etc.). Comme schématisé sur la figure III.1, différentes voies ont été explorées :

- nitruration d'alliages massifs,
- nitruration de couches minces de TiAl et Ti_2Al déposées sur substrats de silicium,
- nitruration de couches minces de TiAl déposées sur substrats sur TiAl massif.

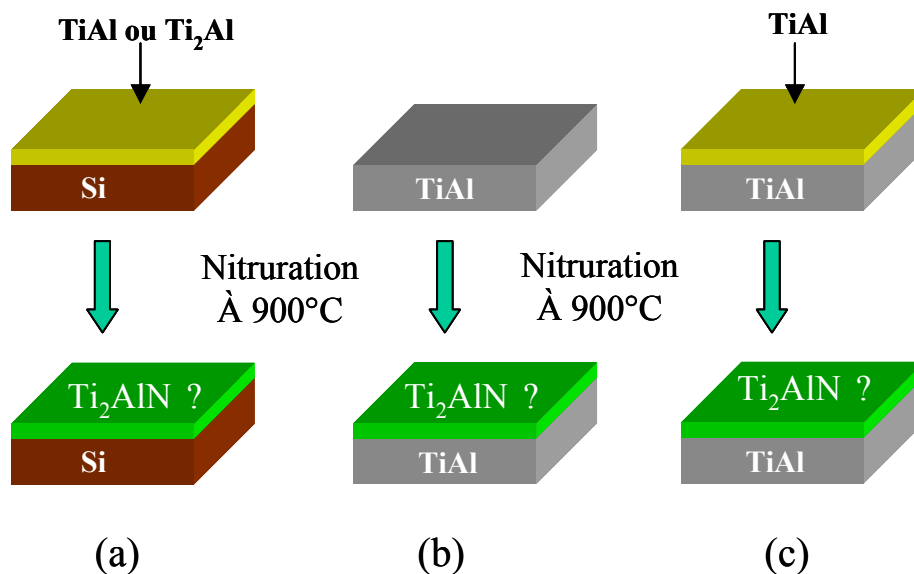


Figure III.1 : principe des 3 types d'expérience de nitruration (a) de couches minces de TiAl ou de Ti_2Al déposées sur silicium, (b) d'alliages massifs et (c) de couches minces de TiAl déposées sur TiAl.

Avant de rentrer plus en détail dans les résultats expérimentaux, nous allons présenter une étude bibliographique sommaire. Après quelques généralités sur les aluminures de titane, nous présenterons quelques-uns des nombreux résultats de la bibliographie portant sur la nitruration de ces alliages.

I. Etude bibliographique

I.a. Les alliages à base Ti-Al

Parmi les alliages intermétalliques d'aluminium (NiAl, FeAl, TiAl), les alliages à base du composé ordonné γ -TiAl se distinguent par leur faible densité (~ 4). En outre, à haute température (de 600°C à 800°C), ces alliages présentent l'avantage d'associer une résistance à l'oxydation satisfaisante à des propriétés mécaniques intéressantes (module élastique, résistance mécanique). De telles caractéristiques rendent les alliages à base de TiAl attractifs dans le domaine de l'industrie aéronautique, notamment pour la fabrication de certaines pièces présentes dans les réacteurs à turbine. Il faut cependant noter que ces alliages souffrent d'un manque de ductilité à la température ambiante (2-3%).

Le diagramme de phase TiAl (Figure III.2) comporte de nombreuses phases ordonnées dont certaines phases complexes dans la zone riche en aluminium. Ce sont toutes des structures ordonnées du réseau hexagonal compact (hc) ou cubique faces centrées (cfc). Cependant 3 composés sont généralement cités pour plus de simplicité : Ti_3Al , TiAl et Al_3Ti qui cristallisent respectivement dans les structures ordonnées DO_{19} , L1_0 et DO_{22} (Table III.1 et Figure III.3).

	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (nm)	Positions atomiques
Ti	α (hc)	P6/mmc	$a = 0,2951$ $c = 0,4684$	Ti : $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$
Al	cfc	Fm3m	$a = 0,4048$	Al : 0 0 0 Ti : 0 0 0
TiAl (γ)	L1_0 (CuAu)	P4/mmm	$a = 0,3998$ $c = 0,4079$	Ti : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ Al : 0 0 $\frac{1}{2}$
Ti_3Al (α_2)	DO_{19}	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	$a = 0,5782$ $c = 0,4629$	Al : $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ Ti : $\frac{5}{6} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$
Al_3Ti	DO_{22}	I4/mmm	$a = 0,3848$ $c = 0,8596$	Ti : 0 0 0 Al : 0 0 $\frac{1}{2}$ Al : 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{4}$

Table III.1 : paramètres cristallographiques de Ti, Al et des alliages ordonnés TiAl.

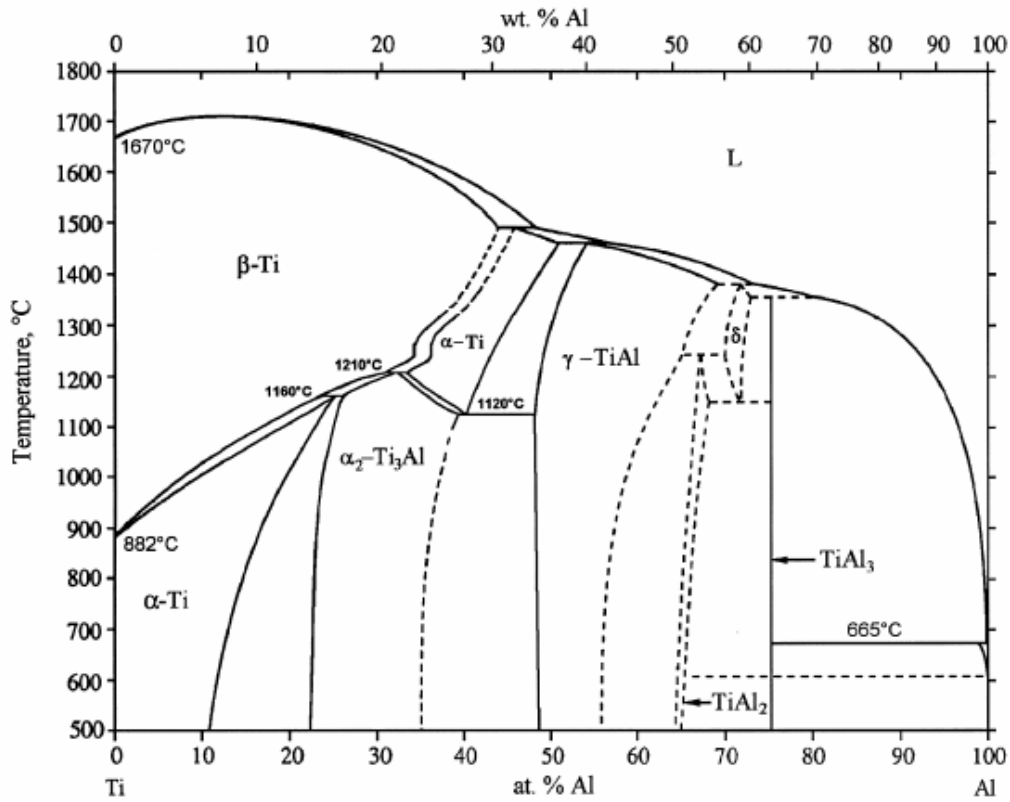


Figure III.2 : Diagramme de phase TiAl [36].

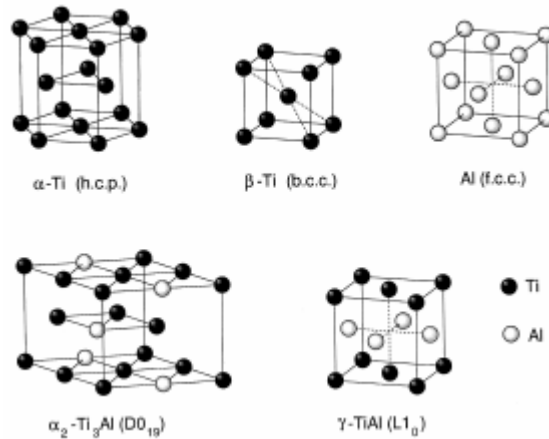


Figure III.3 : Représentation schématique des structures de Ti, Al, TiAl et Ti₃Al.

Il est connu depuis le début des années 1970 qu'il existe des relations d'orientation entre les phases α_2 et γ connues sous la dénomination de relation d'orientations de Blackburn [1]. Elles s'écrivent comme suit :

$$(111)\gamma // (0001)\alpha_2 \text{ et } \langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} \quad (1)$$

La phase MAX et α_2 -Ti₃Al étant décrits par le même groupe d'espace, on peut a priori s'attendre à trouver des relations identiques entre Ti₂AlN et γ -TiAl.

I.b. L'azote dans les alliages à base Ti-Al

Il est bien connu que la solubilité des éléments C, N et O est très faible dans γ -TiAl (inférieure à 500 at.ppm) alors qu'elle est bien plus importante dans α_2 -Ti₃Al (plus de 10 fois supérieure). L'étude de la précipitation de ces éléments et plus particulièrement celle de l'azote dans les alliages Ti-Al a fait l'objet de quelques travaux [2-11]. Les objectifs principaux de ces différents travaux consistaient en l'étude de l'influence de l'incorporation en faible quantité de ces éléments sur les propriétés mécaniques des alliages de TiAl [2-5], sur l'évolution de leur résistance à l'oxydation [6-8] ou plus simplement en la caractérisation de la microstructure [9-11]. En ce qui concerne l'évolution de la microstructure, Tiana et Nemoto [11] ont réalisé des travaux très intéressants portant sur la précipitation de l'azote dans une matrice de TiAl lors d'essais de vieillissement à différentes températures pour une concentration en azote de 0,5%. Pour une température de 800°C et un temps de vieillissement de 30h, ils observent la formation de la pérovskite Ti₃AlN sous forme d'aiguilles. A plus haute température ou pour des temps de vieillissement plus longs, la formation de Ti₂AlN, sous forme lamellaire, est mise en évidence. Leurs observations MET montrent qu'il existe bien une relation d'orientation entre Ti₂AlN et γ -TiAl du type :

$$(0001)_H // (111)_{TiAl}, <11-20>_H // <-101>_{TiAl} \quad (2)$$

où l'indice H est pour la phase de Hägg, comme illustrée sur la figure III.4. Notons que cette relation est conforme à celle de Blackburn [1] en raison de l'isotropie des plans de bases hexagonaux de la phase MAX.

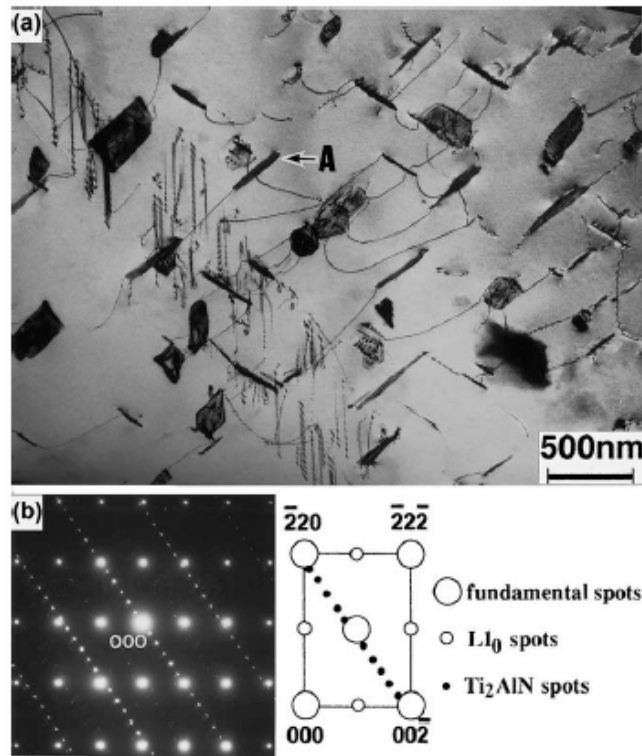


Figure III.4 : (a) image en fond clair des précipités lamellaires de Ti_2AlN . (b) cliché de diffraction correspondant.

I.c. Nitruration des alliages à base Ti-Al

Plusieurs études portant sur la nitruration des alliages de TiAl ont été réalisées au cours de ces dix dernières années [12-34]. L'amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à l'oxydation de ces alliages servent généralement de leitmotiv à ces études, même si la plupart d'entre-elles s'attachent surtout à caractériser la microstructure des alliages nitrurés. Plusieurs méthodes ont à ce jour été utilisées pour mener à bien ces nitrurations. La plus simple consiste en des traitements thermiques sous atmosphère d'azote[12-16] ou d'ammoniaque [17-26] à des températures variant typiquement entre 700°C et 1100°C avec des durées de nitruration très variables (de quelques heures à près de 150h). Dans tous les cas, des résultats assez similaires, quant aux phases formées, sont obtenus. Tous les auteurs observent en effet la formation des nitrures binaires TiN et ternaires Ti_2AlN , cette dernière phase étant généralement observée au contact de l'alliage TiAl (ou éventuellement d'alliages plus riches en Al) tandis que le TiN est plus proche de la surface nitrurée. La formation d' AlN , en plus faible quantité, est également possible. Dans ce dernier cas, la présence de cette phase est observée à la surface même de l'échantillon. La figure III.5 donne une représentation schématique de la microstructure des échantillons de TiAl ainsi nitrurés. La

quantité de nitrure formée augmente avec le temps et la température de nitruration mais les épaisseurs atteintes restent faibles (généralement de l'ordre du micromètre). Des résultats assez similaires sont obtenus lorsque la nitruration s'effectue par un procédé plasma à haute température [27-31]. De nouveau, après un traitement plasma de quelques heures à des températures variant entre 850°C et 1100°C, les phases TiN et Ti₂AlN sont caractérisées. On notera par contre que la présence d'AlN n'est jamais mentionnée. Dans toutes les études, les discussions sur les mécanismes de formation des nitrures restent relativement sommaires. Une formation initiale de TiN à la surface suivie de la formation de Ti₂AlN à l'interface TiN-TiAl est ainsi proposée. Insistons simplement sur le fait que plusieurs auteurs notent que la coexistence des trois phases TiAl, Ti₂AlN et TiN est prévue par le diagramme d'équilibre ternaire Ti-Al-N selon lequel Ti₂AlN est en équilibre avec TiAl et TiN. De plus, aucune relation cristallographique préférentielle n'est notée entre les différentes phases en présence.

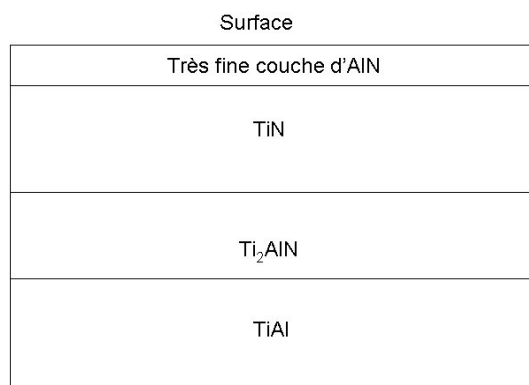


Figure III.5 : Représentation schématique de la microstructure des alliages de TiAl après nitruration à haute température. L'épaisseur totale de la zone nitrurée varie typiquement de 1 à 3 μm suivant les conditions de nitruration.

Quelle que soit la méthode de nitruration utilisée, les études tribologiques révèlent que la présence de ces nitrures contribue à une nette amélioration des propriétés tribologiques de l'alliage [17-18, 20, 23, 25, 30] ainsi qu'à augmenter considérablement sa dureté (phénomène sans aucun doute attribuable à la présence de TiN) [18-19, 25, 28]. Par contre, les études portant sur la résistance à l'oxydation des alliages nitrurés [14, 22, 25-26] ne montrent qu'une faible amélioration dans ce domaine. Un effet défavorable est même obtenu mais dans le cas où la nitruration s'effectue par l'implantation de fortes doses d'azote [32], auquel cas la couche de nitrure formée, essentiellement du Ti₂AlN, est discontinue.

Pour clore ce paragraphe consacré à la nitruration des alliages de TiAl, notons que des expériences de nitruration par traitement laser sous atmosphère d'azote ont également été réalisés [33-35]. De nouveau, les nitrures TiN et Ti₂AlN sont caractérisés dans les zones nitrurées.

II. Nitruration de γ -TiAl massif.

Les alliages utilisés pour cette étude nous ont été fournis par Gilles Hug (ONERA, Châtillon). Les échantillons Ti-Al ont été élaborés par la technique de fusion par arc sous atmosphère d'argon en partant de matériaux de haute pureté. La principale impureté est l'oxygène dont la concentration dans le titane est de l'ordre de 300-400 ppm (at.). Les lingots ainsi obtenus ont ensuite été recuits à 1300°C pendant 48h pour homogénéisation, trempés pour retenir les lacunes. Ensuite ils ont été recuits à 1000°C pendant 100h puis refroidis lentement. Ce second recuit permet la précipitation des impuretés (C, N et O) sous forme de particules nanométriques [37]. La nuance utilisée est Ti₄₈Al₅₂, composition correspondant au domaine monophasé γ . Certains de nos échantillons contiennent également 2% de chrome, élément d'addition ayant une influence bénéfique sur les propriétés mécaniques (augmentation de la limite élastique). Selon les échantillons, la taille de grain varie de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Nous n'avons pas noté d'influence de la taille des grains sur nos résultats. Aussi nous ne mentionnerons plus la taille des grains caractéristique de nos substrats. Pour terminer, nous avons également eu à notre disposition un échantillon élaboré dans les mêmes conditions mais de composition Ti₂Al et qui est donc biphasé γ - α_2 (majoritairement α_2 d'après le diagramme de phase).

Les expériences de nitruration ont été réalisées dans le bâti URANOS (Unité de Réaction Assistée pour la Nitruration et l'Oxydation des Surfaces). Une description de cet appareillage est donnée dans l'annexe I. Pour notre étude, un plasma généré à partir d'ammoniaque était amorcé dès le début de la montée en température et appliqué jusqu'à l'issue du traitement thermique. Ce dernier consiste en une montée jusqu'à 910°C avec une rampe de 60°C/mn suivie d'un maintien en température. Le choix de cette température est dicté par les récents travaux de l'équipe de L.Hultman (Chapitre IV ref. [13,14]) qui ont synthétisé Ti₂AlN à 830°C. De plus, dans la littérature, les nitrurations se font en général à plus de 1000°C. Le choix d'une température intermédiaire pour une première expérience nous a semblé judicieux. Nous avons choisi d'étudier le phénomène de nitruration pour des temps de 2h et 4h. Les échantillons ainsi obtenus ont tous été caractérisés par DRX et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Quelques caractérisations par MET ont également été tentées. Pour avoir des informations sur la composition chimique des échantillons ainsi nitrurés, des expériences de RBS (Rutherford Backscattering

Spectroscopy), de NRA (Nuclear Reaction Analysis) ont été réalisées au LARN (Namur, Belgique) dans le cadre d'une collaboration. Nous avons également réalisés quelques analyses par Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL) sur l'appareillage (HORIBA JOBIN-YVON, modèle GD-PROFILER) disponible au laboratoire.

II.a. Nitruration de substrats massifs de stœchiométrie TiAl.

II.a.1. Analyses par diffraction des rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X (mode $\theta/2\theta$) obtenus après des temps de nitruration de 2h et 4h sont présentés sur la figure III.6. On note la présence de tous les pics de γ -TiAl mais seulement la raie principale de α_2 -Ti₃Al ($20\bar{2}1$) pour $2\theta = 40,89^\circ$. On observe également très clairement la présence d'un grand nombre de pics de diffraction attribuables à la présence de Ti₂AlN, leur intensité croissant légèrement avec le temps de nitruration. L'autre fait notable est l'absence de raies caractéristiques de TiN. Ce dernier point apparaît comme relativement remarquable car dans la littérature consacrée à ce type d'expérience il y a systématiquement présence de TiN [38-40]. On ne remarque pas non plus une quelconque signature d'hydrures de titane (composants fragilisant les alliages à base titane), ce qui est généralement le cas des nitrurations à haute température des alliages à base titane (TA6V, ... dans le bâti URANOS), l'hydrogène exodiffusant de l'échantillon. Il faut remarquer que les intensités des raies de diffraction dues à γ -TiAl ne correspondent pas à celle d'un diagramme de poudres. En effet, étant donnée la géométrie utilisée (Bragg-Brentano) et la très grande taille des cristallites de TiAl (quelques dixièmes de mm), seuls quelques grains orientés au hasard sont en position de Bragg. Par contre, le fait d'observer toutes les raies de Ti₂AlN avec des intensités suivant de très près celles données dans la fiche JCPDS (18-70), atteste du caractère polycristallin de la phase MAX ainsi formée (diagramme de poudre).

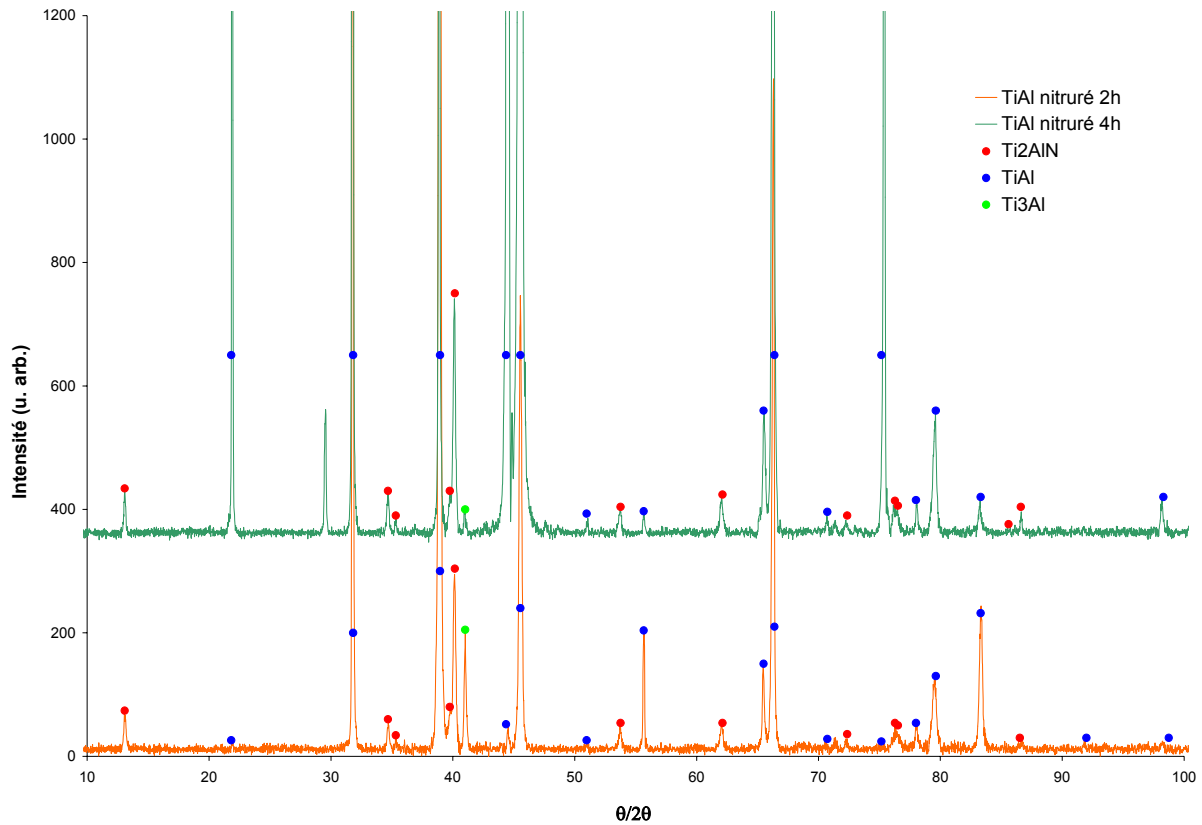


Figure III.6 : Spectres DRX des échantillons massifs de γ -TiAl nitrurés 2h et 4h à 910°C.

II.a.2. Observations par Microscopie Electronique à Balayage.

Quelques images représentatives de nos observations réalisées en mode électrons secondaires sur l'échantillon nitruré 4h sont présentées sur les figures III.7 a-d. Notons que des commentaires similaires auraient pu être faits sur les observations effectuées après une nitruration de 2h. La figure III.7.a est une image obtenue à faible grandissement afin de mettre en évidence la grande taille des grains de γ -TiAl. On observe également quelques lamelles de la phase α_2 . Pour des grandissements croissants (Figure III.7 b-d), on met en évidence la structure granulaire du revêtement obtenu par nitruration. Plus particulièrement, sur les figures III.7.c et d, on note la discontinuité du revêtement ainsi formé et la grande uniformité des grains formés dont la taille est proche de 0,5 μm .

