

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE ET CARACTÉRISATION
DES PROPRIÉTÉS TRIBO-MÉCANIQUES
DE REVÊTEMENTS DÉPOSÉS PAR PLASMA

MARC-ANDRÉ RAYMOND
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AVRIL 2004

© Marc-André Raymond, 2004.



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-91966-8

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-91966-8

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE ET CARACTÉRISATION
DES PROPRIÉTÉS TRIBO-MÉCANIQUES
DE REVÊTEMENTS DÉPOSÉS PAR PLASMA

présenté par : RAYMOND Marc-André

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. WERTHEIMER Michael R., D.Sc.A., président

Mme SAPIEHA Jolanta E., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SCHIETTEKATTE François, Ph.D., membre

Remerciements

Je veux remercier sincèrement mes directeurs de thèse Dr. Jolanta E. Sapieha et Dr. Ludvik Martinu pour leur support, leur supervision et pour m'avoir donné la chance de réaliser ce mémoire de maîtrise.

Je me dois de remercier Pawel Jedrzejowski pour ses conseils judicieux ainsi que les multiples discussions scientifiques que nous avons eues.

Un merci spécial à tous les camarades du LaRFIS, ma famille et Geneviève pour leur support durant mes travaux.

Résumé

Le développement des couches minces multifonctionnelles de haute performance est stimulé par les besoins technologiques dans plusieurs secteurs de la science et de l'ingénierie. Pour assurer sa fonctionnalité, sa stabilité et sa performance durant toute sa durée de vie, le système formé à partir des couches minces doit posséder simultanément un ensemble de propriétés tribo-mécaniques exigeantes comme la résistance aux déformations plastique et élastique, un faible coefficient de friction et une résistance élevée aux rayures et à l'usure.

L'objectif principal du travail est de développer une méthodologie de mesure des propriétés tribo-mécaniques et de l'appliquer à la caractérisation des couches minces fabriquées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma ainsi que d'autres techniques complémentaires. Cet objectif sous-entend la réalisation de différentes tâches (i) avancer les connaissances des différents comportements tribo-mécaniques des couches minces, (ii) évaluer l'effet des méthodes de fabrication sur les propriétés tribo-mécaniques et (iii) déterminer des relations générales entre les propriétés tribo-mécaniques individuelles.

Pour ce faire, il est impératif de caractériser les propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces. Les propriétés élasto-plastiques des échantillons, la dureté H , le module d'Young E et le recouvrement élastique R ont été caractérisés par le test de nanoindentation résolue en profondeur pour des forces allant de $P = 100 \mu\text{N}$ à $P = 10000 \mu\text{N}$. La caractérisation des propriétés nanotribologiques telles que le coefficient de friction f , la résistance à la rayure b et la résistance à l'usure ϕ des couches minces a été effectuée avec les tests de nanorayure à charge progressive ($P_{max} = 6000 \mu\text{N}$) et d'usure par balayage ($P = 100 \mu\text{N}$).

Les tests de caractérisation ont été réalisés à l'aide d'un système de nanoindentation résolue en profondeur (TriboIndenter fabriqué par Hysitron Inc.). La nanoindentation a été effectuée à l'aide d'une pointe en diamant de type Berkovich et les résultats ont été obtenus en employant une méthode basée sur la courbe de chargement et de déchargement qui évalue la rigidité S de l'échantillon à la force maximale en modélisant la courbe de déchargement. La dureté et le module réduit ont été calculés à partir des valeurs d'aire de contact de la pointe projetée sur l'échantillon. Cette aire de contact, $A(h_c)$, est obtenue grâce à deux cents indentations réalisées dans un échantillon de référence.

Une pointe de diamant, de forme conique et d'un rayon de courbure de moins de $1\text{ }\mu\text{m}$ a été utilisée pour les tests de rayure et d'usure. La résistance à la rayure des échantillons a été évaluée à partir de rayures d'une longueur de $8\text{ }\mu\text{m}$ et d'une vitesse de $0,267\text{ }\mu\text{m/sec}$. La résistance à l'usure par frottement est déterminée grâce à la fonction d'imagerie de l'appareil en effectuant 100 images consécutives de la surface.

Dans un premier temps, huit substrats différents ont été évalués. La caractérisation des propriétés tribo-mécaniques des substrats est primordiale étant donné que le substrat peut influencer les résultats de caractérisation des couches minces. Six matériaux de couches minces, SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_xN_y , TiN et le nanocomposite $\text{TiN/SiN}_{1,3}$, fabriqués par différentes méthodes, sont étudiés dans le but d'observer l'effet de la composition et de la méthode de fabrication sur les propriétés élasto-plastiques et tribologiques.