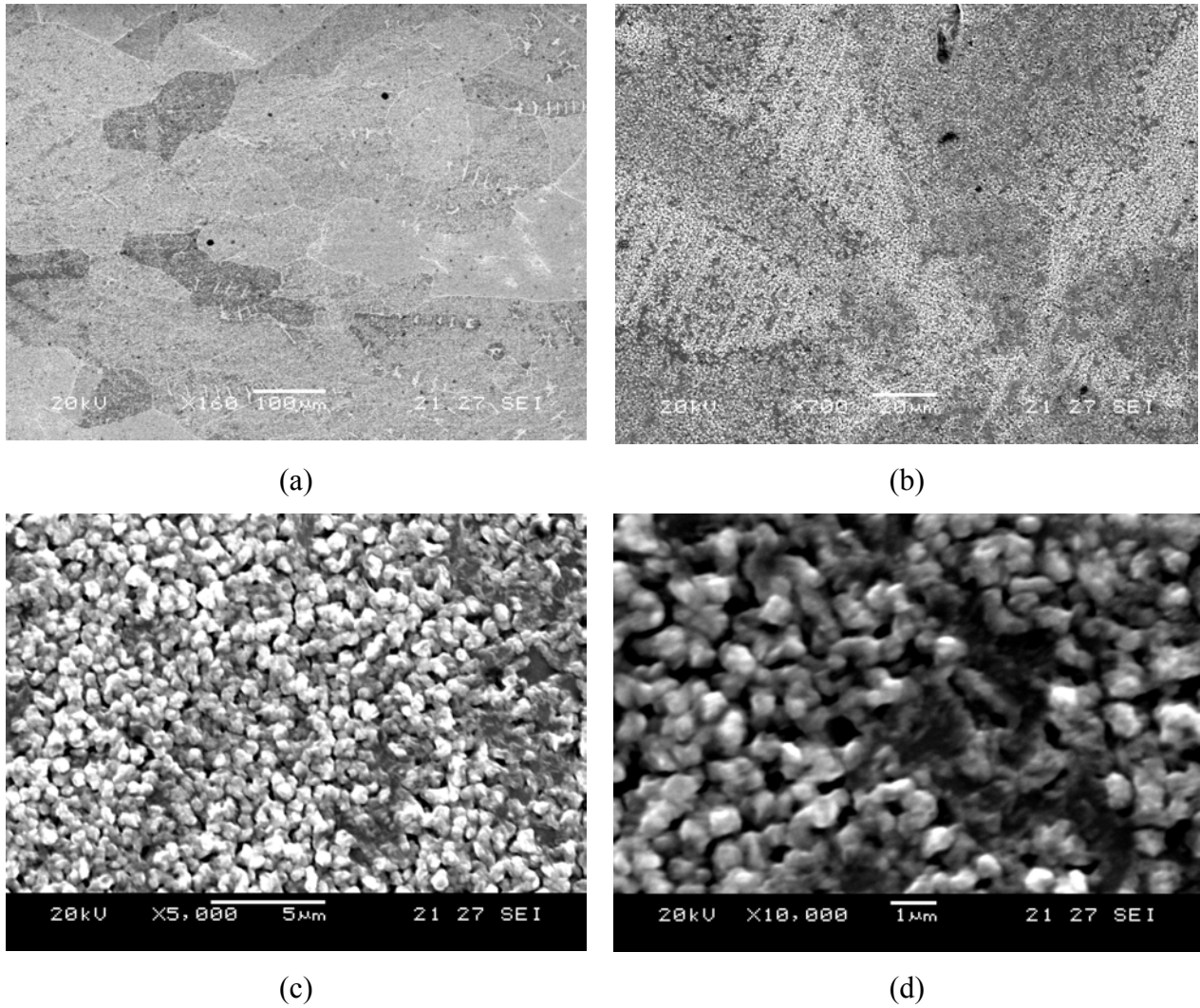
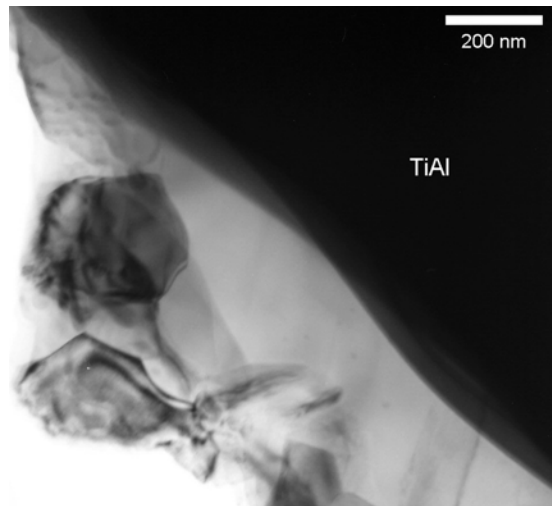


Figure III.7 : Images MEB de l'échantillon massif de TiAl nitruré 4 h pour divers grossissements.

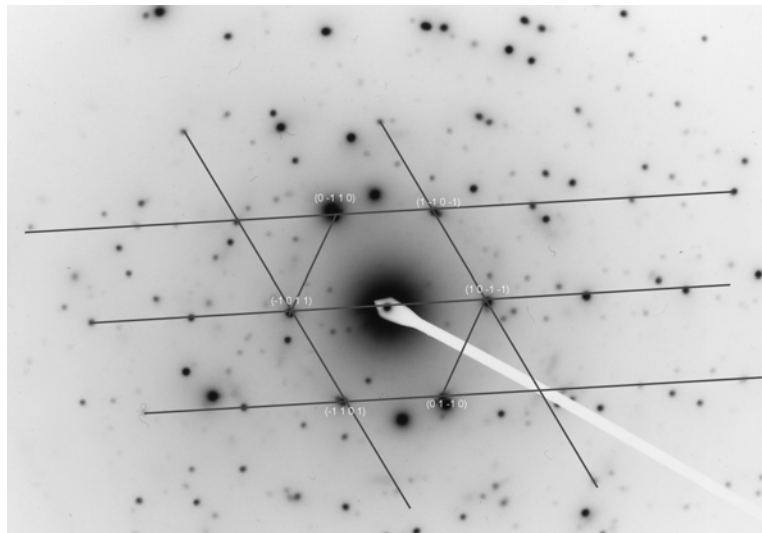
Nous avons également réalisé des analyses EDX, ainsi que des images en mode électrons rétrodiffusés, qui nous ont montré qu'il n'y avait pas d'hétérogénéités chimiques notables. La seule trace de pollution que nous avons détectée est celle du silicium (~1%) provenant du mode de fonctionnement du bâti URANOS, le plasma venant lécher les parois en silice de l'enceinte (mode surfatron).

II.a.3. Observations par Microscopie Electronique en Transmission.

Nous avons réalisé l'observation en coupe transverse d'un échantillon de γ -TiAl nitruré 4 h. La présence sur la surface de grains de Ti_2AlN est confirmée tant par l'observation des micrographies en fond claire que par l'étude des clichés de diffraction électronique tel que l'illustre la figure III.8.a-b.



(a)



(b)

Figure III.8 : Micrographie de MET en fond clair (a) et cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant (b).

Si les clichés de diffraction électronique sont des diagrammes de points, il est toutefois facile de s'apercevoir qu'ils sont relativement compliqués du fait que plusieurs grains diffractent simultanément et surtout de la présence d'un phénomène de diffraction multiple (superposition de ces grains). Nous avons néanmoins réussi à indexer certaines de ces taches tel que montré sur la figure III.8.b pour un grain de Ti_2AlN suivant l'axe de zone $(10\bar{1}1)$. Une observation réalisée en fond noir à partir de la tache $(0\bar{1}10)$ est montrée sur la figure III.9.

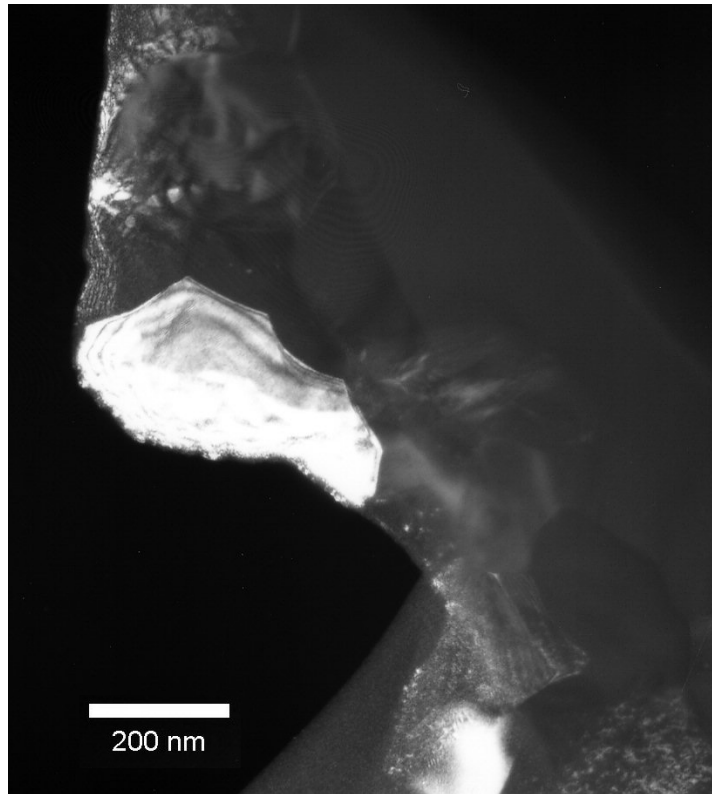


Figure III.9 : Micrographie de MET en fond noir réalisée à partir de la tache ($0\bar{1}10$) de Ti_2AlN .

La différence des tailles des grains observés en MEB et MET s'interprète de la manière suivante. Les grains observables sur la surface en MEB (taille proche de 500 nm) sont en fait polycristallins et composés de quelques grains monocristallins dont la taille est de l'ordre de 200 nm. Nous ne pouvons par contre faire aucun commentaire sur $\gamma\text{-TiAl}$, l'échantillon devenant rapidement trop épais.

II.a.4. Caractérisation par Spectroscopie de Décharge Luminescente.

Nous avons déterminé les profils en profondeur des concentrations des espèces chimiques à l'aide de la technique SDL. Pour calibrer les concentrations, nous avons utilisé un échantillon de Ti_2AlN massif élaboré par HIP par le professeur M. W. Barsoum [41] ainsi que du $\gamma\text{-TiAl}$ de référence. La figure III.10 montre les profils obtenus sur les 500 premiers nanomètres pour ces deux composés massifs de référence ainsi que pour l'échantillon nitruré 4 h à 910°C.

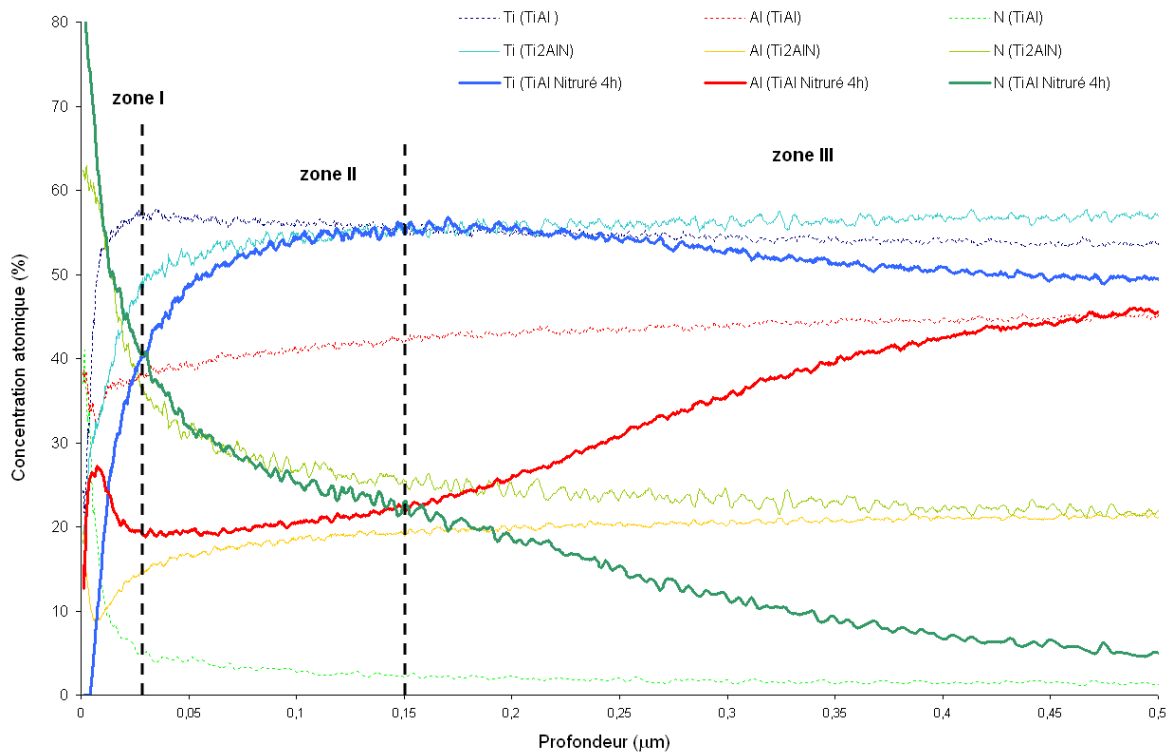


Figure III.10 : Spectres SDL de γ -TiAl, Ti_2AlN et de γ -TiAl nitruré 4h à 910°C jusqu'à une profondeur de 500 nm.

Nous pouvons distinguer sur ces spectres 3 zones. Dans la première, qui correspond à la proche surface, on peut noter un signal d'azote très important qui provient principalement de la contribution du vide (vide primaire). On peut d'ailleurs estimer l'importance de cette « pollution » d'azote du vide résiduel à partir du signal mesuré pour cet élément pour le γ -TiAl massif (qui n'en contient pas) : elle est de l'ordre de 3 à 4 % pour des profondeurs supérieures à 150 nm. Il faut d'ailleurs signaler ici que l'on a également dans cette zone un signal d'oxygène important (non montrée ici) ayant la même origine. Par contre, ce qui semble plus significatif, c'est l'enrichissement de la surface en aluminium et un appauvrissement en titane pour l'échantillon nitruré. Dans la zone II, il existe une très bonne corrélation, et ce pour les trois éléments Ti, Al et N, des spectres relatifs à Ti_2AlN massifs et γ -TiAl nitrurés 4 h. On peut donc affirmer que la composition chimique de l'échantillon nitruré 4 heures est bien celle correspondant à la phase MAX et ce pour une profondeur comprise entre 30 et 150 nm. Cette dernière épaisseur est compatible avec les dimensions observées en MET (cf. Figure III 8 et 9). Il y a donc appauvrissement, par rapport à γ -TiAl, en aluminium lors de la nitruration, cet élément ayant diffusé vers la proche surface (Zone I) mais surtout vers les plus grandes profondeurs comme le montre la figure III.11.

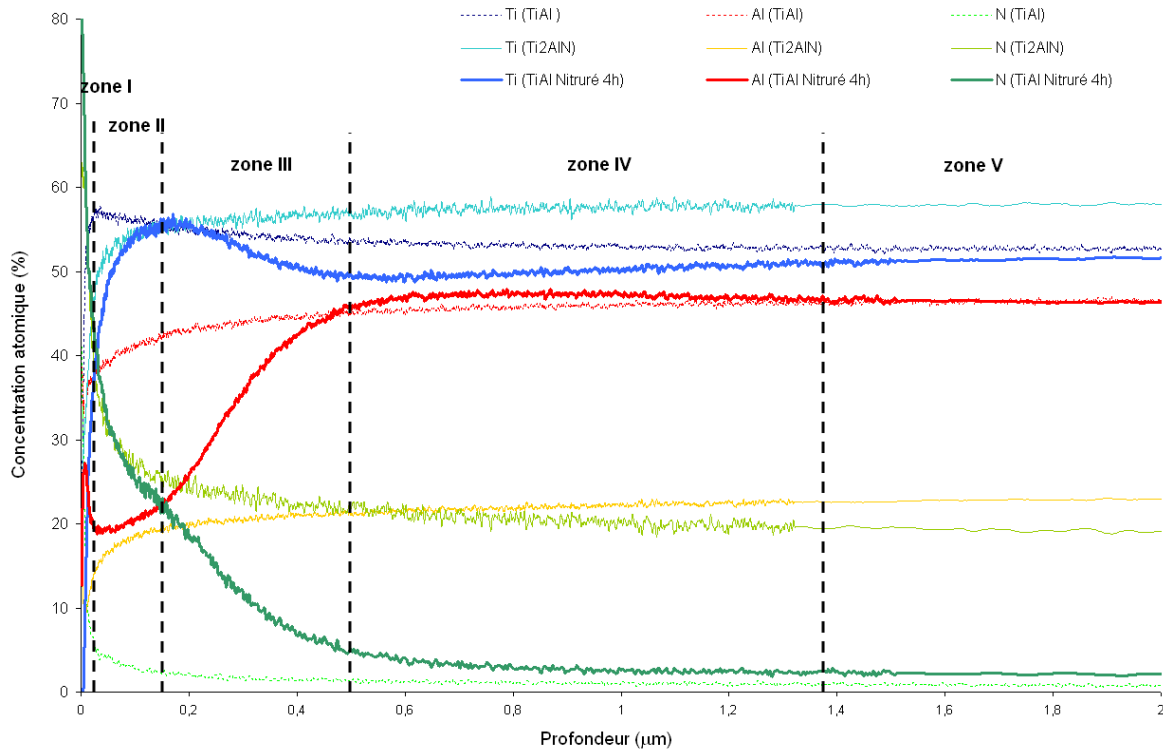


Figure III.11 : Spectres SDL de γ -TiAl, Ti_2AlN et de γ -TiAl nitruré 4h à 910°C jusqu'à une profondeur de 2 μm .

La zone III est quant à elle caractéristique d'une région de transition où il y a de façon concomitante enrichissement en aluminium et diminution des concentrations en Ti et N. On est donc en droit de penser que l'on a dans cette zone coexistence de quelques précipités de Ti_2AlN et de lamelles de α_2 - Ti_3Al (où la concentration en azote peut être relativement élevée) au sein d'une matrice γ -TiAl. Nos observations MET ne peuvent malheureusement pas corroborer ces hypothèses du fait qu'il semble très difficile d'amincir à la même vitesse la zone nitrurée (Ti_2AlN) et la matrice (TiAl).

Dans la zone IV, il y a enrichissement en aluminium et appauvrissement en titane par rapport à la matrice. Il est donc raisonnable de penser que l'on a des anti-sites (Al sur site Ti) dans cette région du fait qu'il a fallu appauvrir la zone II en aluminium pour former la phase MAX et qu'il y a donc eu diffusion de cet élément vers la proche surface et dans le volume, jusqu'à une profondeur proche de 1,4 μm (zone IV). Au-delà de cette valeur, on retrouve la composition de la matrice ($\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ une fois soustrait la contribution de l'azote résiduel).

Ces expériences montrent qu'il est donc possible de former un revêtement de Ti_2AlN , exempt de TiN , sur γ -TiAl massif. Cependant ce revêtement est granulaire et les discontinuités empêchent d'envisager son usage en tant que barrière de protection. Nous

avons attribué ce caractère granulaire à la grande taille des grains de TiAl dans lequel l'azote est très peu soluble. Le mécanisme de réaction est donc une réaction de surface (la diffusion de l'azote ne s'effectue pas dans le volume des grains). C'est pourquoi, pour tenter d'élaborer un revêtement plus homogène, avons-nous déposé avant nitruration une couche mince de TiAl possédant une taille de grains nanométrique.

II.b. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur TiAl massif

Des couches minces de TiAl de 100 et 200 nm d'épaisseur ont été déposées sur des substrats massifs de γ -TiAl à la température ambiante, pour s'assurer d'une faible croissance des grains, dans le bâti de dépôt NORDIKO. Ces couches minces ont ensuite été, comme précédemment, nitrurées dans le bâti de nitruration URANOS pendant des durées de 2h et 4h à 910°C. De nouveau, les revêtements ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX, MEB et SDL. Malheureusement, la préparation pour les observations en coupe transverse de ces échantillons dans le MET s'est révélée très délicate et aucune plage mince caractéristique des zones nitrurées n'a pu être observée.

II.b.1. Analyses par diffraction des rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons ainsi préparés sont présentés sur la figure III.12. A titre de comparaison, nous avons également reporté le spectre DRX obtenu après 2h de nitruration d'un substrat massif.

Dans tous les cas, nous observons la formation de la phase MAX Ti_2AlN . On remarque la forte intensité des pics correspondants aux réflexions sur les plans (0002) et (0006) comparativement à ce qui a été obtenu sur les échantillons non revêtus. Il y a donc une tendance à la texture, les plans de base de la phase MAX s'orientant majoritairement parallèlement à la surface. Pour le revêtement le plus épais (200 nm), notons l'apparition d'une très faible quantité de TiN. Ces observations confirment donc que la formation de la phase MAX par nitruration à haute température est d'autant plus facile que la taille des grains est faible.

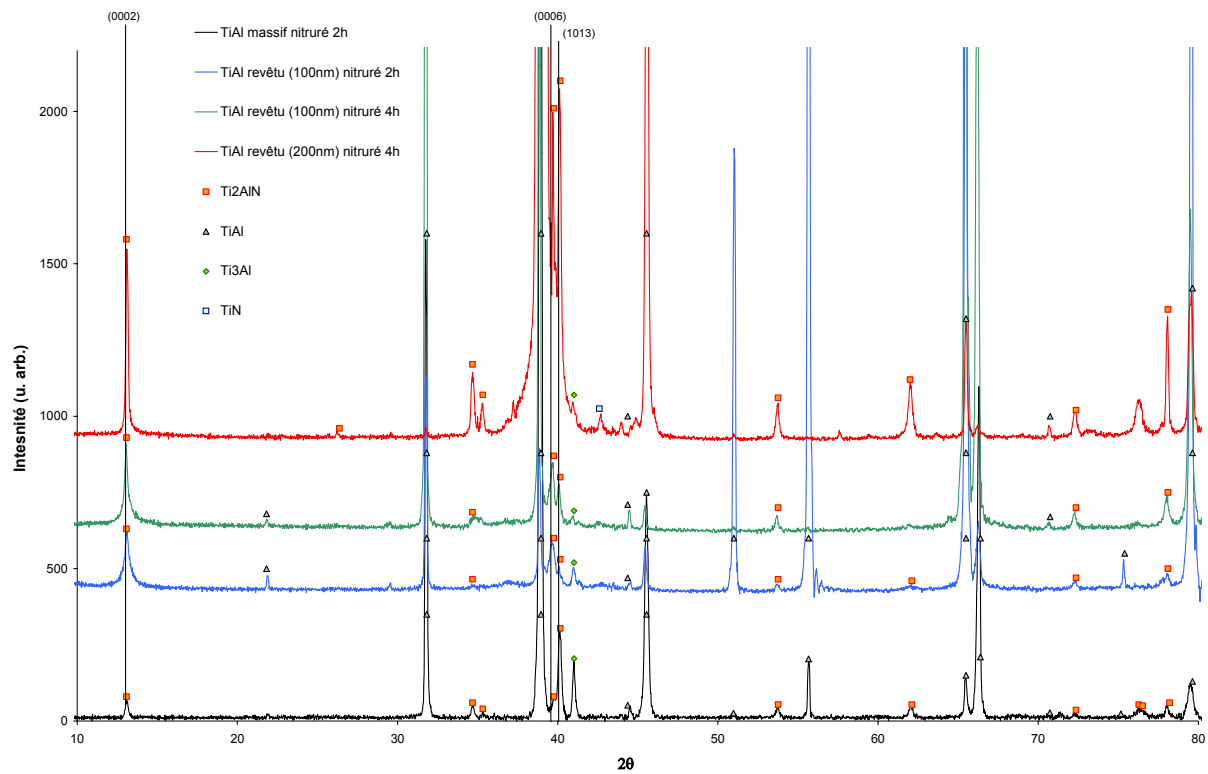


Figure III.12 : Spectres de diffraction X des échantillons revêtus après nitruration.

II.b.2. Observations par Microscopie Electronique à Balayage.

La topologie de surface des échantillons est très semblable à celle observée pour les échantillons non revêtus comme l'atteste la figure III.13. La rugosité de surface semble néanmoins plus faible et le revêtement obtenu semble un peu plus continu.

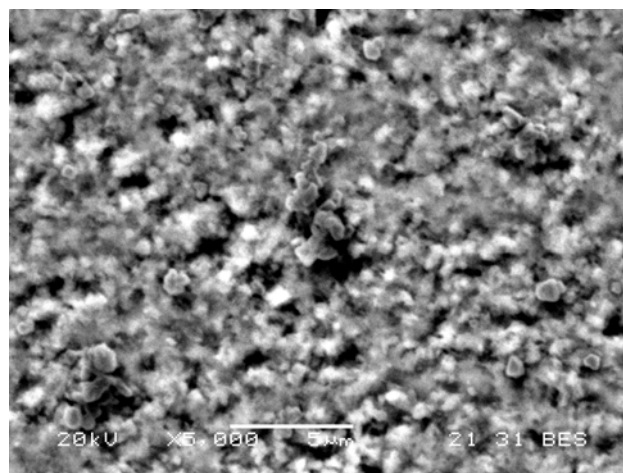


Figure III.13 : Image MEB typique de la surface des échantillons revêtus nitrurés.

II.b.3. Caractérisation par Spectroscopie de Décharge Luminescente.

Sur la figure III.14 sont représentés les signaux SDL obtenus sur l'échantillon revêtu d'une couche de 100 nm de TiAl après 4h de nitruration. De nouveau, ces signaux sont comparés à ceux de γ -TiAl et Ti_2AlN massifs.

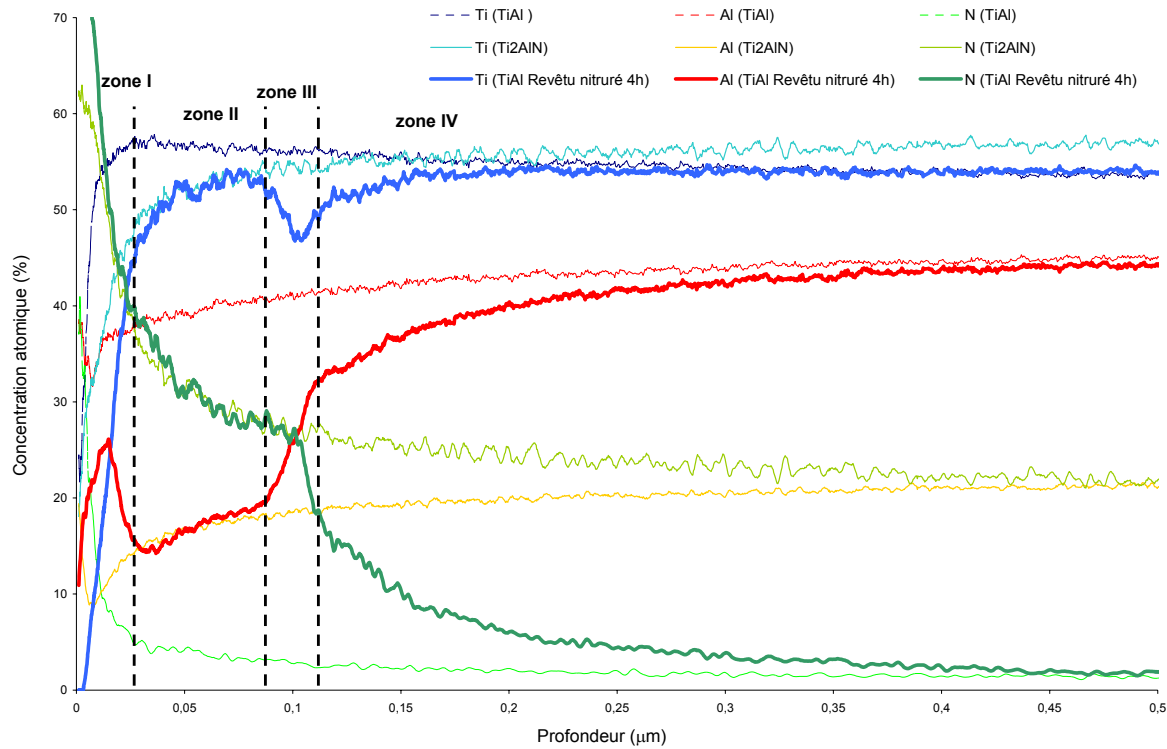


Figure III. 14 : Spectres SDL de γ -TiAl, Ti_2AlN et de γ -TiAl revêtu d'une couche de 100 nm et nitruré 4h à 910°C.

Tout comme pour les échantillons massifs, notons que la proche surface est enrichie en aluminium et appauvrie en titane (zone I). Ensuite, pour des profondeurs comprises entre 30 et 80 nm (zone II), la composition de l'échantillon revêtu est analogue à celle de Ti_2AlN massif : nous sommes donc alors en présence de la phase MAX. Par contre, au-delà les signaux sont très différents de ceux observés dans l'échantillon massif nitruré. En effet, on observe une diminution brutale de la concentration en Ti et N et, en corollaire, une augmentation rapide de celle en aluminium. En fait, ceci est à corréler avec le signal de l'élément oxygène, ainsi que le montre la figure III.15.

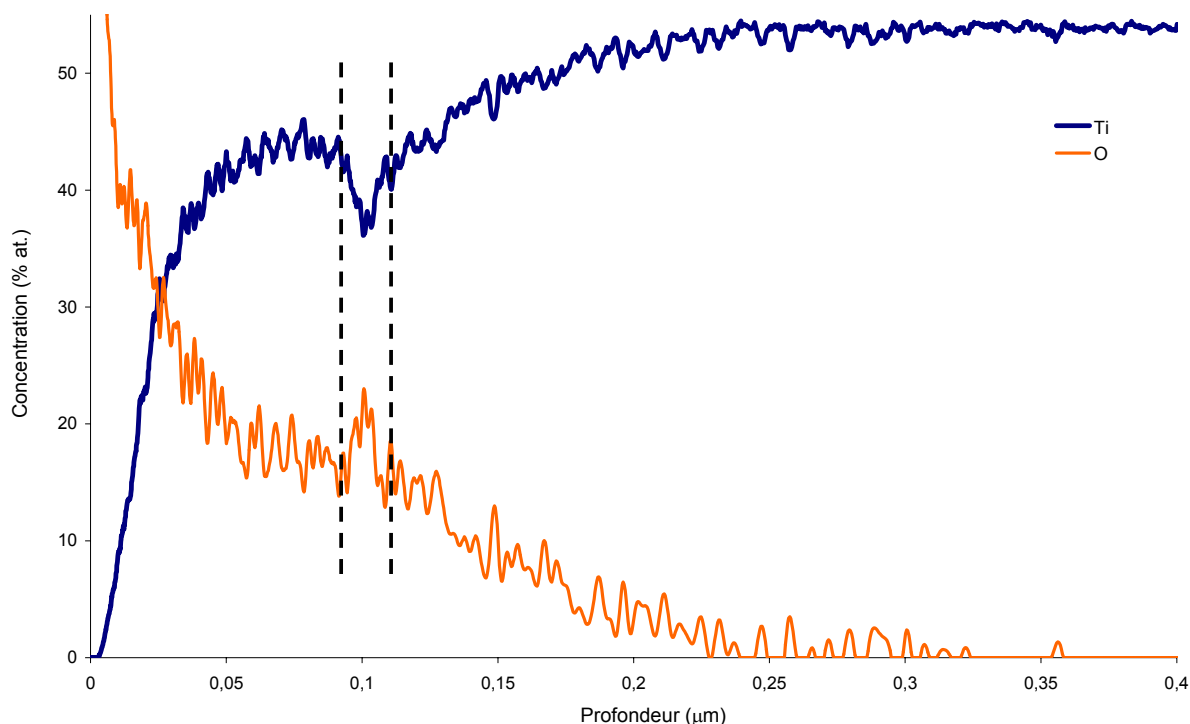


Figure III. 15 : Spectres SDL du titane et de l'oxygène pour l'échantillon de γ -TiAl revêtu d'une couche de 100 nm et nitruré 4h à 910°C.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de l'oxygène est attribuable, non pas à la présence de cet élément dans le matériau lui-même (on observe ainsi un signal décroissant analogue pour le γ -TiAl massif) mais aux molécules du vide résiduel. Par contre, ce qui est remarquable, c'est l'augmentation de la contribution de cet élément là où la concentration en titane chute brusquement, pour une profondeur proche de 100 nm, ce qui correspond à l'interface film-substrat. Ceci nous permet d'affirmer qu'il existe entre le film déposé et le substrat massif une couche d'oxyde. La présence de cet oxyde peut être attribuée à une mauvaise préparation du substrat de TiAl. En effet, nous avons malheureusement omis de décaper la surface du substrat avant le dépôt du film. Cette couche d'oxyde dont l'épaisseur est proche de 8 nm (largeur à mi-hauteur du pic d'oxygène) constitue une excellente barrière de diffusion pour les espèces chimiques, et notamment l'azote. Aussi, obtient-on dans la zone III des concentrations qui correspondent très rapidement à celle du substrat de TiAl massif. Notons également que cette couche d'oxyde interfaciale est probablement à l'origine des difficultés rencontrées pour amincir nos échantillons pour la microscopie électronique en transmission : nous n'avons jamais pu observer le revêtement, ce dernier étant trop peu adhérent et se décollant systématiquement lors de l'amincissement.

La nitruration, tant des massifs que des couches minces de TiAl, s'est donc avérée une méthode permettant de réaliser la formation de la phase MAX. Nous avons donc voulu savoir s'il était possible d'obtenir le même résultat à partir de films minces d'aluminures de titane déposés sur substrats autres que γ -TiAl tel que le silicium.

II.c. Nitruration de couches de TiAl et de Ti₂Al déposées sur silicium.

Le dépôt des couches minces d'aluminures de titane sur silicium (100) a été réalisé par pulvérisation magnétron à l'aide du bâti PUMA qui est décrit plus en détails dans le chapitre suivant et dans l'annexe I. La réalisation de dépôts métalliques par pulvérisation magnétron étant relativement standard, nous ne les détaillerons pas ici. Notons simplement qu'ils ont été réalisés à température ambiante à partir de deux cibles de titane et d'aluminium, l'épaisseur étant de l'ordre de 200 nm. L'ajustement des puissances sur chaque magnétron permettant d'obtenir la stœchiométrie souhaitée. Cette dernière a été déterminée par EDX dans le MEB. Les dépôts ainsi réalisés ont ensuite été nitrurés 2 heures à 910°C dans le bâti URANOS.

II.c.1. Nitruration de couches minces de TiAl déposées sur silicium.

Le spectre de DRX typique de cette composition avant nitruration est présenté sur la figure III. 16. Le film est biphasé γ - α_2 , la phase γ étant majoritaire et fortement texturée (111). On note également sur ce spectre la grande largeur des raies de diffraction, signature de la taille nanométrique des domaines cohérents de diffraction (i.e. des grains).

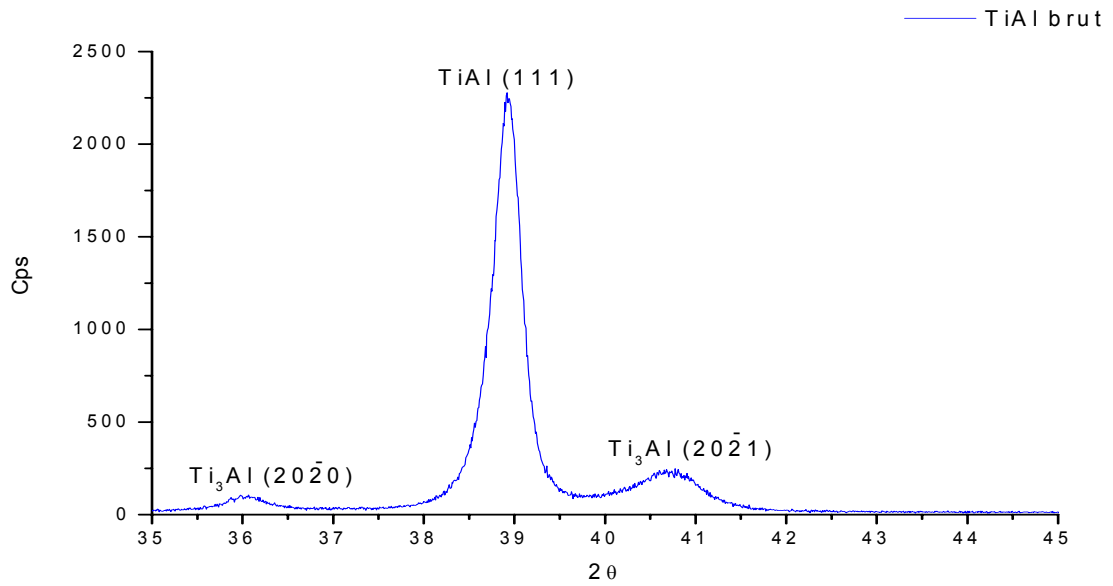


Figure III.16 : Spectre DRX d'une couche mince de 100 nm de TiAl déposée sur silicium (100) avant nitruration.

Après nitruration à 900°C pendant 2 heures, nous obtenons le spectre de DRX présenté sur la figure III.17.

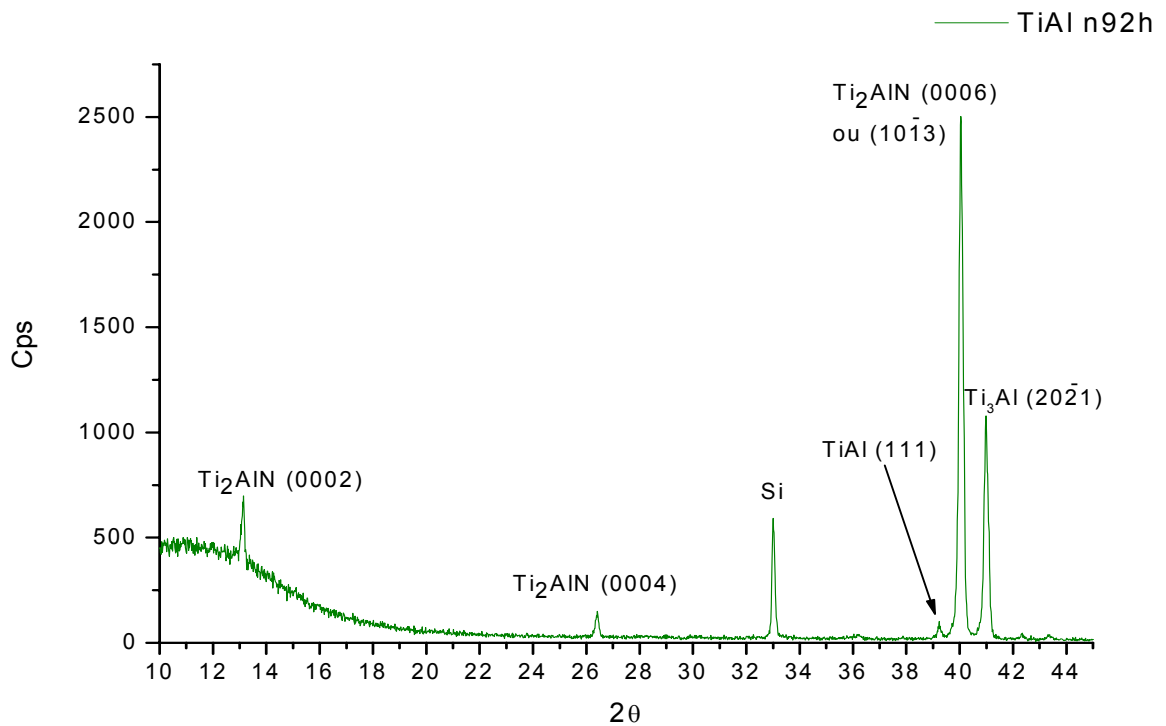


Figure III.17 : Spectre DRX après nitruration de la couche de TiAl pendant 2 heures à 900°C.

On observe tout d'abord une diminution significative de l'intensité de la raie (111) de γ -TiAl ($2\theta = 39^\circ$). On note la présence d'une raie de diffraction pour $2\theta = 13,15^\circ$ caractéristique des plans (0002) de Ti_2AlN . Le pic de diffraction le plus intense pour $2\theta = 40^\circ$ correspond également au Ti_2AlN , en l'occurrence aux plans $(10\bar{1}3)$ (Il peut également y avoir une contribution faible des plans (0006)). On remarque également un renforcement des raies de diffractions correspondant à la phase α_2 - Ti_3Al . D'après ces résultats, on voit que la nitruration à haute température du film biphasé γ/α_2 conduit à la formation de la phase MAX au détriment de la phase γ mais également à une augmentation de la quantité de la phase α_2 dont la taille moyenne des grains augmente (car les pics de diffraction s'affinent). Par contre nous n'observons jamais la formation de phase riche en aluminium (AlN , Al_3Ti). Tout ceci implique qu'il y a eu exo-diffusion de l'aluminium dans la phase gazeuse ou dans le substrat de silicium. Notons qu'ici encore, nous n'observons pas la formation de la phase TiN .

Suite à ces résultats, il nous a semblé intéressant, en tirant parti des faibles tailles de grains des couches minces déposées par pulvérisation, magnétron à température ambiante, de voir s'il n'était pas possible de synthétiser la phase MAX à partir de films possédant la stoechiométrie $2Ti : Al$, c'est-à-dire sans qu'il y ait nécessité d'appauvrir le film en aluminium lors de la nitruration.

II.c.2. Nitruration de couches minces de Ti_2Al déposées sur silicium.

Dans ce cas, nous avons déposé à température ambiante une couche mince de composition $2Ti-Al$ (notée par la suite Ti_2Al), d'épaisseur 200nm, sur substrat de silicium. Comme précédemment, cette dernière a ensuite été nitrurée à $900^\circ C$ durant 2 heures.

Avant recuit, le spectre de DRX correspondant (Figure III.18) prouve que, comme pour la composition $TiAl$, la couche mince est biphasée $\gamma-\alpha_2$. Par contre, après nitruration, le résultat obtenu est très différent. En effet, comme le montre la figure III.19, on note surtout la présence majoritaire de la phase Ti_3Al . Une très faible quantité de Ti_2AlN s'est formée puisque seul le pic de diffraction le plus intense $(10\bar{1}3)$ est visible. Notons également la présence en quantité à peu près équivalente de la phase cubique TiN . Le processus de nitruration, pour cette stoechiométrie, conduit donc essentiellement à la croissance de la phase α_2 et à la transformation de la phase γ en nitrure et en α_2 .

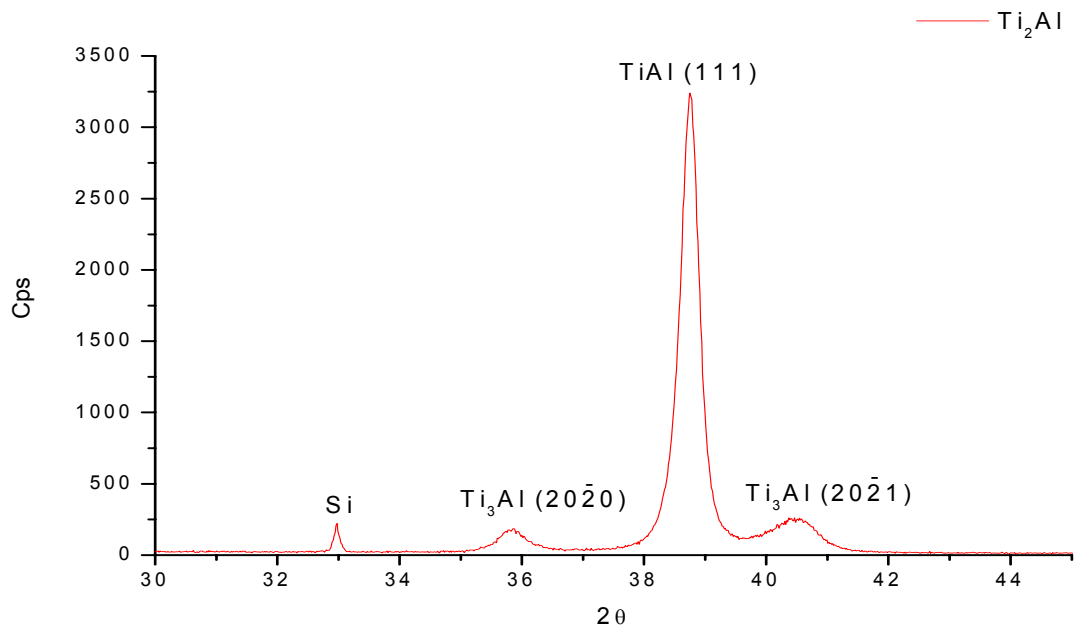


Figure III.18 : Spectre DRX du film de Ti_2Al déposé sur silicium avant nitruration.

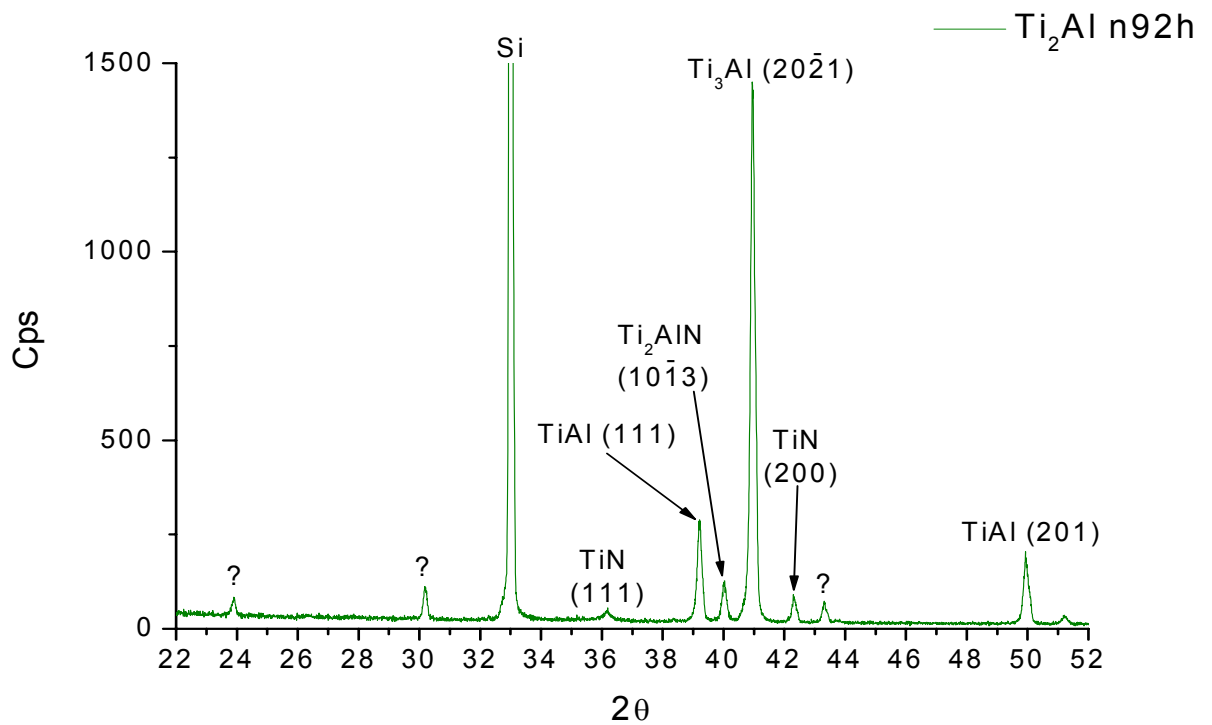


Figure III.19 : Spectre DRX du film de Ti_2Al déposé sur silicium après 2h de nitruration à 900°C .

Cette expérience semble donc prouver que la présence de la phase α_2 inhibe la formation de la phase MAX lors de nitrurations plasma à haute température. Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé la même expérience mais cette fois ci sur un substrat massif de Ti_2Al dont la provenance est la même que celle des substrats massifs de TiAl utilisés précédemment (ONERA, Châtillon). Les spectres de DRX avant et après traitement de nitruration sont présentés ci-dessous sur la figure III.20.

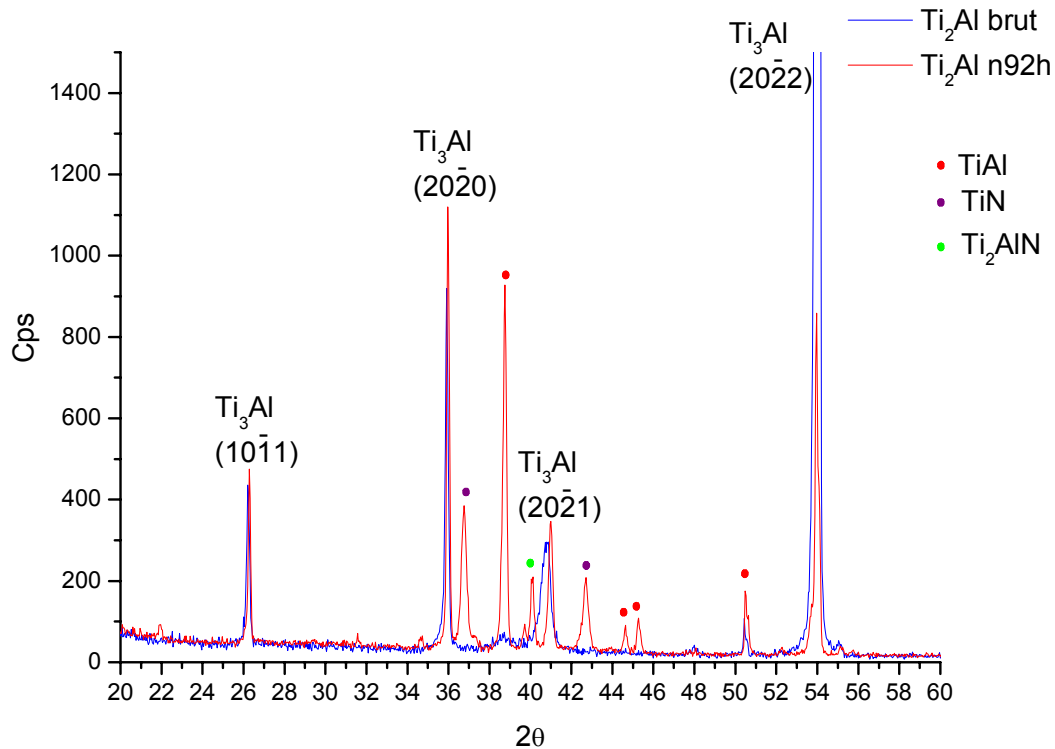


Figure III.20 : Spectres DRX avant et après traitement de nitruration d'un échantillon de Ti_2Al massif.

Globalement, les commentaires que nous pouvons effectuer pour cet échantillon massif sont identiques à ceux présentés pour les couches minces déposées sur silicium : α_2 majoritaire, faibles quantités de Ti_2AlN et de TiN . Remarquons qu'il est difficile de discuter de l'intensité relative des pics de diffraction relatifs aux phases γ et α_2 étant donnée la très grande taille des grains (i.e. nous sommes très loin d'un diagramme de poudre).

Pour ce dernier échantillon, nous avons obtenu les profils de concentrations à l'aide d'expériences de RBS et de NRA (cf. Figure III.21).