L'analyse des résultats montre que les propriétés tribo-mécaniques des couches minces varient selon la composition, la microstructure, la méthode de fabrication, la densité et selon la rugosité de surface de la couche.

Les valeurs de dureté et du module réduit permettent d'évaluer deux ratios : H^3/E_r^2 et H/E_r , qui caractérisent le comportement élasto-plastique et tribologique des couches minces.

Le paramètre H^3/E_r^2 est proportionnel à la résistance du revêtement aux déformations plastiques. Dans le but d'augmenter leur résistance aux déformations plastiques, les matériaux doivent posséder des valeurs élevées de H et R , et un faible E_r . Lorsque H est élevée et E_r faible, les déformations plastiques représentées par le travail plastique W_p sont plus faibles.

Le ratio H/E_r est défini comme la tension de défaillance élastique limite lors d'un contact de surface et il caractérise la résistance à l'usure des matériaux. En effet, pour des échantillons de même H , la résistance à l'usure augmente lorsque le ratio H/E_r augmente. Les échantillons de même R auront aussi le même ratio H/E_r .

Les résultats expérimentaux montrent que lorsque H augmente, la profondeur maximale h_{max} , la profondeur finale h_f et W_p diminuent alors que R augmente. On observe aussi que pour les échantillons de même H , le comportement élastique augmente lorsque le module réduit diminue. On constate qu'un faible module d'Young permet de limiter les déformations plastiques en répartissant les déformations sur une plus grande surface.

L'ensemble du travail représente une contribution importante à trois aspects de la technologie des couches minces. Premièrement, une méthodologie de mesure des propriétés tribo-mécaniques a été développée. Deuxièmement, la méthode a été appliquée avec succès à la caractérisation des couches minces de différente composition et, finalement, des relations entre les différentes propriétés tribo-mécaniques ont été observées.

Abstract

Recent developments of multifunctional and high performance thin films are motivated by the technological needs in numerous sectors of science and engineering. In order to ensure the functionality, stability and performance, thin film systems must possess well controlled tribo-mechanical properties such as resistance to plastic and elastic deformation, low friction coefficient and high scratch and wear resistance.

The main objective of this project is to develop a methodology for the measurement tribo-mechanical properties; this methodology is then applied to the characterization of thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and also by other complementary deposition techniques. To achieve this goal, it is necessary to complete the following tasks: (i) extend the knowledge on the thin film tribo-mechanical behavior, (ii) evaluate the effect of the fabrication technique on the films' mechanical behavior and (iii) define general relationships between tribological and mechanical characteristic.

Elasto-plastic properties such as hardness H , Young's modulus E and elastic recovery R have been measured using depth-sensing nanoindentation with forces ranging from $P = 100 \mu\text{N}$ to $P = 10,000 \mu\text{N}$. The characterization of the nanotribological properties, friction coefficient f , scratch resistance b and wear resistance ϕ were performed by the nanoscratch test with a progressive load ($P_{max} = 6,000 \mu\text{N}$), and by the scanning wear test ($P = 100 \mu\text{N}$).

The characterization tests were performed by using a state of the art nanoindenter instrument (TriboIndenter manufactured by Hysitron Inc.). Depth sensing nanoindentation tests were completed with a Berkovich diamond tip and the results were obtained with an approach proposed by Oliver and Pharr using the load-displacement curve. This methodology evaluates the stiffness S of the sample at the maximum load by

modeling the unloading curve. The hardness H and reduced modulus E_r are calculated from the values of the contact area of the tip projected on the sample. The contact area $A(h_c)$ is obtained with 200 indentations on a reference sample.

A conical diamond tip with a radius of curvature of less than 1 μm was used for the scratch test and the wear test. The sample scratch resistance was evaluated from scratches measuring 8 μm completed at a rate of 0,267 $\mu\text{m}/\text{sec}$. The scanning wear resistance test was performed with the imaging mode of the TriboIndenter by providing 100 consecutive scans of the surface.

Eight different substrates were characterized. Evaluation of the tribo-mechanical properties of substrates is essential as they can influence the results of the characterization of thin films. In this work, we specifically investigated six different film materials that were fabricated by several techniques: SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_xN_y , TiN and the nanocomposite $\text{TiN}/\text{SiN}_{1,3}$. We particularly analyzed the effect of both the composition and the fabrication technique on the elasto-plastic and tribological properties.

The analysis of the results show that thin films tribo-mechanical properties vary with the composition, the microstructure, the fabrication method, the purity, the density and the surface roughness.