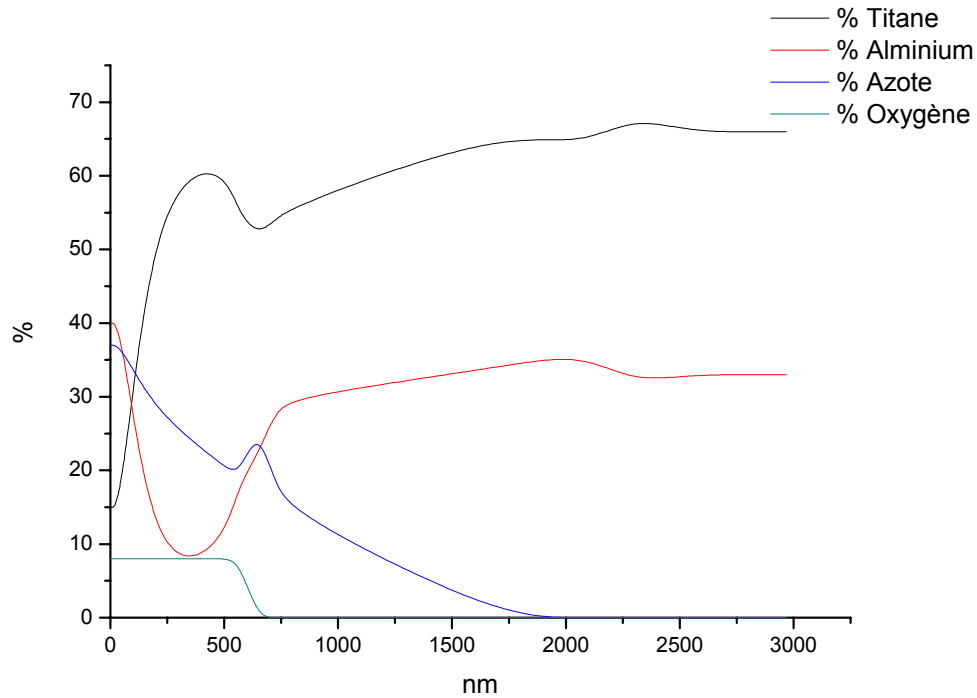


Figure III.21 : Profil des concentrations de l'échantillon de Ti_2Al massif nitruré 2h.

Globalement, les profils sont similaires à ceux observés par SDL sur les échantillons de TiAl massifs après nitruration : diffusion de l'aluminium vers la surface et dans le volume, profil d'azote caractéristique d'un profil de diffusion. La formation de Ti_2AlN et TiN s'effectue au détriment de TiAl et ceci dans les 700-800 premiers nanomètres. Sur la base de ces profils, nous pouvons proposer une interprétation simple : sur la surface nous avons une très fine couche de composition $\text{Al} : \text{N}$ (non détectée au rayons X) suivie entre 150 nm et 600-700 nm par une couche mixte de TiN et Ti_3Al (approximativement en proportion égale) puis une couche de Ti_2AlN et enfin la matrice, biphasée α_2 - γ , où l'azote est en insertion dans la phase α_2 .

III. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à former Ti_2AlN par nitruration d'alliages TiAl ou Ti_2Al , sous formes massives ou de couches minces de mêmes compositions déposées sur silicium et TiAl. Les conclusions essentielles de cette étude sont les suivantes :

- la formation de la phase MAX, sous forme de grains micrométriques, est beaucoup plus facile pour la composition équiatomique que pour Ti_2Al et ceci que ce soit sur les échantillons massifs ou sur les couches minces,
- cette formation est favorisée dans le cas des couches minces du fait que la taille de grain dans ces dernières est beaucoup plus faible que dans les matériaux massifs (i.e. la diffusion de l'azote le long des court-circuits de diffusion que constituent les joints de grains est aisée),
- l'absence de TiN lors de la nitruration de TiAl.

Avant de rentrer plus en avant dans l'interprétation de ces observations, il est important de noter que nos expériences de nitruration sont effectuées, contrairement à celles décrites dans la bibliographie, dans des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique. En effet, les espèces ionisées dans nos conditions de plasma sont très peu énergétiques (des fractions d'eV).

La formation difficile de la phase MAX à partir d'une composition 2Ti : Al s'explique relativement simplement. En effet, d'après le diagramme de phase (cf. Figure III.2), le matériau, qu'il soit sous forme massive ou de film, contient essentiellement la phase α_2 . A 900°C , l'aluminium contenu dans la phase γ peut soit s'évaporer (côté surface) soit enrichir la phase α_2 (dont le domaine de composition est étendu). Lorsqu'un atome d'azote diffuse dans le matériau, s'il rencontre la phase α_2 il peut y rester en insertion (sa solubilité y étant importante) et s'il rencontre la phase γ appauvrie en aluminium, suivant les fluctuations de concentrations, il peut soit former le nitrure binaire soit le nitrure ternaire (phase MAX). Dans ce schéma on aurait pu s'attendre à observer la formation de la phase pérovskite Ti_3AlN comme cela est reporté dans d'autres travaux. Cependant, cette transformation hexagonale-cubique nécessite de nombreux réarrangements atomiques et n'est généralement observée que pour des temps de maintien en température beaucoup plus élevés (plusieurs dizaines d'heures) que ceux utilisés dans le cadre de notre étude (de 2 et 4h).

Par contre, l'explication de la formation de grains de taille micrométrique de phase MAX par nitruration du matériau équiatomique nous semble beaucoup moins évidente. Cela nécessiterait tout d'abord de déterminer quel est le chemin suivi lors de la transformation à 900°C dans le diagramme ternaire Ti-Al-N. Il est néanmoins possible de proposer que l'étape de germination repose sur la précipitation de l'azote dans la phase γ qui conduit à la formation de plaquettes de phases MAX. Ce phénomène est bien connu dans la métallurgie de la phase TiAl. On peut donc penser que les premiers germes se forment près de la surface et qu'ils vont ensuite grossir par apport progressif d'azote. Ce qui est beaucoup plus difficile à expliquer, c'est ce mode de croissance qui conduit au final à la formation d'une couche discontinue de grains micrométriques de Ti_2AlN . Quel que soit ce mécanisme, il nécessite de nombreux réarrangements atomiques puisque l'on a effectué une transformation structurale (Cubique-hexagonale) où l'on peut penser que non seulement les joints de grains mais également la mobilité accélérée des dislocations jouent un rôle essentielle. Pour mieux comprendre ces mécanismes de transformation structurale, des expériences identiques mériteraient d'être réalisées sur des monocristaux de γ -TiAl.

Enfin, l'absence de TiN lors de nos expériences pour la composition Ti : Al s'explique simplement. Dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, la phase Ti_2AlN est plus stable que celle du binaire TiN [12]. Si cette absence constitue par ailleurs un avantage pour d'éventuelles applications technologiques (barrière thermique, résistance à l'oxydation, usure), la structure granulaire discontinue de nos revêtements exclut d'envisager leur utilisation dans un tel but.

Bibliographie

- [1] Blackburn M. J., « The Science, Technology and Applications of Titanium », Ed. Jaffee R.I. et Promiser N. E. , Pergamon Press, Oxford (1970) 633.
- [2] A. Loiseau, Thèse d'état de l'Université P. et M. Curie, 1985.
- [3] G. Hug, Thèse de l'Université de Paris Sud, 1988.
- [4] F. Perdrix, M.F. Trichet, J.L. Bonnentien, M. Cornet, et J. Bigot, Influence of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of Ti-48Al alloy, *Intermetallics* **9** (2001) 147-155.
- [5] F. Perdrix, M.F. Trichet, J.L. Bonnentien, M. Cornet, et J. Bigot, Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti-48Al alloys with special reference to carbon, *Intermetallics* **9** (2001) 807-815.
- [6] J.M. Rakowski, F.S. Petit, G.H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann, et M. Ruhle , The effect of nitrogen on the oxidation of the γ -TiAl,, *Scripta Metallurgica et Materialia* **33**, 6 (1995) 997-1003.
- [7] P. Schaaf, W.J. Quadakkers, N. Zheng, E. Wallura, et A. Gil, Beneficial and detrimental effects of Nitrogen on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallics, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* **48**(1997) 28-34.
- [8] M. Yoshihara, et S. Taniguchi, Effect of ion-implantation on high-temperature oxidation behaviour of TiAl, *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, **54**, 9 (2005) 440-44.
- [9] J. H. Yun, D. M. Wee, M. H. Oh, H. Inui, et M. Yamaguchi, Nitrogen-doped TiAl alloys Part I Microstructure control, *Journal Of Materials Science* **35** (2000) 4527-4532.
- [10] C.Y. Nam, M.H. Oh, K.S. Kumar, et D.M. Wee, Effect of nitrogen on the mean lamellar thickness of fully lamellar TiAl alloys, *Scripta Materiala* **46** (2002) 441-446.

- [11] W.H. Tiana et N. Nemoto, Precipitation Behavior of nitrides in L10-ordered TiAl, *Intermetallics* **13** (2005) 1030-1037.
- [12] Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53at% Al I: Nitriding parameters and microstructure characterization, C.L. Chu, S. K. Wu, *Surface and coatings Technology* **78** (1996) 211-218.
- [13] Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53at% Al II: Corrosion Properties, C.L. Chu, S. K. Wu, *Surface and coatings Technology* **78** (1996) 211-218.
- [14] Improvement of oxidation behaviour of a Ti-48Al-2Cr alloy by a nitridation treatment, P. Pérez, et P. Adeva, *Oxidation of Metals*, **56** (2001) 271-284
- [15] Effects of impurity oxygen and Si addition on high-temperature nitridation of Ti-Al alloys, T. Watanabe, T. Yoshioka, T. Narita, *Zairyo to Kankyo/Corrosion Engineering* **47** (1998) 333-340.
- [16] Surface modification of TiAl based intermetallics by pressure nitriding, J.C. Bryar, M.H. Jacobs, et M.A. Ashworth, *Surface Engineering*, **16**, 2 (2000) 107-115.
- [17] Effect of high temperature gas nitridation of TiAl on wear resistance, S. Thongtem, T. Thongtem, M.J. McNallan, L. D. Yu, *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science* **6** (1998) 185-191.
- [18] High temperature nitridation of the intermetallic compound TiAl at 1000-1200K, S. Thongtem, T. Thongtem, M.J. McNallan, *Surface and Interface analysis* **28** (1999) 61-64.
- [19] Surface modification of the γ -TiAl Alloys by the nitridation, K. Sopunna, T. Thongtem, A. McNallan, S. Thongtem, *Surface Science* **566-568** (2004) 810-815.
- [20] Effect of nitridation and carburization of γ -TiAl on wear resistance, C. Boonruang, T. Thongtem, A. McNallan, S. Thongtem, *Materials Letters* **58** (2004) 3175-3181.

- [21] Nitridation of γ -TiAl alloys by direct metal-gas reaction at 1000-1300 K, S. Thongtem, C. Boonruang, T. Thongtem, M.J. McNallan, Surface and Interface analysis **37** (2005) 765-769.
- [22] Effect of nitridation on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallic alloys, B. Zhao, J. Wu, J. Sun, B. Tu, F. Wang, Intermetallics **9** (2001) 697-703.
- [23] High temperature gas nitridation and wear resistance of TiAl based alloys, B. Zhao, J. Sun, J. Wu, F. Wang, Materials Research Society Symposium – Proceedings **646** (2001).
- [24] Gas nitriding behaviour of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere, B. Zhao, J. Sun, J.S. Wu, Z. X. Yuan, Scripta Materiala **46** (2002) 581-586.
- [25] Microstructure, wear and high temperature oxidation resistance of nitrided TiAl based alloys, J. Sun, J.S. Wu, B. Zhao, et F. Wang, Materials Science and Engineering A329-331 (2002) 713-717.
- [26] Oxidation kinetics of the nitrided Ti-Al based alloys, B. Zhao, J. Wu, J. Sun, B. Tu, F. Wang, Materials Letters **56** (2002) 533-538.
- [27] Chemical reaction of TiAl intermetallics with a Nitrogen Plasma, M. Inoue, M. Nunogaki, K. Suganuma, Journal of Solid State Chemistry **157** (2001) 339-346.
- [28] Novel reactive plasma processing for transforming surfaces of metals and intermetallics to ceramics, M. Inoue, M. Nunogaki, T. Yamamoto, Materials and Manufacturing Processes **17** (2002) 553-565.
- [29] Ceramic layers formed on metals by reactive plasma processing, M. Nunogaki, M. Inoue, T. Yamamoto, Journal of the European Ceramic Society **22** (2002) 2537-2541
- [30] Tribological performance of plasma nitrided gamma based titanium aluminides, A. R. Rastkar, T. Bell, Wear **253** (2002) 1121-1131.
- [31] Transmission electron microscopy and atomic force microscopy characterisation of titanium-base alloys nitrided under glow discharge, A. Czyrska-Filemonowicz, P.A. Buffat,

M. Lucki, T. Moskalewicz, W. Rakowski, J. Lekki, et T. Wierzchon, *Acta Materiala* **53** (2005) 4367-4377.

[32] The effect of ion implantation on the oxidation behaviour of TiAl, M. Yoshihara, S. Taniguchi, et K. Fujita, *Journal of the Japan Insitute of Metals* **68** (2004) 468-474.

[33] Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen-argon atmospheres, A.I.P. Nwobu, R.D. Rawlings, D.R.F. West, *Acta Materiala* **47** (1999) 631-643.

[34] (Ti,Al)/(Ti,Al)N coatings produced by laser surface alloying, I. Garcia, J. de la Fuente, et J.J. de Damborenea, *Materials Letters* **53** (2000) 44-51.

[35] Laser nitriding of an intermetallic TiAl alloy with a diode laser, M.G. Pérez, N.R. Harlan, F. Zapirain, et F. Zubiri, *Surface and Coatings Technology* **200** (2006) 5152-5159.

[36] Main features of magnetron sputtered aluminium transition metal alloy coatings F. Sanchette, A. Billard, *Surface and Coatings Technology* **142-144** (2001)218-224.

[37] G. Hug and E. Fries, in *Gamma Titanium Aluminides*, edited by Y.-W Kim, D. M. Dimiduk, et M. H. Loretto (Minerals, Metals and Materials soc. Warrendale, PA, 1999), p. 125.

[38] Formation of titanium nitride on γ -TiAl alloys by direct metal-gas reaction, Sopunna, K., Thongtem, *Journal of Materials Science*,**41**, Issue 14, July 2006, Pages 4654-4662 .

[39] Surface modification of the γ -TiAl alloys by the nitridation, Sopunna and Thongsten, *Surface Science*,**566-568**, Issue 1-3 PART 2, 20 September 2004, Pages 810-815.

[40] Novel reactive plasma processing for transforming surfaces of metals and intermetallics to ceramics, Inoue, M., Nunogaki, M., Yamamoto, T., *Materials and Manufacturing Processes*,**17**, Issue 4, July 2002, Pages 553-565.

[41] Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, Barsoum M.W., Ali, M., El-Raghy, T., Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, **31**, Issue 7, July 2000, Pages 1857-1865.

[42] The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ Phases: A New Class of Solids, Thermodynamically Stable Nanolaminates, Michel W. Barsoum, Frog. Solid St. Chem., **28**, pp. 201-281. 2000.

CHAPITRE IV

Synthèse de $Ti_xAl_yN_z$ par pulvérisation cathodique magnétron

I. La pulvérisation cathodique magnétron	111
I.a. Description	111
I.b. Approche théorique de la pulvérisation	113
I.c. La pulvérisation réactive.....	114
I.c.1. Le phénomène d'hystérésis	114
I.c.2. Méthodes d'élimination de l'effet d'hystérésis	116
II. Résultats antérieurs	117
III. Dépôts réactifs sur le bâti magnétron PUMA	120
IV. Discussion et conclusion	135
Bibliographie	137

I. La pulvérisation cathodique magnétron

En 1852 Grove, et plus tard Plücker, remarquèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, s'accompagnait de l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme un effet néfaste car limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut utilisé qu'environ un siècle plus tard en tant que méthode permettant la production de revêtement d'un substrat.

Le développement des premiers circuits intégrés a largement contribué à celui des techniques de dépôt et parmi celles-ci à celui de la pulvérisation cathodique magnétron. Pour des raisons technologiques, l'utilisation des magnétrons comme moyen de pulvérisation ne s'est fait qu'à partir des années 50. Depuis lors, de nombreuses recherches ont permis la réalisation de dispositifs magnétrons de plus en plus performants. Ils ont de nombreuses applications dans le domaine industriel en raison notamment des excellentes qualités mécaniques des films ainsi obtenus.

I.a - Description

La pulvérisation cathodique peut être décrite comme étant la pulvérisation des atomes d'une cible (cathode) par des ions qui érodent cette dernière, ces atomes venant se condenser sur un substrat (anode), permettant ainsi la réalisation d'un film mince sur celui-ci. Pour ce faire, on injecte un gaz (généralement de l'argon) au niveau de la cathode en présence d'un champ électrique pour former un plasma, le champ entraînant les ions Ar^+ vers la cathode (cible) qui est ainsi pulvérisée par bombardement ionique. C'est donc en fait un procédé diode qui présente deux problèmes principaux. D'une part, le faible taux d'ionisation de la décharge conduit à de faibles vitesses de dépôt et, d'autre part, la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraîne la synthèse de revêtements poreux. Pour éviter ces deux inconvénients, on équipe généralement la cible d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses (voir Figure IV.1). Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible, amagnétique pour autoriser l'effet magnétron, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré au centre de l'entrefer des aimants, ce qui conduit, malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt. Ce

dernier avantage est la caractéristique principale de la pulvérisation magnétron : elle est inexistante dans les techniques classiques d'évaporation ou de pulvérisation par faisceau d'ions.

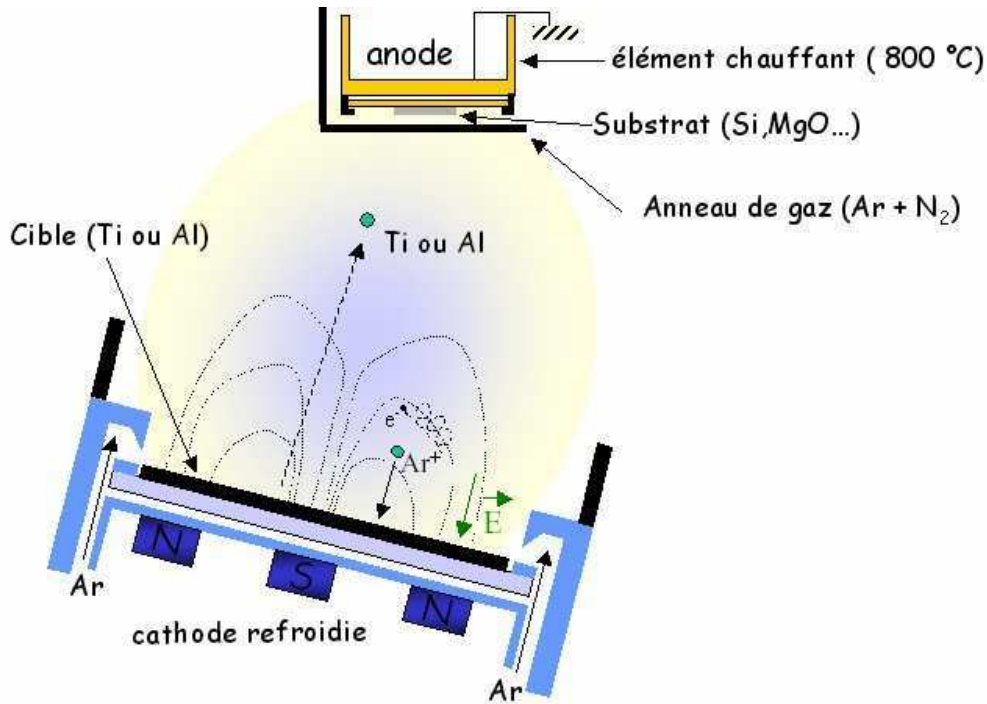


Figure IV.1 : représentation en coupe d'un dispositif cathode-anode magnétron.

Notons sur la figure IV.1 la présence, au niveau de l'anode, d'un anneau de gaz permettant l'injection d'un mélange de gaz (Ar et N_2) afin de permettre la réalisation de dépôts réactifs. La représentation inclinée de la cathode rend compte de la géométrie particulière du bâti magnétron que nous avons utilisé (voir annexe I).

Comme nous venons de le voir, ce qui est propre à la pulvérisation magnétron est la présence au niveau de la cathode d'un champ magnétique. Celui-ci est créé par des aimants permanents et il est possible dans la plupart des dispositifs modernes de modifier la géométrie des lignes de champ en déplaçant les aimants l'un par rapport à l'autre. On dit alors que l'on a un magnétron compensé ou non-compensé (Figure IV.2). Dans le mode compensé, les lignes de champs restent confinées aux abords de la cathode, les électrons présents dans le plasma sont donc essentiellement regroupés au voisinage de la cathode ce qui permet d'obtenir un fort taux d'ionisation des atomes constituant le plasma et donc une vitesse de dépôt élevée.

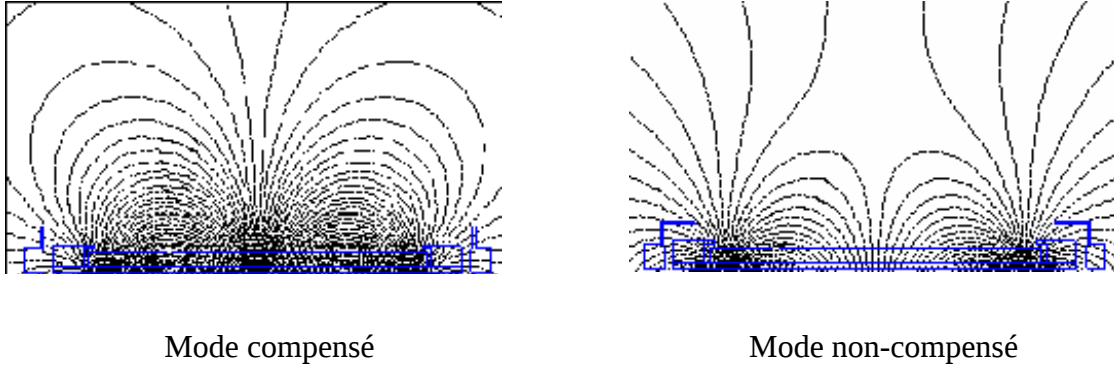


Figure IV.2 : représentation schématique des lignes de champ pour les deux modes possibles d'un magnétron.

En revanche, lors d'un dépôt en mode non-compensé, des lignes de champ sont plus ouvertes et elles peuvent rejoindre l'anode. Une certaine quantité d'électrons va suivre les lignes de champ pour atteindre l'anode, au détriment du coefficient de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt. Cependant, ces électrons arrivant à l'anode jouent un rôle important lors d'un dépôt réactif car ils vont faciliter l'ionisation du gaz injecté (N_2 par exemple) au niveau du substrat via l'anneau de gaz (cf. Figure IV.1). Ces électrons vont aussi apporter de l'énergie au dépôt en formation sur le substrat, facilitant ainsi les réactions chimiques et la densification du film.

I.b. Approche théorique de la pulvérisation

En s'appuyant sur une compilation de nombreux résultats expérimentaux, P. Sigmund [1,2] a développé à la fin des années 60 un modèle semi-empirique des cascades linéaires de collisions dans une hypothèse de sphères dures qui a permis d'obtenir une expression théorique du coefficient de rendement de pulvérisation ionique noté Y . Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette modélisation ici (voir Annexe II). Notons simplement que Y dépend, entre autres de quantités telles les masses, charges, etc, et qu'il est inversement proportionnel à l'énergie de liaison U_ℓ des atomes cibles. Dans le domaine des faibles énergies (inférieures au keV, ce qui est toujours le cas dans un dispositif magnétron), il est communément admis [1,3-5] qu'une approximation raisonnable consiste à remplacer U_ℓ par l'énergie de sublimation U_s des atomes cibles. A titre d'exemple, ceci conduit à $Y_{Ti} \approx 2,7 Y_{TiN}$, c'est à dire que le titane se pulvérise environ trois fois plus vite que son nitrure ($U_s(Ti) = 4,85 \text{ eV}$; $U_s(TiN) = 13,2 \text{ eV}$).

I.c. La pulvérisation réactive

Le sujet de ma thèse étant la synthèse de films minces de Ti_2AlN , il nous faut donc apporter l'élément azote. Pour ce faire plusieurs stratégies sont envisageables. Le dispositif PUMA (cf. annexe I) comportant 3 cathodes (2 DC, 1 RF), on peut partir de trois cibles (TiN, Ti et Al) et ajuster les paramètres de dépôt pour atteindre la stœchiométrie recherchée. Nous n'avons pas choisi cette voie pour deux raisons. La première est que, comme nous venons de le voir, le coefficient de pulvérisation, et donc la vitesse de dépôt, du TiN est faible. La seconde est qu'il est très peu probable, voir impossible, qu'il y ait transport des espèces en sorte que la composition du film soit bien 211. Aussi avons nous décidé de partir de cibles pures de titane et d'aluminium, ce qui nécessite de travailler en mode réactif pour apporter l'azote. Ce mode de travail, dont Berg et Nyberg [6] ont proposé la modélisation (cf. annexe II), n'est pas sans présenter des difficultés ainsi que nous allons le discuter maintenant.

I.c.1 Le phénomène d'hystérésis

Lorsque l'on introduit un gaz comme N_2 dans l'enceinte d'un bâti magnétron, même si ce gaz est injecté au plus proche du porte-échantillon, il se retrouve dans tout le volume de l'enceinte. Cela entraîne un certain nombre de problèmes du fait que lors du dépôt on a deux effets antagonistes simultanés :

- i) la pulvérisation de la cible,
- ii) le recouvrement de sa surface par les produits de réaction.

A titre d'exemple, supposons que l'on veuille déposer du nitrure de titane TiN en mode réactif (pulvérisation d'une cible de Ti métal et injection d'azote N_2 au niveau de l'anneau de gaz). Sur la figure IV.3.a est représentée schématiquement la dépendance de la pression partielle de gaz réactif, P_{N_2} , en fonction du débit, ϕ_{N_2} , du gaz réactif injecté dans l'enceinte de dépôt avec et sans décharge (magnétron allumé ou éteint). On note la présence d'une hystérésis, uniquement lorsque le magnétron est allumé, dont l'origine est la suivante. Pour les faibles valeurs de ϕ_{N_2} (segment AB), tout le N_2 est piégé par le Ti pulvérisé. Au point B, le débit $\phi_{N_2}(B)$ est égal au taux de piégeage du métal pulvérisé : c'est dans ces conditions que la vitesse de dépôt v_d du TiN est maximum (cf. figure IV.3.b). Une légère augmentation de ϕ_{N_2} au delà de cette valeur entraîne une brutale augmentation

de la pression partielle d'azote P_{N_2} dans l'enceinte et, en corollaire, une brutale diminution de la vitesse de dépôt v_d du fait que l'azote en excès est alors "consommé" par la cible qui se nitrure ($Y_{TiN} \sim 0.37 Y_{Ti}$) : il y a donc "empoisonnement" de la cible. Si l'on continu à faire croître le débit en azote au delà de $\phi_{N_2}(B)$ (segment CD), il y a augmentation linéaire de P_{N_2} , la vitesse de dépôt v_d restant sensiblement constante : c'est le mode de pulvérisation réactif. Le problème vient du fait que si l'on diminue P_{N_2} de D à E il y a bien décroissance de ϕ_{N_2} , mais le retour au mode métallique (pulvérisation de Ti métal : segment CE) est alors retardé. En effet tant que la cible reste empoisonnée, la pression partielle de gaz réactif P_{N_2} reste élevée car la pulvérisation est alors celle d'une cible de nitrure et ce n'est qu'à partir de l'instant où cette couche nitrurée présente sur la cible a disparue que l'on retrouve une cible métallique. Dès lors, la consommation de N_2 croît et la pression partielle de gaz réactif ϕ_{N_2} retombe à zéro. Il y a bien ainsi apparition d'une hystérésis fermée.

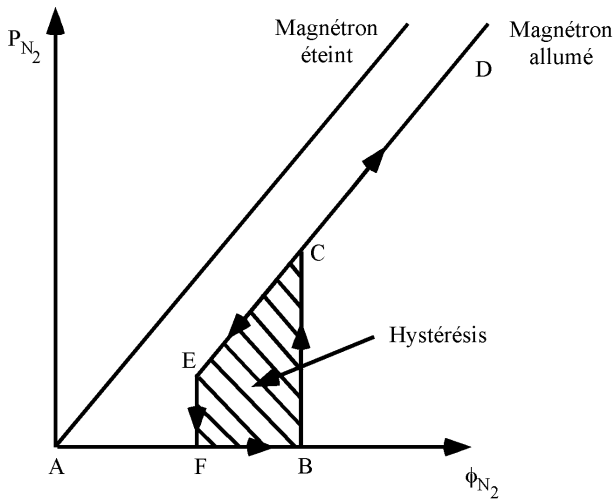


Figure IV.3.a : illustration schématique de l'évolution de P_{N_2} en fonction de ϕ_{N_2}

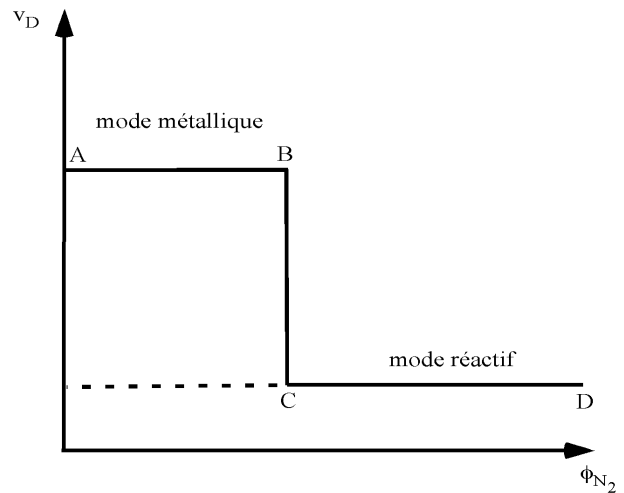


Figure IV.3.b : illustration schématique de l'évolution de v_d en fonction de ϕ_{N_2}

Cette hystérésis est un phénomène indésirable à double titre car i) il empêche la formation d'un composé TiN_x dont la stœchiométrie x ($x = 0.5$ pour former Ti_2AlN par exemple) nécessite de travailler à une pression partielle ϕ_{N_2} correspondant au segment BC et ii) elle est responsable d'une pulvérisation instable pour des pressions partielles ϕ_{N_2} proches de ce même intervalle BC.

I.c.2 Méthodes d'élimination de l'effet d'hystérésis

L'élimination de cet effet nocif a fait l'objet de nombreux efforts et de multiples solutions ont été proposées. Nous ne les citerons pas toutes, une revue plus exhaustive pouvant être trouvée dans l'article de Musil et coll. [7], mais uniquement les principales d'entre-elles.

Une condition nécessaire pour éliminer l'hystérésis peut être dérivée de l'équation d'équilibre en régime stationnaire entre le piégeage du gaz réactif (N_2) par la cible (Ti) et l'élimination de celui-ci de la chambre de dépôt par le système de pompage [8] :

$$\phi_{N_2} = P_{N_2} S_{N_2} + {}^{Ti}\phi_{N_2} \quad (1)$$

où S_{N_2} est la vitesse de pompage de l'azote et ${}^{Ti}\phi_{N_2}$ le flux d'azote piégé par la cible de Ti lors de la pulvérisation. L'effet d'hystérésis n'intervenant que si le système est instable (intervalle BC), il a été montré [7] qu'il existe une solution stable à l'équation (1) si la condition suivante est satisfaite :

$$S_{N_2} > S_c = - \left(\frac{\partial {}^{Ti}\phi_{N_2}}{\partial P_{N_2}} \right)_{\max} \quad (2)$$

où S_c est une vitesse de pompage critique. En d'autres termes, si le système de pompage de l'enceinte de dépôt permet d'obtenir une vitesse de pompage du gaz réactif S_{N_2} supérieure à la vitesse critique définie par l'équation (2), l'effet d'hystérésis peut être éliminé. Le principal problème est alors d'ordre financier : une grande vitesse de pompage (il existe actuellement sur le marché des pompes à 6500 l/s!) implique une pompe coûteuse et une grande consommation de gaz! Parmi les solutions alternatives (injection de gaz pulsée [9,10], magnétrons face à face [11,12], etc.), celle nous semblant la plus intéressante consiste à enregistrer l'émission lumineuse du plasma et à suivre une (ou plusieurs) ligne caractéristique de ce dernier (Ti^+ par exemple pour TiN) en contrôlant l'injection du gaz réactif de sorte que la composition du plasma reste constante au cours du temps lors du dépôt. Cela nécessite l'emploi de vannes piézoélectriques ou de débitmètres ultra-rapides pour l'injection du gaz réactif et un asservissement de celle-ci via une boucle de rétroaction. Cette solution, relativement peu coûteuse, est celle que nous envisageons d'implémenter dans le futur sur notre bâti de dépôt.

II. Résultats antérieurs

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement présenter les quelques références bibliographiques afférentes à ce qui fait l'objet de notre travail : la synthèse de Ti_2AlN par pulvérisation magnétron. Si les travaux consacrés à l'élaboration par pulvérisation magnétron des nitrures que sont TiN et $(Ti,Al)N$ (qui n'est qu'une solution solide Ti_xAl_{1-x} sur le sous-réseau métallique de TiN) sont forts nombreux ; par contre, à notre connaissance, il n'existe à ce jour que 2 articles portant sur la synthèse de Ti_2AlN .

C'est dans un article datant de 2005 que T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch et L. Hultman [13,14] ont démontré, pour la première fois, qu'il était possible de synthétiser Ti_2AlN par pulvérisation magnétron réactive. Cette équipe Suédoise a utilisé une seule cible frittée de composition $2Ti:Al$, le substrat étant un monocristal de MgO orienté (111). La température de dépôt est $830^{\circ}C$ et la pression avant allumage du plasma de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Les auteurs ont fait varier la pression partielle d'azote entre 0 et 0.38 mTorr [14], la pression d'argon étant quant à elle gardée constante (3 mTorr). Le magnétron est en mode DC non-compensé et est régulé en courant à 0.65 A d'où il résultait une tension de 750V. Il est montré dans ce travail que la pression partielle d'azote P_{N_2} est l'un des paramètres clé pour la croissance de la phase MAX par pulvérisation magnétron réactive. En effet, pour $0 \leq P_{N_2} \leq 0.15$ mTorr, les auteurs n'observent par DRX en mode $\theta/2\theta$ que l'apparition des phases intermétalliques α_2-Ti_3Al et $\gamma-TiAl$ ainsi que la pérovskite Ti_3AlN alors que pour $P_{N_2} > 0.22$ mTorr il y a formation du nitrure TiN (ou plus vraisemblablement de $(Ti,Al)N$). Ce n'est que dans un domaine de pression partielle d'azote extrêmement étroit ($0.19 \leq P_{N_2} \leq 0.22$ mTorr) qu'il y a croissance d'un film monocristallin de Ti_2AlN . Nulle phase secondaire n'est alors détectée comme le confirme l'analyse tant par les images de MET (figure IV.4.a) que par la diffraction des rayons X (figure IV.4.b).

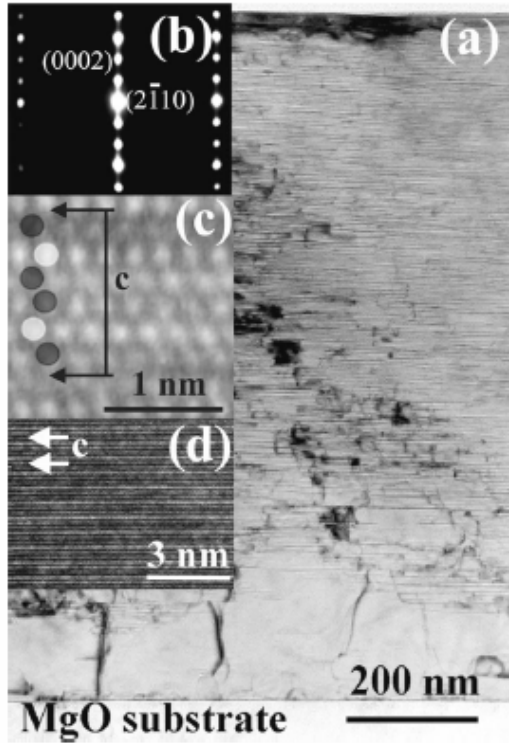


Figure IV.4.a : $Ti_2AlN(0001)$ film élaboré pour $P_{N_2} = 0.19$ mTorr [13]. Micrographie en coupe transverse moyenne résolution (a), diffraction en aire sélectionnée selon l'axe de zone $[0\bar{1}10]$ (b), images HRTEM selon les axes de zone $[11\bar{2}0]$ (c) et $[01\bar{1}0]$ (d).

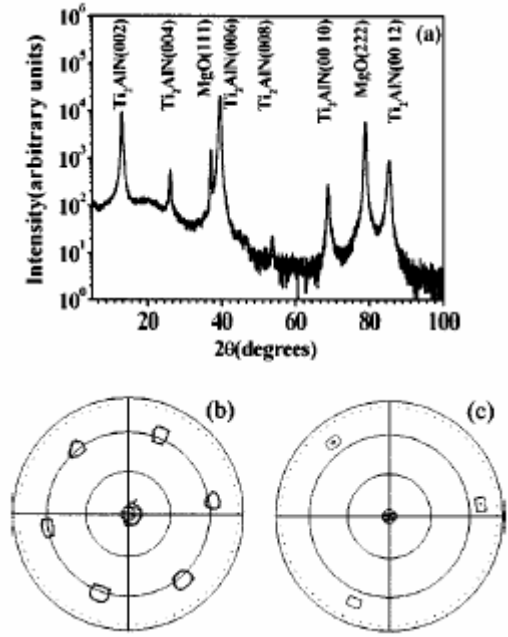


Figure IV.4.b : spectre DRX (a) et figures de pôle montrant $\{0002\}$ Ti_2AlN (b) et $\{111\}$ MgO (c) du même échantillon respectivement.

Ces expériences ont été reprises par une équipe Allemande [15] en collaboration avec le Groupe Suédois précité dans le but, notamment, de comprendre les premiers stades de croissance de Ti_2AlN lors de son dépôt sur MgO (100) et MgO (111). La particularité de cette expérience est que la chambre de dépôt est en ligne sur un goniomètre six cercles monté sur la ligne de lumière ROBL (BM20) de l'ESRF ce qui permet le suivi in-situ du dépôt par DRX selon deux géométries (réflectivité spéculaire ou Bragg-Brentano). Dans ce cas, les auteurs utilisent deux cathodes : l'une d'Aluminium et l'autre de Titane. Les magnétrons sont en mode DC, compensés et pilotés en puissance. La température de dépôt de 690°C, la pression de base étant alors de l'ordre de $6 \cdot 10^{-7}$ Torr. Il est tout d'abord déposé une couche tampon d'environ 10 nm de composition $(Ti_{0.63}Al_{0.37})N$, phase cubique face centrée du type (Ti,Al)N destinée à favoriser la croissance, la pression de dépôt étant égale à 1,14 mTorr pour des puissances appliquées aux magnétrons de 60 W (Ti) et 20 W (Al). Ensuite la pression dans l'enceinte est portée à 2,6 mTorr durant le dépôt de la phase MAX et les magnétrons pilotés à 80 W (Ti) et 26 W (Al). Dans ces conditions il est observé, tant par DRX que

par TEM, la formation d'une couche (épaisseur : 100 nm) de Ti_2AlN . Ce travail est intéressant à plusieurs titres.

Du fait de la symétrie d'ordre 3 (cf. fig. IV.5.a) de MgO (111), on s'attend à trouver trois variants possibles pour le film, tandis que pour MgO (100) ayant une symétrie d'ordre 4 (cf. fig. IV.5.b) on doit en observer quatre.

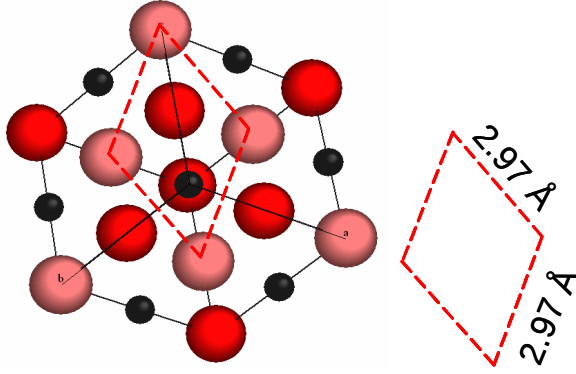


Figure IV.5.a : surface (111) du MgO.

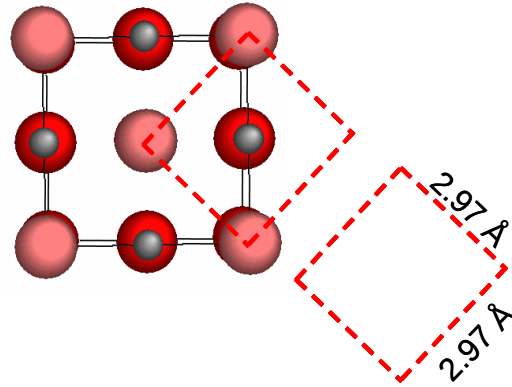


Figure IV.5.b : surface (100) du MgO.

L'analyse des figures de pôle expérimentales mesurées sur les pics de Bragg $Ti_2AlN(10\bar{1}3)$ et $Ti_2AlN(0002)$ confirme qu'il en est bien ainsi, mais également que la relation d'orientation entre le substrat de MgO et la phase MAX est $MgO\{111\}\langle 110\rangle // Ti_2AlN\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle$ et ceci quelle que soit l'orientation du substrat. La direction de croissance est non pas avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat, les plans de base de la phase MAX faisant un angle d'environ 70° avec celle-ci. Cette croissance avec des plans de base non parallèles à la surface conduit à la formation d'un film polycristallin où les grains de Ti_2AlN sont orientés selon l'une des trois directions $MgO\langle 110\rangle$. Ce résultat est à mettre en contraste avec celui obtenu par Joelsson et coll. [13,14] qui observent une croissance axe c perpendiculaire lorsque le dépôt se fait à plus haute température. Sachant que le désaccord paramétrique entre $Ti_2AlN(0001)$ et $MgO(111)$ n'est que de 0,77 %, qu'il y a trois directions $\langle 110\rangle$ pour une surface de MgO (111) (cf. Fig.IV.5.a), il en résulte donc que les grains de Ti_2AlN peuvent adopter l'une de ces trois orientations possibles. Mais dans un tel cas, lors de leur croissance, les grains de diverses orientations peuvent s'accoler sans difficulté puisqu'il est possible de paver régulièrement la surface ce qui conduit bien à la morphologie d'un monocristal tel qu'il est observé par Joelsson et coll. [13,14]. Dans ce cas la relation d'épitaxie est donc $MgO\{111\}\langle 110\rangle // Ti_2AlN\{0001\}\langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle$. Le fait d'avoir une couche tampon de $(Ti_{0.63}Al_{0.37})N$ dans le cas de la deuxième expérience citée n'influe en rien sur la croissance de la phase MAX puisqu'elle est en épitaxie sur le substrat de MgO quelle que soit son orientation selon la relation

$(Ti_{0.63}Al_{0.37})N\{100\}<100>/MgO\{100\}<100>$ (hétéroépitaxie cube sur cube). C'est la température de dépôt qui joue le rôle essentiel sur la croissance de Ti_2AlN sur MgO : à haute température ($830^\circ C$) la croissance est dans la direction de l'axe c perpendiculaire au substrat, et non perpendiculaire à plus basse température ($690^\circ C$). Le travail de Beckers et coll. [15] est intéressant sur un autre point puisque le dispositif expérimental permet une mesure de la réflectivité spéculaire résolue en temps qui ressemble à ce que l'on obtient en RHEED. Le signal mesuré présente des oscillations, tant lors du dépôt de la couche tampon que du film de Ti_2AlN , caractéristiques d'une croissance de type Stranski-Krastanov.

III. Dépôts réactifs sur le bâti magnétron PUMA

Le dispositif magnétron PUMA a été réceptionné au laboratoire en novembre 2003, c'est à dire au début de ma thèse. La machine étant nouvelle, il a fallu que Ph. Guérin, l'ingénieur de recherche en charge de cette machine, se familiarise avec son fonctionnement. Cette période de tests a duré plusieurs mois et l'appareillage n'a été réellement opérationnel qu'en avril 2004, date à laquelle j'ai réalisé mes premiers dépôts. N'ayant pas une réelle connaissance du comportement de cette nouvelle machine en mode réactif, il nous a paru intéressant et prudent de commencer les essais par un matériau bien connu : TiN .

L'élaboration de films minces de TiN par pulvérisation magnétron est très commune aussi bien dans le milieu académique que dans l'industrie : il n'y a donc rien de bien original en soit ici. Il s'agissait, comme dit ci-dessus, d'appréhender le rôle des divers paramètres expérimentaux sur lesquels nous pouvions jouer et sur les propriétés des films en mode réactif. Accessoirement, nous nous étions également fixés comme but la synthèse de films de TiN orientés (111) pouvant servir de couche tampon pour la croissance d'une couche de Ti_2AlN , le désaccord paramétrique étant inférieur à 1%.

Pour cela, nous avons placé une cible de Titane pure sur l'un des deux magnétrons DC de PUMA en mode compensé et choisi de piloter ce dernier en puissance. Pour apporter l'azote, un mélange Ar/N_2 est injecté dans l'anneau de gaz au niveau du porte-substrat. Le nombre de paramètres de dépôt étant relativement grand, et beaucoup étant couplés, nous avons utilisé un plan d'expériences (Table IV.3) afin d'avoir un nombre d'échantillons qui reste raisonnable tout en ayant accès aux informations pertinentes. Nous avons donc décidé de fixer les paramètres de dépôt comme suit :

Température : ambiante et 400°C,

Débit d'argon dans l'anneau de gaz : 0 et 2 sccm,

Puissance sur la cible : 5 et 7.5 W/cm²,

Tension de polarisation du porte-substrat : 50 et 150 V.

Paramètres constants :

- vanne de laminage : 35%,
- débit d'azote dans l'anneau de gaz : 1 sccm.

Afin de déterminer l'influence des divers paramètres sur la composition chimique des dépôts, nous avons effectué un séjour d'une semaine au LARN (Namur, Belgique) où nous avons réalisé des analyses par RBS/NRA de nos échantillons. Lors de ces analyses RBS/NRA, nous avons eu la désagréable surprise de trouver un taux anormalement élevé (jusqu'à 33%) d'oxygène dans pratiquement tous les échantillons (cf. table IV.3).

Série	Temp. (°C)	Tension polarisation (V)	Débit Ar (sccm)	Puissance Magnétron (W/cm ²)	Temps de dépôt (s)	Vitesse de dépôt (Å/s) RRX*/RBS	Composition RBS/NRA
1	Amb.	46	0	5	1200	0.93 /0.92	Ti _{0.50} N _{0.45} O _{0.05}
2	Amb.	49-54	0	7.5	1200	1.61/1.5	Ti _{0.51} N _{0.49}
3	Amb.	50-54	2	5	900	1.1/0.9	Ti _{0.45} N _{0.296} O _{0.25} Ar _{0.004}
4	Amb.	48-52	2	7.5	900	1.85/1.5	Ti _{0.52} N _{0.42} O _{0.06} *
5	Amb.	146-151	0	5	900	0.93/0.85	Ti _{0.49} N _{0.38} O _{0.10} Ar _{0.013}
6	Amb.	147-152	0	7.5	900	1.62/1.44	Ti _{0.51} N _{0.44} O _{0.033} Ar _{0.012}
7	Amb.	150-155	2	5	900	0.99/0.85	Ti _{0.49} N _{0.32} O _{0.178} Ar _{0.012}
8	Amb.	146-150	2	7.5	900	1.71/1.5	Ti _{0.51} N _{0.45} O _{0.03} Ar _{0.01}
9	400	49-53	0	5	1140	?/0.7	Ti _{0.48} N _{0.21} O _{0.31} Ar _{0.04}
10	400	50	0	7.5	1200	?/1.1	Ti _{0.57} N _{0.14} O _{0.28} Ar _{0.004} *
11	400	50-53	2	5	1200	?/0.8	Ti _{0.46} N _{0.25} O _{0.28} Ar _{0.004}
12	400	50	2	7.5	1200	?/1.2	Ti _{0.54} N _{0.14} O _{0.31} Ar _{0.004} *
13	400	146-150	0	5	1200	?/0.65	Ti _{0.47} N _{0.25} O _{0.27} Ar _{0.012}
14	400	150	0	7.5	1200	?/1.2	Ti _{0.53} N _{0.14} O _{0.33} Ar _{0.013} *
15	400	147-151	2	5	1200	?/0.7	Ti _{0.45} N _{0.19} O _{0.35} Ar _{0.012}
16	400	150	2	7.5	1200	?/1.2	Ti _{0.57} N _{0.14} O _{0.27} Ar _{0.015} *

*Réflectométrie des Rayons X

*stœchiométrie moyenne, la couche déposée n'étant pas uniforme en épaisseur (gradient de concentration).

Table IV.3

Ayant remarqué que la concentration d'oxygène était plus importante pour les dépôts réalisés en température, nous avons suspecté que c'était l'ensemble four-porte échantillon qui était à incriminer. Il s'est effectivement avéré que le constructeur avait commis l'erreur de faire certaines parties de cet ensemble, assez complexe il faut dire, en inox et d'autres en dural. Du fait de la différence des coefficients de dilatation de ces deux matériaux, il apparaissait une fuite lors de la rotation du porte-substrat durant le dépôt, fuite difficilement détectable avant ou après dépôt.

La présence de cet oxygène rend très hypothétique les conclusions pouvant être tirées de ce plan d'expériences. Il nous a néanmoins permis de comprendre un peu mieux le comportement de la machine lors d'un dépôt réactif.

Un fois le problème solutionné (octobre 2005), nous avons réalisé quelques dépôts sur substrats de silicium (100) pour tenter de favoriser la texture (111) du TiN. Il est à noter que durant ces dépôts, nous avons apprécié de manière subjective la couleur des dépôts pour évaluer la quantité d'azote présente dans notre couche. En effet, une couleur métallique indique que nous n'avons pas assez d'azote, une couleur marron est le signe d'une sur-stœchiométrie en azote et une couleur jaune or est l'indication d'une stœchiométrie proche de TiN. Nous ne présentons ici que quelques essais ainsi que les analyses par DRX correspondantes dans le domaine angulaire $35^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ (Table IV.4 et figure IV.6). Notons que les différents essais ont tous été effectués à la température ambiante en mode continu (DC) avec une vanne de laminage ouverte de 35% (ce qui correspond à une conduction d'environ 42 ℓ/s), le temps de dépôt étant constant (2000 s).

	Puissance magnétron (W/cm ²)	Débit Ar dans magnétron (sccm)	Débits Ar/N ₂ dans l'anneau de gaz (sccm)	Polarisation du substrat (V)	Décompensation (2mm)
Essai 1	5	4	2/0.3	11	Oui
Essai 2	7.5	4	2/0.3	30	Oui
Essai 3	7.5	3	2/0.4	11	Oui
Essai 4	5	3	2/0.4	11	Oui
Essai 5	5	3	2/0.4	60	Non

Table IV.4

D'après les spectres de DRX (cf. figure IV.6), on note que les films se caractérisent suivant les conditions utilisées soit par un mélange de textures (111) et (200) (cas des essais 1-3), soit par la seule texture (111) (essais 4-5). Notons ici que plus la puissance établie sur la cible est grande (essais 2-3), plus la couche est épaisse. Il en résulte que le volume de matière diffractant est variable

d'un échantillon à l'autre et il est donc difficile de comparer l'intensité relative des raies de diffraction (111) et (200) d'un échantillon à un autre.

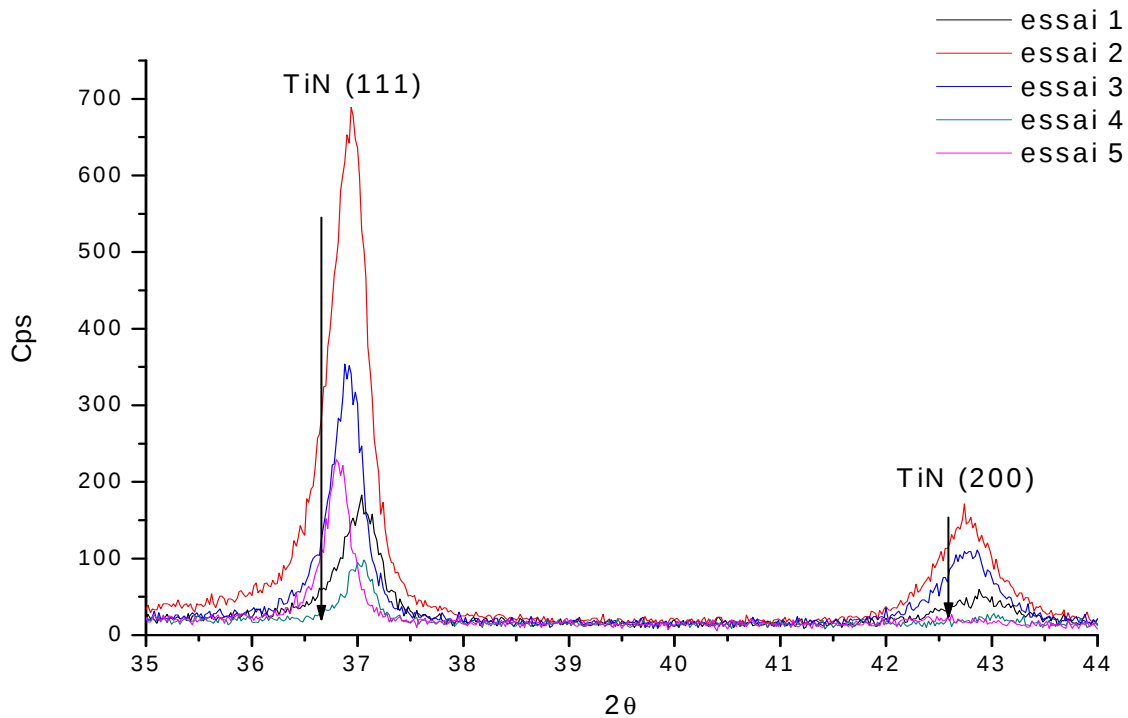


Figure IV.6 : Spectres DRX de 5 dépôts de TiN sur Si par pulvérisation magnétron. Les flèches noires représentent les positions du TiN massif.

Il est cependant possible de calculer le rapport des intégrales des deux pics afin d'estimer les proportions relatives des deux textures présentes dans les films, à savoir (111) et (200) (Table IV.5).

$$R = \int (200) / \int (111)$$

Essai 1	0.22
Essai 2	0.20
Essai 3	0.28
Essai 4	0.15
Essai 5	~ 0

Table IV.5

Dans le domaine de paramètres exploré, la texture (200) n'apparaît en proportion importante (essais 1-3) que pour des valeurs élevées de puissance appliquée au magnétron et/ou de pression (i.e. de débit d'argon dans la cathode) dans l'enceinte. Dans tous les cas, on remarque de plus que les pics de diffraction sont observés à plus grands angles que ceux attendus pour TiN massif (Table IV.6). Le paramètre de maille des films dans la direction de croissance est donc plus petit que celui du TiN massif, c'est à dire que les films sont en tension. Dans le cas où la seule texture (111) est observée (essai 5), l'application d'une tension de polarisation élevée conduit à un état de contrainte du film plus faible.

	$2\theta_{(111)} (^{\circ})$	$2\theta_{(200)} (^{\circ})$
Massif	36.66	42.59
Essai 1	37.05	42.89
Essai 2	36.94	42.74
Essai 3	36.90	42.77
Essai 4	37.03	-
Essai 5	36.81	-

Table IV.6

Cette relaxation des contraintes est un effet bien connu. Il résulte du fait qu'une augmentation de la tension de polarisation conduit à un bombardement du film en cours de croissance par des espèces (ions du plasma) plus énergétiques, phénomène connu sous le nom "d'atomic penning".

Nous avons repris ce type de dépôt sur substrat de MgO (111), le magnétron étant décompensé et en mode continu (DC). Quelques essais nous ont alors suffi pour déterminer les conditions permettant la formation de TiN en épitaxie sur MgO. Ces conditions, que l'on nommera de "standard" sont :

- Température : 400°C,
- Tension de polarisation du porte-substrat : 50V,
- Puissance sur la cible : 5W/cm²,
- Débit d'argon dans le magnétron : 3 sccm,
- Débit d'azote dans l'anneau de gaz : 1 sccm,
- Magnétron décompensé de 2mm.
- Vanne de laminage : 35%.

Une analyse par RBS/NRA au LARN à l'université de Namur montre que dans ces conditions la composition du film est $Ti_{0.52}N_{0.48}$, c'est à dire que nous sommes proches de la stœchiométrie ($TiN_{0.92}$). A titre d'exemple, est représenté sur la figure IV.7-a un spectre de DRX haute résolution autour de la tache (111) de MgO pour un échantillon typique de ces conditions de dépôt.

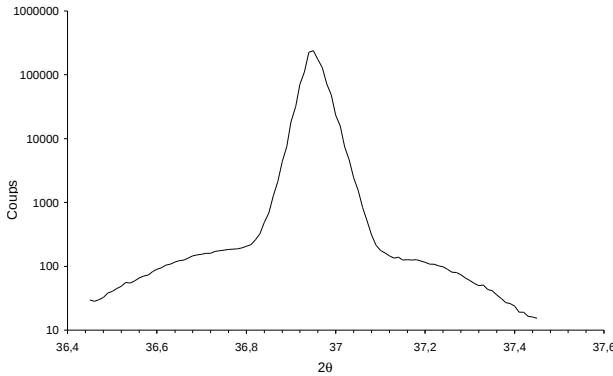


Figure IV.7-a : spectre DRX d'un dépôt de TiN sur MgO (111).

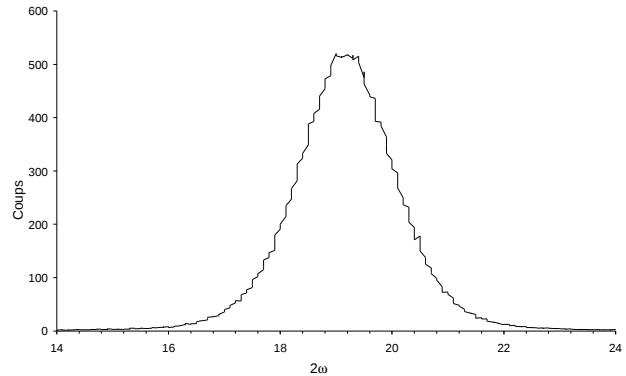


Figure IV.7-b : balayage en ω d'un dépôt de TiN sur MgO (111), $2\theta = 36.8^\circ$.

Le pic de diffraction fin central (notez l'échelle logarithmique) correspond à la tache (111) du substrat de MgO de largeur à mi-hauteur 0.05° (monocristal). On note à son pied un renforcement d'intensité dont la largeur à mi-hauteur est estimée à 0.6° provenant de TiN (111) qui est donc bien en épitaxie sur MgO (111). Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué un balayage en ω (rocking-curve) sur le diffractomètre haute résolution du laboratoire (Figure IV.7-b). Rappelons que la largeur des pics ainsi obtenus est fonction à la fois de la taille latérale finie des domaines diffractants et de la désorientation des plans cristallographiques par rapport à la direction de croissance (effet de mosaïcité). La symétrie gaussienne de la courbe, ainsi que sa faible largeur à mi-hauteur ($\sim 2^\circ$) nous prouve que le TiN est bien épitaxié sur le substrat. Nous avons également exploré le domaine angulaire autour de 42° pour lequel l'intensité mesurée est nulle en dehors du bruit de fond ce qui confirme l'absence de la texture (200) de TiN.

Une fois l'étape synthèse de TiN franchie, nous nous sommes attachés à la recherche des conditions de synthèse de Ti_2AlN . Il s'avère que ceci est difficile du fait qu'il y a compétition entre la phase MAX et la phase TiN qui peut contenir jusqu'à 40% d'atomes d'aluminium en insertion tout en restant cubique faces centrées (composé $(Ti,Al)N$). Les conditions utilisées lors du dépôt jouent donc un rôle crucial.

Comme mentionné au chapitre I, d'après Chase et coll. [16], à l'équilibre thermodynamique c'est la croissance de la phase MAX qui est favorisée. Or ce n'est pas ce que nous (et d'autres auteurs avant nous) observons : il est beaucoup plus facile de former des phases cubiques telles TiN ou (Ti,Al)N, voir des pérovskites comme Ti_3AlN par exemple. Si la température de dépôt joue un rôle important, c'est essentiellement via les facteurs cinétiques (coefficients de diffusion, de collage, etc.). Force est de reconnaître que nous n'avons pas réussi à ce jour à trouver les conditions optimales conduisant à la formation de Ti_2AlN pour notre bâti.

Dans un premier temps nous avons recherché quelles étaient les conditions conduisant à la stœchiométrie 2Ti:Al à la température ambiante sur substrat de silicium. Nous avons pour cela utilisé deux approches différentes. Dans la première nous avons utilisé deux cibles : l'une de titane et la seconde d'aluminium. Dans la seconde, tout comme dans l'expérience de Joelsson et coll. [13], nous partons d'une seule cible de stœchiométrie Ti_2Al . La recherche de la composition 2Ti:Al s'effectue en faisant varier les puissances appliquées sur chaque magnétron, ceux-ci étant décompensés. La composition est déterminée par EDX dans le microscope à balayage (Jeol 5600LV) du laboratoire. Un exemple de spectre caractéristique est présenté sur la figure IV.8. On peut y noter la présence en faible quantité d'oxygène et de carbone provenant vraisemblablement d'une contamination de surface. L'azote étant un élément très léger, on ne peut pas le quantifier avec notre dispositif mais l'intensité importante du pic nous laisse penser que, dans cet exemple, le film en contient une quantité élevée.

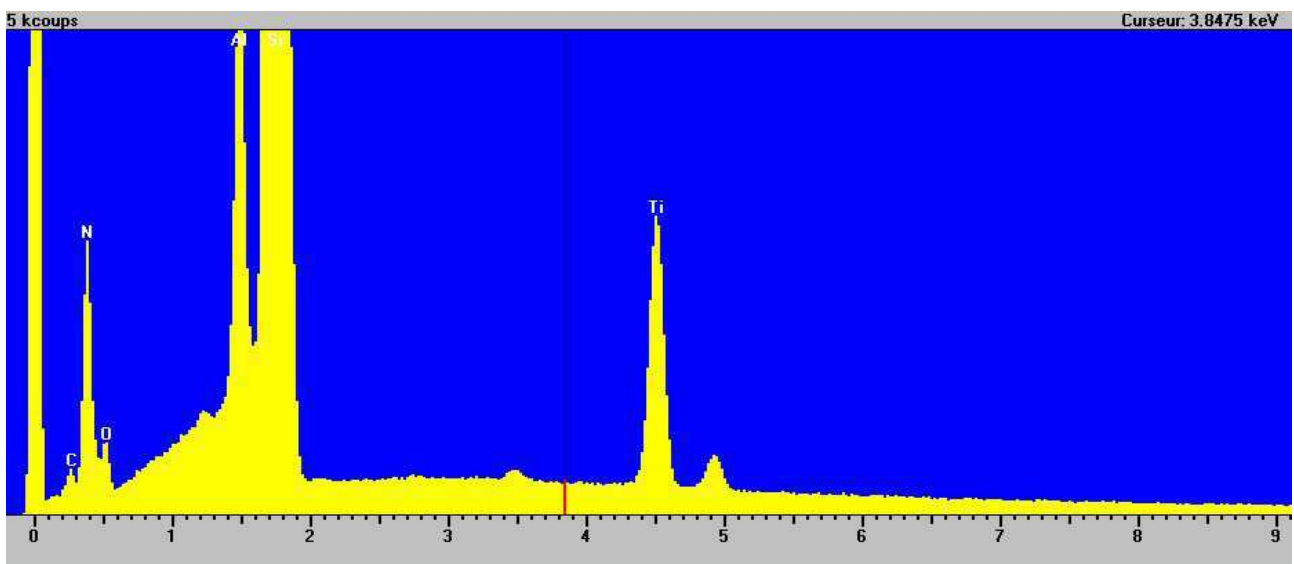


Figure IV.8 : Spectre EDX de l'analyse d'un échantillon TiAlN déposé par pulvérisation magnétron.

Nous avons rapidement abandonné la voie cible unique. En effet, comme déjà mentionné dans le chapitre III, la phase Ti_2Al n'existe pas. Comme le montre les images MEB, la cible est en réalité biphasée γ - $TiAl$ et α_2 - Ti_3Al , les grains γ et surtout α_2 majoritaires ayant d'ailleurs des tailles millimétriques. Cette particularité peut expliquer le fait que l'on ne transporte pas le rapport 2Ti:Al lors d'une pulvérisation magnétron, et ceci quelles que soient les conditions de dépôt utilisées. En effet, les phases γ et α_2 ne possédant pas le même coefficient de pulvérisation, la composition chimique du film dépend donc des surfaces relatives de ces deux phases exposées au plasma. De plus, les vitesses d'érosion étant différentes il y a enrichissement progressif de la surface de la cible en la phase α_2 qui a le plus faible coefficient de pulvérisation : cela rend la composition chimique du film imprédictible et non reproductible. L'utilisation de deux cibles s'imposait donc...

Après la détermination des conditions conduisant à la formation d'un film de composition 2Ti:Al à la température ambiante, nous avons entrepris la réalisation de dépôts à haute température (800°C) en utilisant les mêmes paramètres. Malheureusement, il s'est avéré que ces conditions n'étaient pas adaptées, vraisemblablement en raison de l'évolution des coefficients de collage et de diffusion du titane et de l'aluminium avec la température. Nous nous sommes donc attachés à réaliser un nouvel étalonnage en composition à 800°C. Une fois cette étape franchie, nous avons alors entrepris la réalisation de dépôts réactifs. De nouveau, la stœchiométrie 2Ti :Al n'était pas obtenue. Ces études révèlent très bien le très fort couplage existant entre les divers paramètres dans une expérience de pulvérisation cathodique magnétron réactive.

D'une manière générale, la principale difficulté provient du phénomène d'empoisonnement des cibles par l'azote, surtout celle de titane. Curieusement, nous n'avons jamais observé d'hystérésis comme mentionné au § I.c, la transition entre les modes métallique et réactif étant très brusque (l'hystérésis semble donc très fermée). Ceci rend très instable la composition du plasma et donc celle du flux des espèces venant se condenser sur le substrat. Généralement, nos films sont déficitaires en titane et trop riches en azote. Pour pallier ce déficit en titane, nous avons été conduit à réaliser quelques essais avec deux cibles en titane (et bien sur une d'aluminium) avec, il faut le reconnaître, un succès limité.

Au fur et à mesure des expériences (environ 250 à ce jour), différents paramètres de dépôts apparaissent comme cruciaux pour la formation de la phase MAX :

- une faible puissance sur les magnétrons pour avoir une faible vitesse de dépôt ($< 0,1$ nm/s), ceci permettant une recombinaison des atomes et notamment l'intercalation de l'aluminium entre les couches de composition Ti_2N ,

- une pression de travail dans l'enceinte relativement importante pour avoir thermalisation des ions,
- une faible tension de polarisation du porte-substrat (inférieure à 50 V),
- une température élevée pour favoriser la diffusion (toutes nos expériences ont eu lieu à 800°C),
- des magnétrons en mode décompensé, une auto-polarisation apparaissant alors sur le substrat (~10V).

Il semble de plus qu'il faille alimenter les magnétrons en mode continu (DC). La raison essentielle d'un tel choix est la suivante. Sachant que la nitruration de la cible fait chuter le rendement de pulvérisation, nous avons initialement pensé qu'il était plus judicieux de travailler en mode radio fréquence (RF) sur la cible de titane car dans ce mode on peut imaginer pulvériser une cible, certes nitrurée, mais de composition chimique en surface sensiblement constante. Il se trouve que jusqu'à maintenant les dépôts réalisés en mode RF présentent la particularité d'être toujours trop riches en azote, et ce quelles que soient les conditions de dépôt, car on pulvérise alors une cible de TiN_x . L'intérêt de réaliser les dépôts en mode DC est d'avoir une plus grande consommation d'azote par la cible et donc d'avoir moins d'azote dans la couche réalisée. De plus, le mode DC en milieu réactif permet de faire chuter considérablement la vitesse de dépôt. Nous tendons donc vers des conditions de dépôt propice à la formation de Ti_2AlN .

Parmi les diverses expériences que nous avons entrepris selon le protocole précédemment évoqué, l'une des dernières semble présenter des prémices intéressantes. Les conditions de dépôts utilisées sont les suivantes :

- puissance sur la cible de Titane : $5W/cm^2$,
- puissance sur la cible d'Aluminium : $1.6W/cm^2$,
- tension de polarisation du porte-substrat : 30V,
- décompensation des magnétrons : 2 mm,
- débits d'azote et d'argon dans l'anneau de gaz (sccm): 8Ar/0.5N₂,
- débits d'argon sur les deux magnétrons : 0 sccm,
- température du porte-substrat: 800°C,
- pourcentage de laminage de la vanne de la pompe cryogénique : 27%, la pression dans l'enceinte de dépôt étant dans ces conditions égale à 0.7 Pa.

La présence importante d'azote dans nos couches nous ayant amené à réfléchir sur les possibilités permettant à la cible de titane de consommer plus d'azote, nous avons pensé introduire l'argon et l'azote exclusivement via l'anneau de gaz situé proche du substrat (Fig. IV.1). On peut alors imaginer de travailler dans le mode réactif avec une cible nitrurée, hypothèse qui reste

cependant à démontrer. Ces conditions de dépôts ont permis de déposer une couche mince sur trois substrats différents : $MgO(100)$, $Al_2O_3(0001)$ et $Si(100)$.

La composition chimique des films ainsi élaborés, mesurée par EDX, se trouve être $Ti_{0,52}Al_{0,48}$, c'est à dire que nous sommes loin de la stœchiométrie 2 : 1 voulue. Dans ce cas on doit s'attendre à trouver un film biphasé $\gamma-TiAl$ et α_2-Ti_3Al . L'analyse par DRX des films en géométrie symétrique (Bragg-Brentano) montre qu'il en est bien ainsi comme le montre la Figure IV-9 relative au film déposé sur $MgO(111)$.

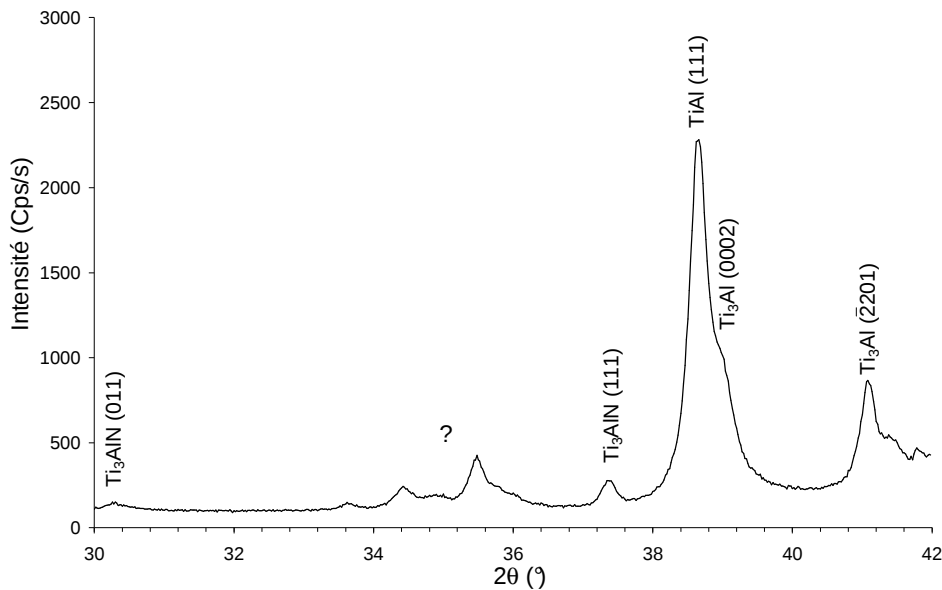


Figure IV.9 : spectre de DRX en géométrie symétrique $\theta/2\theta$ pour un film déposé sur $MgO(111)$.

On note en effet la présence d'un pic intense pour $2\theta = 38.65^\circ$ qui correspond sans ambiguïté à $TiAl(111)$ et c'est le seul attribuable à cette phase (texture (111)). On remarque au pied de ce pic un épaulement vers les grands angles qui coïncide avec $Ti_3Al(0002)$, ce qui est confirmé par la présence de la raie de diffraction $(\bar{2}201)$ de cette même phase pour $2\theta = 41.07^\circ$. Par contre il existe également des pics moins intenses du côté des petits angles qui ne peuvent pas être attribués à ces deux phases : seule la raie $(\bar{2}200)$ de Ti_3Al devrait apparaître dans ce domaine angulaire, mais pour $2\theta = 36^\circ$ où rien de bien net n'est visible. Si deux de ces pics additionnels peuvent être la signature de la pérovskite Ti_3AlN ainsi que nous le verrons par la suite, par contre les autres (marqués par un point d'interrogation sur la Figure IV.9) ne peuvent être indexés en l'état.

Afin d'avoir des informations complémentaires sur la nature des phase (autres que $TiAl$ et Ti_3Al) présentes dans ses films, nous avons réalisé des mesures par diffraction des rayons X en

géométrie asymétrique $\omega/2\theta$ sur un diffractomètre équipé d'un détecteur linéaire couvrant un domaine angulaire de 15° (cf. Figure IV.10).

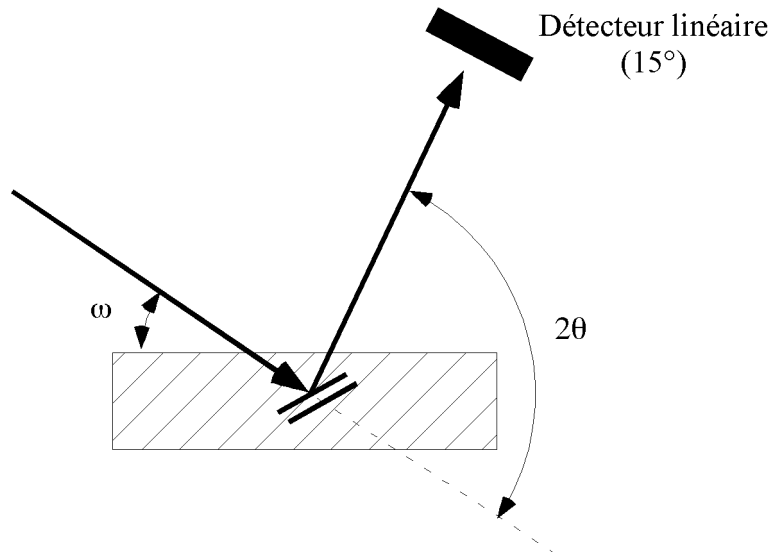


Figure IV.10 : schéma de principe de la diffraction des rayons X en géométrie $\omega/2\theta$.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X obtenus dans cette géométrie pour les dépôts précités apporte plus de questions que de réponses...

Sur silicium (100), le résultat est clair. Comme l'atteste la Figure IV.11, nous avons formation de la pérovskite Ti_3AlN . La seule remarque que l'on puisse faire est que les positions des pics de diffraction sont trouvées à plus petits angles que celles attendues ($2\theta_{(111)} = 37.695^\circ$, $2\theta_{(002)} = 43.805^\circ$ [17]) : les grains de cette phase seraient donc en tension.

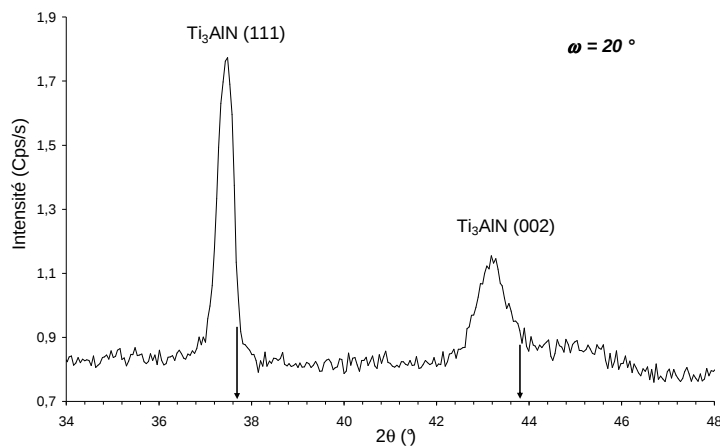


Figure IV.11 : spectre de DRX du film déposé sur silicium ($\omega = 20^\circ$). Les flèches indiquent les positions attendues pour la pérovskite Ti_3AlN [17].

Pour ce qui concerne l'échantillon déposé sur MgO (111), la situation est plus contrastée. Pour $\omega = 21.45^\circ$ (Figure IV.12-a), on retrouve un résultat analogue à ce qui est observé sur silicium (100), à savoir présence dans le film de grains contraints de Ti_3AlN dont la contribution est observable en géométrie symétrique (cf. Figure IV.9). Il faut noter la très grande largeur du pic attribuable aux plans (002) ainsi que sa très forte dissymétrie du côté des petits angles. On peut donc penser qu'il existe aussi une autre phase.

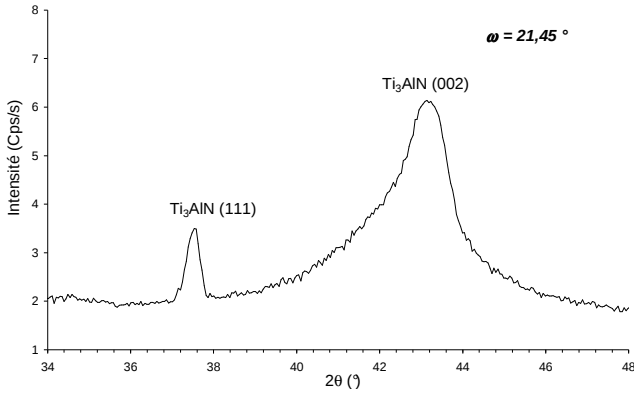


Figure IV.12-a : spectre de DRX du film déposé sur MgO pour $\omega = 21.45^\circ$.

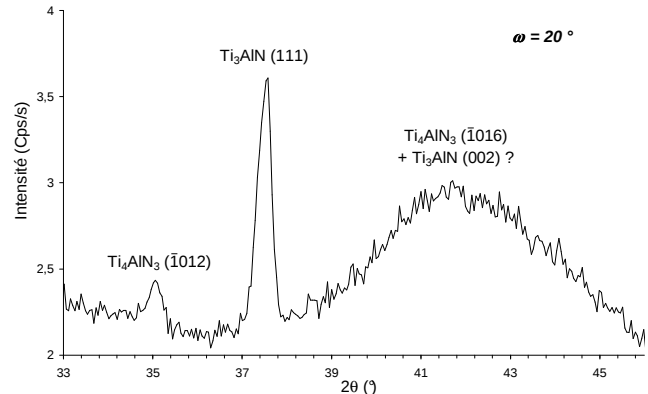


Figure IV.12-b : spectre de DRX du film déposé sur MgO pour $\omega = 20^\circ$.

Ceci est confirmé si l'on tilte légèrement ω vers les petits angles. Pour $\omega = 20^\circ$ (Figure IV.12-b) on note l'apparition d'un pic de diffraction pour $2\theta = 35.5^\circ$ alors que celui centré vers $2\theta = 41.7^\circ$ s'élargit tout en devenant plus symétrique. Puisque l'on a toujours la présence de Ti_3AlN (111), on doit admettre que ce pic large comprend pour partie une contribution de Ti_3AlN (002). On a donc bien ici formation de la pérovskite tout comme il est observé sur substrat de silicium.

Afin d'essayer de déterminer l'origine du pic observé pour $2\theta = 35.5^\circ$, nous avons réalisé une mesure pour une incidence plus rasante ($\omega = 6.5^\circ$) afin d'augmenter le parcours des rayons X dans la couche et ainsi augmenter l'intensité des pics de diffraction des phases composant la couche mince. Ainsi que le montre la Figure IV.13, le fait le plus marquant est la présence d'un pic de diffraction, certes peu intense mais relativement fin, à tout petit angle ($2\theta = 7.965^\circ$). L'observation d'une raie de diffraction à si petit angle implique qu'il existe dans le film une phase ayant au moins un de ses paramètres de maille qui est très grand. Une première hypothèse est la présence de la pérovskite Ti_3AlN que nous savons être présente, phase pouvant présenter une sous stoechiométrie en azote. Si ces lacunes sont ordonnées, il peut apparaître une sur-structure qui se manifeste par la présence d'un pic de diffraction aux faibles angles [19]. Une seconde hypothèse envisageable est de

regarder vers les phases MAX à base Ti, Al et N. On est alors naturellement conduit à penser à la seule 413 existante, à savoir Ti_4AlN_3 .

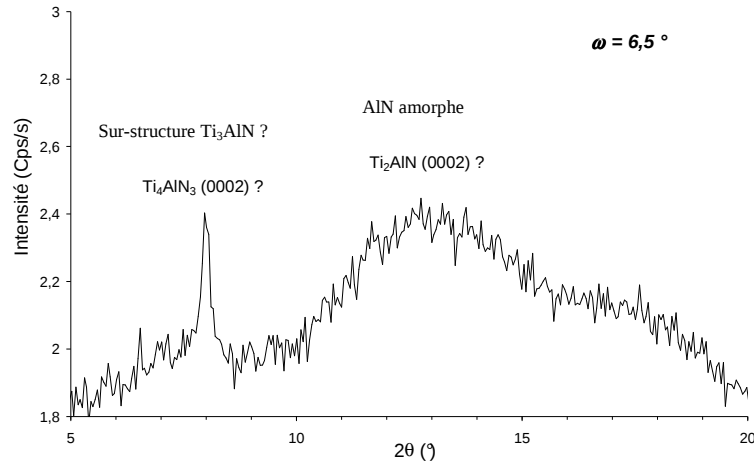


Figure IV.13 : spectre de DRX du film déposé sur MgO pour $\omega = 6.5^\circ$.

Si nous adoptons cette idée, la raie observée pour $2\theta = 7.965^\circ$ correspondrait aux plans (0002) d'où l'on déduit aisément que le paramètre c serait égal à 22.18 Å. En conservant cette hypothèse, le pic observé sur la figure IV.12-b pour $2\theta = 35.5^\circ$ peut être attribué aux plans $(\bar{1}012)$ et on obtient alors $a = 2.998\text{Å}$. Les valeurs des paramètres ainsi obtenus sont certes différents de celles reportés par M. Barsoum et coll. ($a = 2.988\text{ Å}$, $c = 23.372\text{ Å}$) [18], mais il ne faut pas oublier que cette phase est sous-stœchiométrique en azote. En effet, sous forme massive, sa composition est $Ti_4AlN_{2.9}$ et non Ti_4AlN_3 . Il n'est donc pas interdit de penser que Ti_4AlN_{3-x} puisse exister sur un domaine relativement étendu en x et que cette sous-stœchiométrie conduise à une diminution sensible du paramètre de maille selon l'axe c lorsque la quantité de lacunes d'azote devient très importante et que, par effet de Poisson, cela conduise à une augmentation du paramètre a . Il n'est pas non plus à exclure que les grains de Ti_4AlN_{3-x} contenus dans le film soient contraints (compression selon c et donc, par effet de Poisson, tension selon a). Il semble cependant que les amplitudes de variation des paramètres de maille soient trop grandes pour que cet hypothétique effet de contrainte suffise à expliquer ces dernières. La coexistence des deux effets (lacunes d'azote et contraintes) semble plus vraisemblable. Partant de cette idée de l'existence au sein du film d'une phase Ti_4AlN_{3-x} ayant comme paramètres de maille $a = 2.998\text{ Å}$, $c = 22.18\text{ Å}$, nous avons simulé à l'aide du programme CrystalDiffactTM ce que serait le spectre de DRX d'un monocristal dont la taille moyenne des grains est de 50 nm. Ce spectre virtuel est représenté sur la Figure IV.14 ci-dessous. Notre but ici est uniquement d'attirer l'attention sur la présence de nombreuses raies de

diffraction dans le domaine angulaire $35^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, ce qui est à rapprocher à ce qui est observé sur la Figure IV.12-b. En un sens, cela conforte notre hypothèse car il est bien évident que si Ti_4AlN_{3-x} il y a, les grains sont petits, vraisemblablement pleins de défauts et contraints, effets contribuant tous à l'élargissement des raies de diffraction. Dans ce domaine angulaire on aurait donc une addition de raies larges et peu intenses auxquelles se superposent celles de Ti_3AlN , qui semble être la phase majoritaire, ce qui pourrait correspondre au large pic observé.

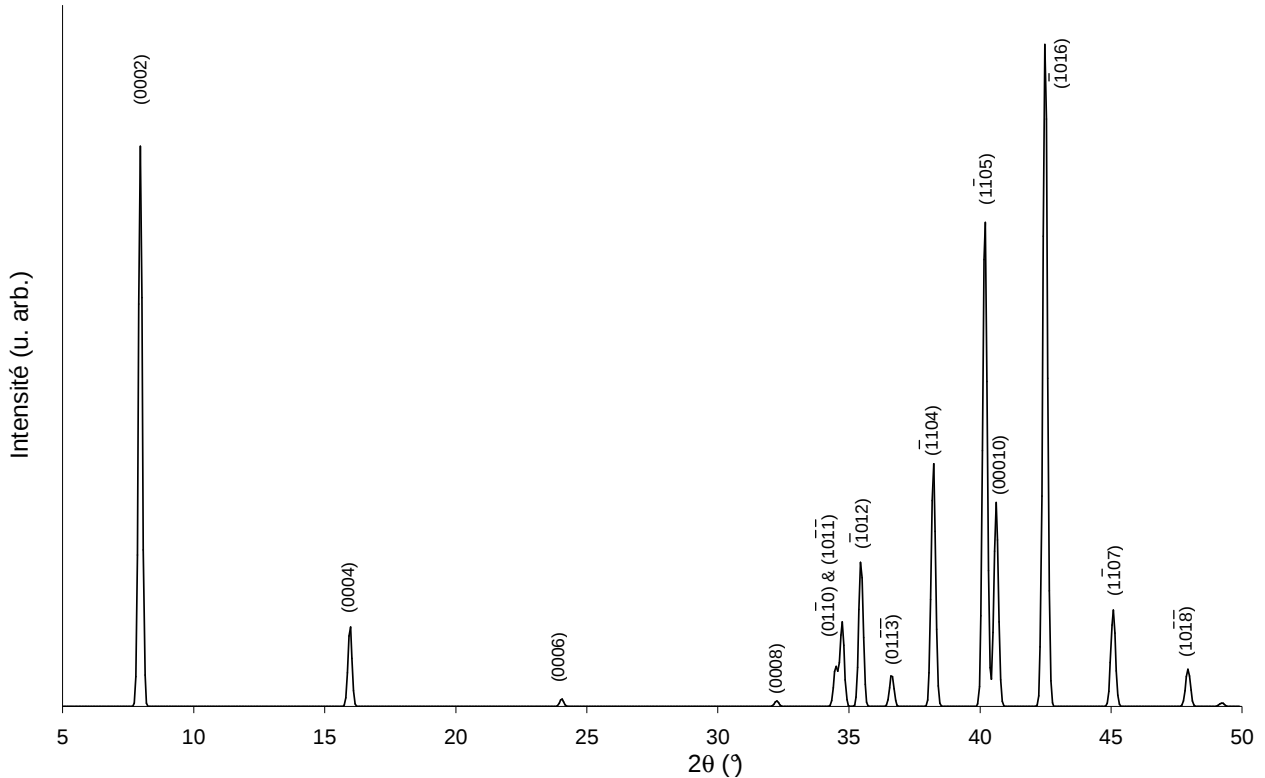


Figure IV.14 : spectre DRX théorique de Ti_4AlN_{3-x} ($a=2.998 \text{ \AA}$, $c=22.18 \text{ \AA}$).

Pour en terminer avec cet échantillon, notons sur la Figure IV.13 un très large pic centré vers $2\theta = 13^\circ$. Ceci correspond à ce qui est attendu pour les plans (0002) de Ti_2AlN , mais la présence de cette phase semble encore plus hypothétique que celle de Ti_4AlN_{3-x} . Si grains de 211 il y avait, ils seraient vraiment sub-nanométriques et rien dans le domaine des grands angles ne vient supporter cette hypothèse. Il est plus probable que cela provienne de la géométrie et du montage utilisés (fluorescence ?).

Le cas du film déposé sur saphir est encore différent comme il est montré sur les Figures IV.15-a et IV.15-b. On note sur la première ici aussi la présence d'un pic de diffraction fin et peu intense pour $2\theta = 7.92^\circ$ qui, toujours dans l'hypothèse d'une phase $4/3 Ti_4AlN_{3-x}$ conduit à un paramètre de maille $c = 22.31 \text{ \AA}$.

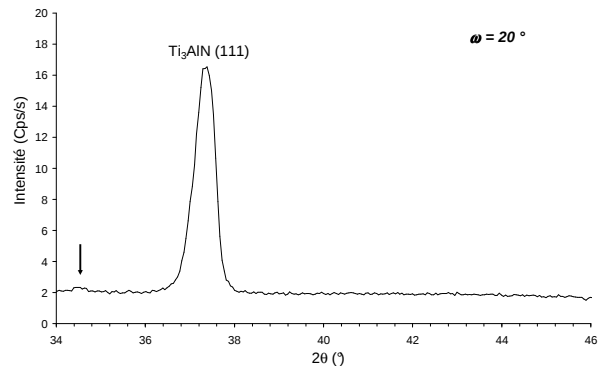
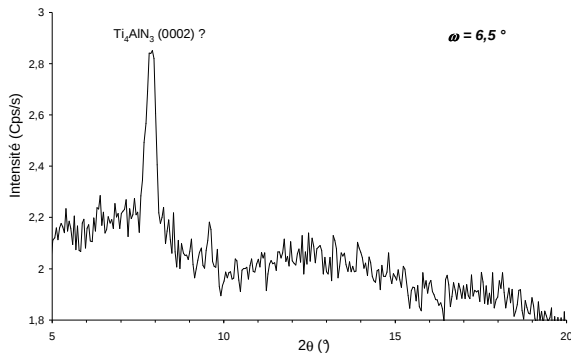


Figure IV.15-a : spectre de DRX du film déposé sur Al_2O_3 pour $\omega = 6.5^\circ$. **Figure IV.15-b** : spectre de DRX du film déposé sur Al_2O_3 pour $\omega = 20^\circ$.

Par contre rien ne vient conforter cette hypothèse du côté des grands angles (on note juste un très faible pic vers $2\theta = 34.6^\circ$ indiqué par une flèche sur la Figure IV.15-b) où l'on observe uniquement la présence d'une raie de diffraction attribuable à Ti_3AlN (111).

Pour résumer, l'ensemble des résultats de cette série d'expériences, qui est l'une de nos toutes dernières, montre que certes nous n'avons pas encore trouvé les conditions conduisant à la formation de Ti_2AlN , mais que nous nous en approchons. En effet, en l'état actuel et en faisant abstraction du fait que nous n'avons pas la stœchiométrie Ti_2Al , nous formons essentiellement la pérovskite Ti_3AlN , résultat encourageant dans la mesure où, si l'on en croit les travaux de Joelsson et coll. [13-14], cette phase apparaît pour des pressions partielles d'azote légèrement inférieures à celles requises pour la formation de la phase MAX 211 : il nous resterait donc à augmenter la pression partielle d'azote tout en s'assurant que l'on ait bien la stœchiométrie Ti_2Al nécessaire à la croissance de Ti_2AlN . Enfin nous avons vu que nous pouvions penser être dans des conditions proches de celles permettant de synthétiser la phase 413. Sa présence reste néanmoins en l'état une hypothèse qui reste à confirmer ou infirmer par des analyses complémentaires, notamment par Microscopie Electronique en Transmission.

IV. Discussion et conclusion

Le premier but que nous nous étions fixés était la formation de TiN sur substrat modèle. Après une période de rodage et de rectification de certains problèmes sur le bâti magnétron PUMA, nous avons réussi à former TiN en épitaxie sur MgO (111), et ce sans avoir besoin de paramètres de dépôts très stricts. Nous pouvons dire que la formation de TiN ne nécessite pas une température élevée (la température ambiante peut même suffire), une vitesse de dépôt de quelques angströms par seconde, une pression voisine de 10^{-3} mbar, et ceci que les magnétrons soient décompensés ou non. Un désaccord de maille relativement faible ($\approx 0.66\%$ avec MgO (111)) permet une nucléation et une formation de TiN aisée. Malheureusement, cette facilité de formation de TiN rend très difficile celle de la phase MAX.

Nous nous sommes ensuite attachés à la recherche des conditions expérimentales conduisant à formation de la phase MAX. Nous avons tout d'abord réalisé différents essais avec une cible de stœchiométrie Ti_2Al . Ne parvenant pas à obtenir une bonne stœchiométrie pour le film déposé, cette voie fût abandonnée au profit d'un processus de dépôt faisant appel à deux, voir trois, cibles (titane et aluminium). L'étude de l'influence des paramètres de dépôts constitua la plus grande partie du travail réalisé durant les deux dernières années de thèse. Cela passe, bien évidemment, par l'obtention de la stœchiométrie Ti_2Al , tâche qui s'avère difficile du fait du mode réactif utilisé et de l'ignorance où nous étions de la composition du plasma : nous ne pouvions donc pas contrôler les quantités d'azote et d'argon présentes en son sein. De plus, la quantité d'azote présente dans les couches minces n'étant pas mesurable directement avec les appareils du laboratoire, nous avons travaillé par essai-erreur sans pouvoir contrôler cet important paramètre. Nous pouvons dire que le changement d'un seul paramètre remet en cause la stœchiométrie finale. Vu le grand nombre de paramètres expérimentaux et leur forte interdépendance, il est aisé de comprendre que la formation de la phase MAX reste difficile, car en compétition avec la phase $(Ti,Al)N$.

Cependant, suite aux différents essais réalisés et aux rares publications existantes [13-15] certains paramètres de dépôts semblent jouer un rôle crucial sur la synthèse de la phase MAX. Il est à noter que nous avons repris exactement les conditions expérimentales des publications susnommées lors d'un essai et que nous n'avons pas obtenu Ti_2AlN . Il reste donc des zones d'ombre pour permettre de synthétiser la phase MAX en changeant de bâti de dépôt. Aujourd'hui, nous sommes à même de proposer une liste des différents paramètres paraissant incontournables : une température supérieure à $700^\circ C$, une faible vitesse de dépôt (inférieure à quelques Å/s), une

pression (de l'ordre de 0.8 Pa) et un ratio Ar/N₂ durant le dépôt relativement élevés. Une grande vitesse de pompage de l'enceinte constitue aussi un facteur important.

Lors de nos dernières expériences, nous avons "approché" les conditions permettant la synthèse de Ti₂AlN sans pouvoir toutefois atteindre ce but. Il reste en particulier à trouver les conditions permettant d'obtenir la stœchiométrie Ti₂Al dans notre couche. L'installation sur le bâti PUMA d'un spectromètre de masse permettra de collecter de précieuses informations sur la composition et la nature du plasma. Avec ce nouvel outil d'analyse, nous travaillerons en connaissant les pressions partielles d'azote et d'argon, quantités qui nous ont fait cruellement défaut durant la thèse. La répercussion du changement d'un paramètre sur la composition du plasma pourra être obtenue immédiatement. Cela offrira la possibilité de modifier les paramètres de dépôt en temps réel afin d'améliorer la qualité du film en cours de croissance.

Bibliographie

- [1] Sigmund P., Physical Review **184** (1969) 383-416.
- [2] Sigmund P., "Introduction to sputtering" in "Fundamental Process in Sputtering of Atoms and Molecules" edited by Sigmund P. (The Royal Danish Academy of Sciences and letters, Copenhagen, 1993).
- [3] Bessot J.J., "Dépôts par pulvérisation cathodique", Les techniques de l'ingénieur **M 1657** (Paris, 1984) 1-24.
- [4] Wasa K. et Hayakama Sh., "Handbook of Sputter Deposition Technology - Principles, Technology and Applications" (Noyes Publications, 1992).
- [5] Debal F., Thèse, Université de Mons-Hainaut, Belgique (1998).
- [6] Berg S. et Nyberg T., Fundamental understanding and modelling of reactive sputtering processes, Thin Solid Films **476** (2005) 215-230.
- [7] Musil J., Baroch P., Vlacek J., Nam K.H. et Han J.G., Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends, Thin Solid Films **475** (2005) 208-218.
- [8] Kaldec S. , Musil J. et Vyskocil, J. Phys. D, Appl. Phys. **19** (1986) L187-L190.
- [9] Howson R.P., Danson N. et Safi I., High rate reactive sputtering using gas pulsing: A technique for the creation of films onto large, flat substrates, Thin Solid Films **351** (1999) 32-36.
- [10] Martin N., Bally A.R., Hones P., Sanjinés R. et Lévy F., High rate and process control of reactive sputtering by gas pulsing: The Ti-O system, Thin Solid Films **377-378** (2000) 550-556.
- [11] Bräuer G., Szczyrbowski J. et Tegen G., Some properties of TiO_2 -layers prepared by mid-frequency and dc reactive magnetron sputtering, Journal of Non-Crystalline Solids **218** (1997) 35-37.

- [12] Kirchoff V., Kopte T., Winkler T., Schulze M. et Wiedemuth P., Surface & Coatings Technology **98** (1998) 297-300.
- [13] Joelsson T., Hörling A., Birch J. et Hultman L., Single crystal Ti_2AlN thin films, Applied Physics Letters **86** (2005) 111913-1-3.
- [14] Joelsson T., Thèse, Université de Linköping, Suède (2005).
- [15] Beckers A., Schell N., Martins R.M.S., Mücklich A., Möller W. et Hultman L., microstructure and nonbasal-plane growth of epitaxial Ti_2AlN thin films, Journal of Applied Physics **99** (2006) 034902-1-8.
- [16] M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald et A.N. Syverud, JANAF Thermodynamic Tables, Third Ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**, Supp. 1 (1985).
- [17] G. Hug, communication privée.
- [18] M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy et A. Berner, J. Amer. Cer. Soc. **82** (1999) 2545.
- [19] G. Hug, Communication privée.

Conclusion générale

L'objectif premier de cette thèse était de synthétiser Ti_2AlN sous forme de couches minces. Pour cela, nous avons mis en œuvre trois méthodes d'élaboration permettant ainsi d'explorer trois approches différentes, à savoir : la diffusion lors d'un recuit de multicouches, la nitruration plasma et la pulvérisation cathodique magnétron réactive.

Nous avons tout d'abord réalisé des multicouches TiN/TiAl en ajustant les épaisseurs de chaque couche élémentaire de manière à obtenir une stœchiométrie globale Ti_2Al . Après un recuit sous vide, nous avons observé la formation de Ti_2AlN dans les couches initialement de composition chimique TiAl tout en conservant une structure en multicouche. Différentes caractérisations pré et post recuit ont été réalisées pour tenter d'appréhender quel était le processus conduisant à la formation de la phase MAX. Parmi celles-ci, l'analyse des résultats obtenus par XPS et SDL a permis de comprendre que c'est la présence d'azote avant le recuit dans la couche de TiAl qui est le facteur clé pour la formation de la phase MAX. Ces mêmes expériences nous ont également permis de constater la présence d'aluminium dans la couche de TiN après recuit, la diffusion de cet élément permettant d'obtenir la bonne stœchiométrie $2\text{Ti}:\text{Al}$ dans les couches de Ti_2AlN . Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'un compromis entre le temps (temporisation) séparant le dépôt de deux couches élémentaires successives et la période de la multicouche. Pour cet optimum, la concentration en azote dans les couches de TiAl est favorable à la nucléation de la phase MAX lors du recuit. Notre série d'expériences indique que le meilleur compromis est une temporisation de 1 minute et une période $\Lambda = 16$ nm dans les conditions de dépôt utilisées. Nous obtenons ainsi finalement un super réseau $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}$.

Nous avons ensuite réalisé différentes expériences de nitruration plasma à haute température (900°C) sur des échantillons de TiAl massifs ou sous forme de couches minces. Nous avons tout d'abord observé que la nitruration d'alliages ayant la stœchiométrie Ti_2Al , a priori plus adéquate pour la formation de Ti_2AlN , ne conduisait pas à un résultat aussi bon qu'en partant d'une composition équiatomique. La principale raison est, du fait que les expériences sont réalisées à haute température, il y a croissance de la phase Ti_3Al au sein de laquelle l'azote est beaucoup plus fortement soluble que dans la phase TiAl . Les nitrurations de TiAl , que ce soit des échantillons massifs ou sous forme de films minces, conduisent à l'obtention en surface de la phase MAX recherchée. Si la taille initiale des grains de TiAl a une influence certaine sur la quantité de Ti_2AlN formée (elle est plus importante pour les films minces à petits grains), le revêtement obtenu se présente toujours sous la forme d'une

couche discontinue de grains de Ti_2AlN possédant une taille submicronique. Le fait d'observer que la taille des grains de la phase MAX est identique quel que soit la taille des grains de l'alliage de départ (massif : gros grains, film : petits grains) s'explique comme suit. Après la formation de germes stables de Ti_2AlN par précipitation de l'azote dans TiAl , la croissance des grains est lente et leur coalescence quasi-inexistante (caractère céramique). Ceci est à rapprocher de ce qui est observé dans la synthèse des phases MAX sous forme massive par HIP : les cinétiques de formation et de croissance sont très lentes, les phases MAX étant de très bonnes barrières de diffusion. Enfin, cette croissance limitée s'avère préjudiciable à la formation d'un revêtement ayant pour fonction de servir de barrière de diffusion. En effet, en l'état, la discontinuité des revêtements étudiés interdit d'envisager leur emploi pour d'éventuelles applications.

La recherche des conditions d'élaboration de couches minces monocristallines de Ti_2AlN par pulvérisation cathodique magnétron réactive n'a malheureusement pas pu aboutir à des résultats concluants à ce jour. En effet, il a tout d'abord fallu installer le bâti de dépôt PUMA et résoudre les nombreux problèmes inhérents à la mise en œuvre d'une nouvelle machine... Une fois cette étape franchie, nous avons commencé, pour nous familiariser avec les dépôts réactifs, par étudier la formation de couches minces texturées ou épitaxiées de TiN . Nous avons ensuite recherché quelles pouvaient être, pour notre bâti, les conditions de dépôts favorables à la formation de Ti_2AlN . Cependant la méconnaissance de la composition du plasma pendant les dépôts réactifs a rendu très difficile la formation de la phase MAX, formation en perpétuelle compétition avec celle de la phase cubique $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$. De nouveau, on retrouve ici toute l'importance des facteurs cinétiques qui sont, plus que la température, les facteurs prépondérants. Néanmoins, nous avons pu, en toute fin de thèse, mettre en évidence la phase pérovskite Ti_3AlN , résultat encourageant si l'on en croit les études menées par une équipe suédoise. La prochaine étape consiste en la recherche des conditions permettant d'obtenir la stœchiométrie $2\text{Ti}:\text{Al}$ qui nous fait jusqu'à présent défaut. L'arrivée au laboratoire d'un spectromètre de masse nous apportera les informations quantitatives nécessaires à ce but.

Suite aux différents travaux réalisés durant ces trois années de thèses, il paraît intéressant d'évoquer quelques perspectives. Tout d'abord, les super-réseaux $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ mériteraient une étude plus approfondie. En effet, nous avons vu que l'insertion d'azote dans TiAl était le facteur clé. Nous pouvons maintenant, à l'aide du spectromètre de masse par

exemple, reprendre ce type d'expérience dans le bâti PUMA tout en contrôlant la pression partielle d'azote, le ratio Ti/Al par suivi optique des raies d'émission et de la température afin d'optimiser la structure cristalline de la multicouche. Il serait alors intéressant d'étudier les propriétés, notamment mécaniques, de tels super-réseaux. En effet, l'alternance de couches de forte et de faible dureté dans un tel super réseau peut être à l'origine d'une forte amélioration de la ténacité par rapport à celle d'une couche de TiN pure. Enfin, la présence d'aluminium dans les couches de TiN peut laisser penser que de tels systèmes possèdent de bonnes propriétés de résistance à l'oxydation.

La nitruration d'alliages de TiAl peut quant à elle évoluer vers des expériences réalisées à partir de substrats monocristallins possédant un excellent état de surface (non écroui, non oxydé,...). Ceci permettrait tout d'abord de mieux comprendre quels sont les mécanismes de formation de la phase MAX. On peut également se demander s'il ne serait pas possible de transformer une couche mince de TiAl déposé sur un monocristal en une couche monocristalline de Ti_2AlN en épitaxie.

Annexes

Annexe I

Description des appareils de dépôts et nitruration.

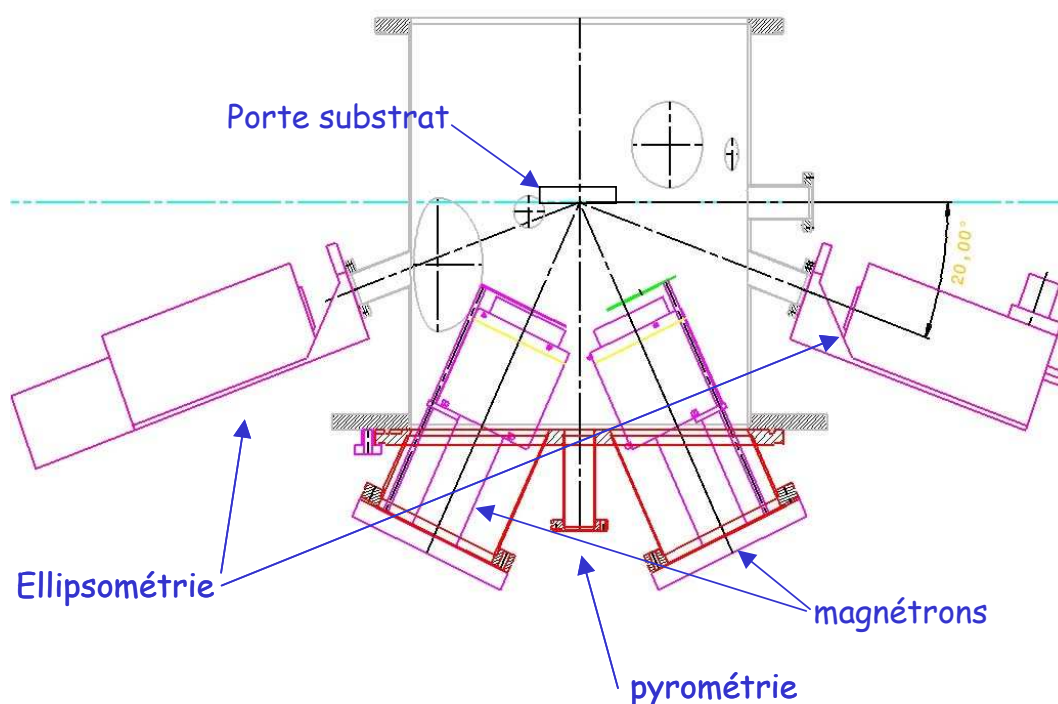
A. Bâti de PULvérisation MAgnétron (PUMA)

Lors de sa conception au Laboratoire de Métallurgie Physique, le bâti magnétron devait répondre à un cahier des charges bien précis. Il devait offrir la possibilité de réaliser des co-dépôt et multicouches (3 magnétrons), ainsi que des dépôts en mode réactifs (nitrures ou oxydes). Le vide devait être propre (pompage primaire sec, secondaire cryogénique). Il était également demandé un sas d'introduction (pompe turbomoléculaire) et le porte objet devait être à la fois tournant (de 0 à 100 tours/min), chauffant (800°C) et pouvoir être polarisé en RF (isolants). Cette partie est relativement complexe d'un point de vue technologique et source de quelques déboires. De plus l'enceinte devait comprendre un certain nombre de passages permettant l'installation éventuelle de divers appareillages de caractérisation in-situ (ellipsométrie, RHEED, pyrométrie, mesures optique de contraintes, sonde RF, spectromètre de masse, etc.).



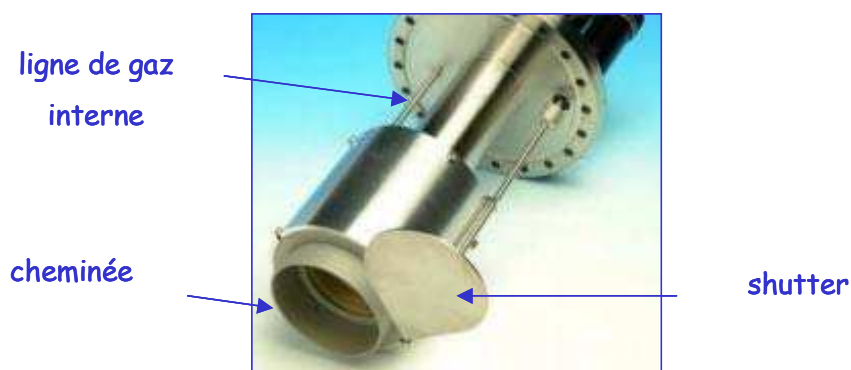
Vue des trois magnétrons

Plan de l'enceinte



Plan en coupe de l'enceinte.

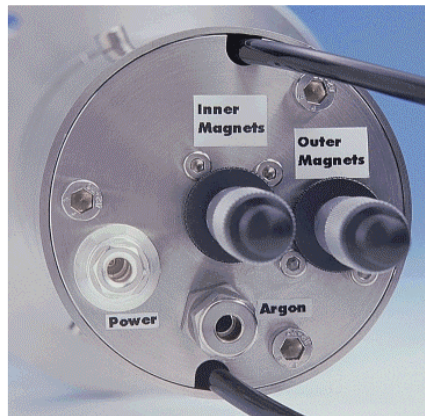
Les trois cathodes sont des magnétrons GENCOA™ alimentés par trois générateurs AdvancedEnergy™ dont deux sont continus (puissance : 1,5 kW) et le troisième radiofréquence (puissance : 1,2 kW).



Vue d'une cathode magnétron.

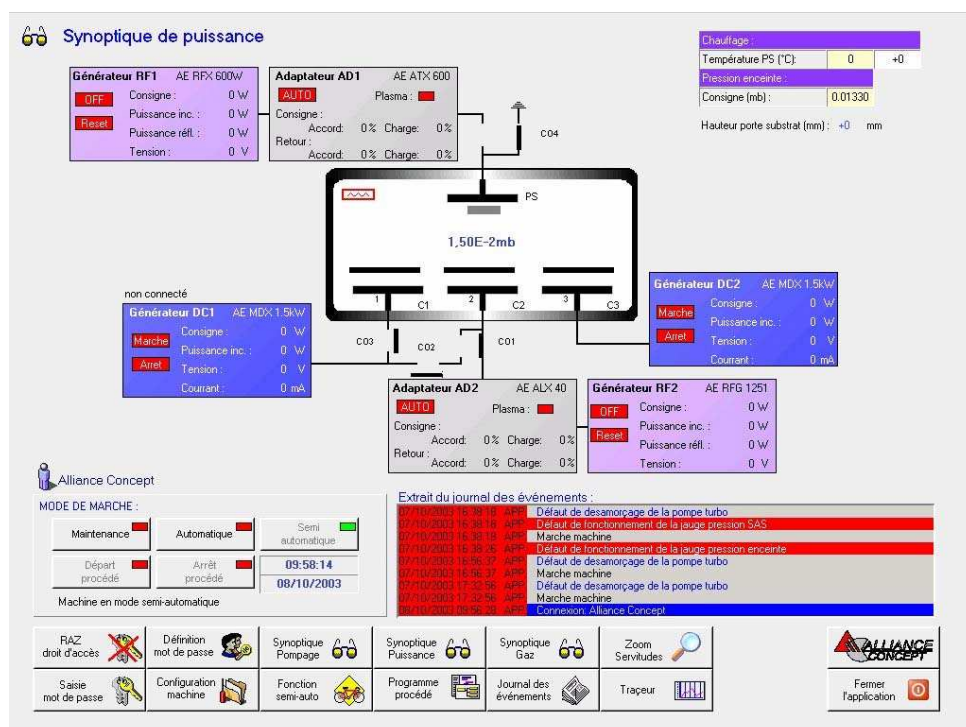
Une des particularités de ces magnétrons est que l'injection de l'argon est très proche de la cible ce qui permet une diminution de la pression de travail dans l'enceinte (il faut injecter très peu de gaz). Lors d'un dépôt en mode réactif, cela permet de séparer les gaz provenant des magnétrons

du gaz réactif injecté dans l'anneau de gaz au niveau du porte-substrat. La cheminée évite une contamination trop importante de la cible lors de dépôt réactif ou d'un codépôt. Le shutter, lorsqu'il est fermé, permet un nettoyage de la surface de la cible avant dépôt. La photo ci-dessous de la base d'un des magnétrons montre le système de vis micrométriques permettant l'ajustement des positions des aimants (modes compensé ou non-compensé).



Vue de la base d'une cathode magnétron.

Toutes les fonctions sont gérées par un automate qui est commandé par un logiciel informatique dont l'un des synoptiques est présenté ci-dessous (synoptique de puissance).



B. Bâti de pulvérisation par faisceau d'ions NORDIKO 2000.

Pour tenter de synthétiser Ti_2AlN et pour obtenir nos multicouches TiN/TiAl , nous avons utilisé le système de pulvérisation à double faisceau d'ion NORDIKO 2000. La configuration de cette enceinte de dépôt est décrite ci-dessous sur les figures II.1 et II.2. Parmi les principales caractéristiques de ce système, notons que les canons à ions sont associés à des canons neutraliseurs. De plus, le faisceau est focalisé sur le centre de la cible à l'aide de grilles concaves en Molybdène ce qui permet d'éviter qu'une quantité importante d'ions Ar^+ ne vienne pulvériser les parois de l'enceinte. Notons également qu'une bonne qualité du vide est assurée à l'aide de deux pompes cryogéniques. Avant dépôt, des pressions de $2 \cdot 10^{-7}$ Pa sont obtenues puis sont maintenues à 10^{-4} Pa au cours des expériences après injection de gaz de haute pureté dans le canon à ion pulvérisateur. Les échantillons placés à 0,225 m de la cible sont placés sur un porte-échantillon tournant, assurant une bonne homogénéité des couches aussi bien en épaisseur qu'en composition, quelle que soit la température de ce dernier. La montée en température (jusqu'à 800°C) est assurée par un four à lampe placé à l'arrière du porte-échantillon.

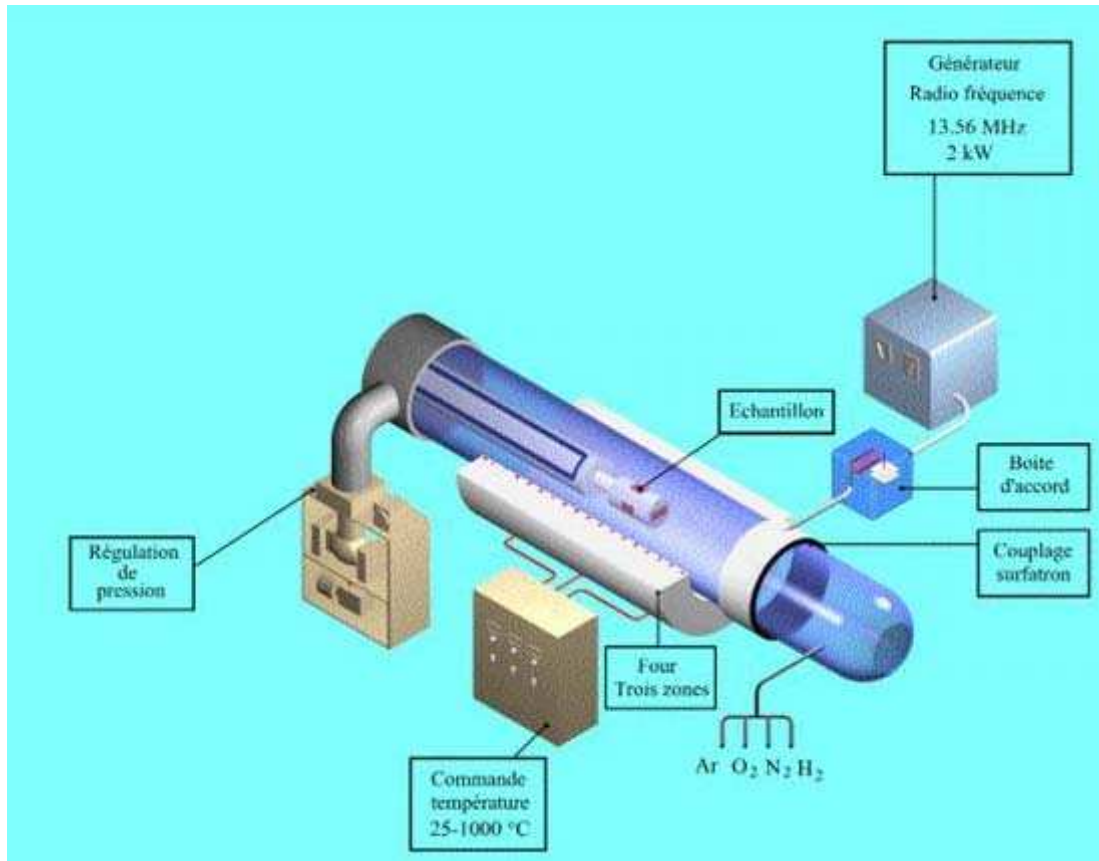


Photographie de l'intérieur de la chambre de pulvérisation de l'appareil de dépôt NORDIKO : On peut distinguer le porte-cible en haut à gauche, le porte-échantillon en bas à droite et les deux canons : le premier, en haut à droite, servant à pulvériser la cible de Ti et Al au moyen d'un faisceau d' Ar et le second, en bas à gauche, dit « canon d'assistance » permet d'introduire l'azote dans la couche en croissance.

Dans le cadre de nos expériences, la copulvérisation du titane et de l'aluminium a été effectuée à l'aide d'un faisceau d'argon (Courant : 80 mA, Energie : 1200 eV).

C. Bâti de nitruration URANOS.

Pour la réalisation des nitrurations des couches minces et des échantillons massifs, nous avons utilisé le Bâti URANOS. Ci-après est brièvement décrit le principe de fonctionnement de cette unité.



Principales caractéristiques :

Mélange de gaz (N_2 , O_2 , H_2 , Ar).

Pression de travail : 0,1 à 100 μb .

Température de traitement : 150 à 900°C.

Pompe turbomoléculaire, Pression de base : $7 \cdot 10^{-7}$ mb.

Echantillon placé au potentiel flottant, pas de pulvérisation de la surface.

Ellipsométrie spectroscopique in situ.

Dans le cadre de la thèse, nous avons utilisé les conditions décrites dans le chapitre III.

Annexe II

Modélisation de la pulvérisation réactive

Nous allons brièvement présenter le modèle de Berg et Nyberg* qui est celui qui permet de mieux comprendre quel est le rôle des divers paramètres physiques intervenant lors d'un dépôt réactif.

Lorsqu'un flux de gaz réactif d'azote pénètre dans l'enceinte du magnétron, il y a trois sources indépendantes de consommation de ce gaz, et donc trois flux, caractéristiques de :

- la nitruration de la cible : ϕ_1
- du film déposé ainsi que du dépôt sur l'ensemble de l'enceinte : ϕ_2
- du pompage : $\phi_{\text{pompe}} = p_n \times V_{\text{pompe}}$ où p_n représente la pression partielle de N_2 et V_{pompe} la vitesse de pompage.

Le flux total consommé est donc égal à :

$$\phi_{\text{tot}} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_{\text{pompe}} \quad (1)$$

Si A_1 représente l'aire de la cathode et A_2 celle de l'enceinte, il suffit alors de considérer θ_i , la fraction de surface où se déroule la réaction. Pour simplifier le problème, il est judicieux de faire l'hypothèse, non vérifiée* mais utile, que le nitrure se dépose sans se dissocier. Il y a alors besoin de six flux pour décrire le phénomène de pulvérisation (voir schéma). Ce sont :

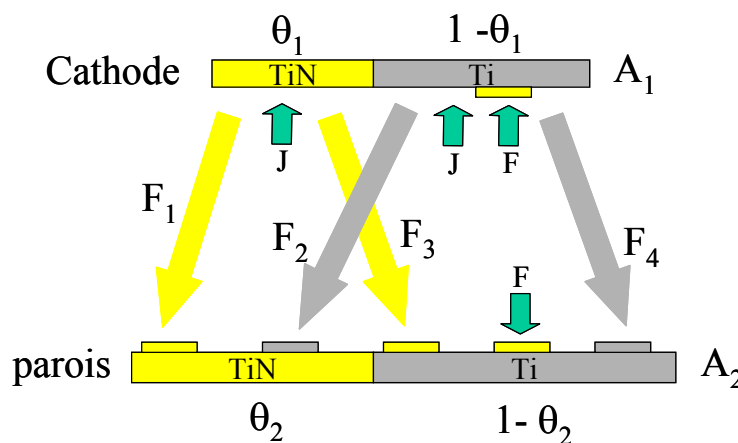


Schéma illustrant les notations utilisées.

- F_1 : TiN pulvérisé depuis la partie nitrurée de A_1 vers la partie déjà nitrurée de A_2 .

- F_2 : Ti pulvérisé depuis la partie non nitrurée de A_1 vers la partie déjà nitrurée de A_2 .
- F_3 : TiN pulvérisé depuis la partie nitrurée de A_1 vers la partie non nitrurée de A_2 .
- F_4 : Ti pulvérisé depuis la partie non nitrurée de A_1 vers la partie non nitrurée de A_2 .
- F : N_2 libre dû à la pression partielle et uniquement consommée par les parties non

$$\text{nitrurées : } F = \frac{p_N}{\sqrt{2\pi \cdot kT}}$$

- J/e : Flux Ar^+ décapant la cathode.

Nous pouvons facilement constater que la partie nitrurée de A_2 , notée θ_2 , ne dépend pas de F_1 et F_4 . Par contre, θ_2 diminue à cause de F_2 car cette portion de TiN est recouverte par du Ti métal, mais augmente avec F_3 pour la raison inverse. De plus, les fractions de surface de titane capturent une partie de l'azote libre F pour former TiN, ce qui diminue les fractions $(1 - \theta_i)$ non encore nitrurées.

Pour poursuivre, il est nécessaire de définir quelques termes :

- Y_{Ti} et Y_{TiN} : rendements de pulvérisation dus à l'argon.
- α_1 et α_2 : coefficients de collages de N_2 sur le titane de A_1 et de A_2 respectivement.
- N : nombre de molécules de N_2 par unité d'aire réagissant avec le titane.

Il faut remarquer que le coefficient de collage de l'azote sur les surfaces nitrurées est négligeable.

Dès lors, il est aisé de trouver $\frac{dN}{dt}$ pour A_1 et A_2 en régime stationnaire ($\frac{dN}{dt} = 0$). On obtient ainsi

les deux expressions suivantes :

$$2\alpha_1 \cdot F \cdot (1 - \theta_1) - \frac{J}{e} \cdot Y_{TiN} \cdot \theta_1 = 0 \quad (2)$$

$$\text{et } 2\alpha_2 \cdot F \cdot (1 - \theta_2) - \frac{J}{e} \cdot Y_{TiN} \cdot \theta_1 \cdot \frac{A_1}{A_2} \cdot (1 - \theta_2) - \frac{J}{e} \cdot Y_{Ti} \cdot (1 - \theta_2) \cdot \frac{A_1}{A_2} \cdot \theta_2 = 0 \quad (3)$$

L'azote consommé se calcule en substituant dans les équations suivantes les valeurs de F , θ_1 , θ_2 déduites des équations 1,2 et 3 :

$$\phi_1 = \alpha_1 F (1 - \theta_1) A_1$$

$$\phi_2 = \alpha_2 F (1 - \theta_2) A_2$$

Avec ϕ_{pompe} provenant de l'équation $\phi_{\text{pompe}} = p_n \times V_{\text{pompe}}$, il est alors possible de connaître la pression partielle d'azote en fonction du flux ϕ_{tot} entrant dans l'enceinte. Puisque $\phi_{\text{tot}} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_{\text{pompe}}$, on obtient :

$$\phi_{\text{tot}} = \alpha_1 F (1 - \theta_1) A_1 + \alpha_2 F (1 - \theta_2) A_2 + p_n \times V_{\text{pompe}}.$$

Il suffit maintenant de calculer le flux pour différentes valeurs de pression partielle N_2 et construire ainsi un graphe $p_n = f(\phi_{tot})$. Il est aussi possible de déterminer la vitesse de dépôt R en fonction de p_n par l'expression :

$$R = [Y_{TiN} \cdot \theta_1 - Y_{Ti}(1 - \theta_1)] \cdot J/e$$

Seuls huit paramètres sont donc nécessaires pour déterminer la pression partielle et la vitesse de dépôt : les coefficients de pulvérisations du Ti et TiN, les coefficients de collages, le courant, la vitesse de pompage et les surfaces de la cathode et du substrat.

*Berg S. et Nyberg T., Thin Solid Films **476** (2005) 215-230.

Résumé

Les objectifs de ce travail sont la réalisation de revêtements et de couches minces de Ti_2AlN (phase de Hägg ou phase MAX 211). Ces composés ternaires allient les meilleures propriétés des céramiques et des métaux. Nous avons mis en œuvre trois approches expérimentales pour synthétiser ce matériau. Nous avons tout d'abord réalisé des multicouches TiAl/TiN par pulvérisation ionique. Après recuit à 600°C , nous avons pu mettre en évidence la formation de super-réseaux $(\text{Ti,Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}$. Les caractérisations structurales et chimiques (DRX, MET, HRMET, EELS, XPS) ont permis de montrer que la présence d'azote dans les couches de TiAl avant recuit est responsable de la formation ultérieure de la phase MAX. Le recuit s'accompagne d'une diffusion de l'aluminium en excès vers les couches de TiN . Dans une seconde approche, nous avons élaboré des revêtements de Ti_2AlN par nitruration plasma à haute température d'alliages TiAl massifs ou en couches minces. Nous avons montré qu'il y avait formation d'un revêtement polycristallin de Ti_2AlN dont la taille de grains est limitée par la diffusion. Enfin, nous avons entrepris la réalisation de couches minces de TiN épitaxiées sur MgO par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Cette dernière s'est poursuivie par la recherche des paramètres de dépôt permettant la synthèse de Ti_2AlN . Pour le jeu de paramètres de dépôt exploré, seules ont été formées les phases cubiques $(\text{Ti,Al})\text{N}$ et Ti_3AlN . Il semble que, du fait de sa faible cinétique de croissance, les fenêtres de variation des paramètres de dépôt conduisant à la nucléation et à la croissance de la phase MAX sont relativement étroites.

Mots clés : couches minces, revêtements, Ti_2AlN , TiAl , TiN , multicouches, nitruration plasma, magnétron sputtering.

Abstract

The objectives of this work are the synthesis of coatings and thin films of Ti_2AlN (Hägg phase or 211 MAX phase). These ternary alloys combine the best properties of ceramics and metals. Three experimental approaches were used to synthesize this material. At first, we deposit TiAl/TiN multilayers by using ion-beam sputtering. After an annealing at 600°C , we evidenced the formation of $(\text{Ti,Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ superlattices. Structural and chemical characterizations (XRD, TEM, HRTEM, EELS and XPS) have shown that the nitrogen introduced in the TiAl layers during deposition is responsible of the MAX phase formation after annealing. Aluminium atoms in excess diffuse towards the TiN Layers. In the next approach, we performed Ti_2AlN coatings onto bulk or thin films TiAl alloys by high temperature plasma nitridation. We have shown that this process leads to Ti_2AlN polycrystalline coatings which grain size is limited by diffusion processes. At least, we performed epitaxial TiN thin films deposition onto MgO substrates by reactive cathodic magnetron sputtering. The same experimental technique was then used to search for the set of experimental parameters allowing for Ti_2AlN synthesis. For the experimental set of parameters probed to date, only the cubic phases $(\text{Ti,Al})\text{N}$ and Ti_3AlN have been observed. It seems therefore that, due to its low kinetic of growth, the windows of variations of the deposition parameters to be used for nucleation and growth of the MAX phase are quite narrow.

Keywords: Thin films, coatings, Ti_2AlN , TiAl , TiN , multilayers, plasma nitridation, magnetron sputtering.