The values of the hardness and the reduced modulus can be used to evaluate two specific ratios, namely H^3/E_r^2 and H/E_r that characterize the elasto-plastic and tribological behavior of the coating.

The H^3/E_r^2 parameter is proportional to the resistance of the thin film to plastic deformation. In order to increase this resistance, it is desirable to obtain materials that possess high H and R but lower E_r values. With higher H and lower E_r the plastic

deformation represented by plastic work W_p is lower, since the external load is distributed over a larger area, and the stress distribution is more uniform.

The H/E_r ratio, defined as the elastic strain to failure during a surface contact is related to the wear resistance of materials. For samples with the same H , the wear resistance increases when H/E_r increases. Samples with the same R will have the same H/E_r ratio.

The experimental results show that when H increases, the maximum penetration depth h_{max} , the final depth h_f and W_p decrease and R increases. It was also observed that, for samples with the same hardness, the elastic behavior increases when E_r decreases.

The entire work represents a significant contribution to three aspects of the thin film technology. First, a methodology for the evaluation of the tribo-mechanical properties was developed. Second, the method was applied with success to the characterization of thin films with different compositions and finally, relationships between the different tribo-mechanical properties were determined.

Table des matières

Remerciements	IV
Résumé.....	V
Abstract.....	VIII
Table des matières.....	XI
Liste des tableaux	XIV
Liste des figures.....	XVI
Liste des sigles et abréviations	XIX
 I Chapitre. Introduction	 1
1.1 Importance des propriétés tribo-mécaniques des couches minces.....	1
1.2 Applications des couches minces.....	3
1.3 Méthodes de fabrication des couches minces	4
1.4 Propriétés tribo-mécaniques des couches minces	6
1.5 Objectifs	8
1.6 Organisation du travail.....	9
 II Chapitre. Théorie des propriétés tribo-mécaniques.....	 10
2.1.1 Propriétés élastiques.....	11
2.1.2 Module d'Young	14
2.1.3 Comportement élasto-plastique.....	18
2.1.4 Dureté.....	20
2.1.5 Techniques de caractérisation des propriétés mécaniques	21
2.1.6 Les fondements de la nanoindentation	23
2.2 Théorie des propriétés tribologiques.....	31
2.2.1 Les propriétés tribologiques.....	31
2.2.2 Techniques de caractérisation	33

III Chapitre. Méthodologie expérimentale.....	36
3.1 Méthodologie de caractérisation des propriétés nanomécaniques	36
3.1.1 Le fonctionnement du TriboIndenter	36
3.1.2 Calibrations de l'appareil	42
3.1.3 Méthodologie de la nanoindentation	48
3.2 Méthodologie de caractérisation des propriétés nanotribologiques	55
3.2.1 Test de nanorayure	55
3.2.2 L'imagerie de surface.....	59
3.2.3 Le test d'usure	61
3.3 Description des échantillons	63
IV Chapitre. Résultats.....	68
4.1 Résultats et discussion des propriétés tribo-mécaniques des substrats	68
4.1.1 Nanoindentation	68
4.1.2 Nanorayure.....	73
4.1.3 Usure	76
4.2 Résultats et discussion des propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces	78
4.2.1 Couches minces de SiO ₂	78
4.2.2 Couches minces de TiO ₂	82
4.2.3 Couches minces de Ta ₂ O ₅	88
4.2.4 Couches minces de SiN _{1,3} et Si _x N _y	91
4.2.5 Échantillons de couches minces de TiN.....	94
4.3 Résultats et discussion des propriétés nano-tribo-mécaniques de nanocomposites .	96
4.3.1 Les nanocomposites	96
V Chapitre. Analyse des résultats	98
5.1 Synthèse des résultats.....	98
Conclusion.....	106

Références 109
Annexes 126

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Coefficient de Poisson pour différents matériaux. [84-86]	13
Tableau 2.2 : Valeurs de H , σ_{lim} et E pour différents matériaux [70,88].....	21
Tableau 3.1 : Méthode de fabrication des échantillons	65
Tableau 4.1 : Travail d'indentation pour les différents substrats.	71
Tableau 4.2 : Moyenne des résultats d'indentation pour les différents substrats.....	72
Tableau 4.3 : Taux de pénétration pour les différents substrats.....	74
Tableau 4.4 : Taux d'usure pour différents substrats.	76
Tableau 4.5 : Travail d'indentation pour les couches minces de SiO_2	80
Tableau 4.6 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de SiO_2 ...	80
Tableau 4.7 : Taux de pénétration pour les couches minces de SiO_2	82
Tableau 4.8 : Taux d'usure pour les couches minces de SiO_2	82
Tableau 4.9 : Travail d'indentation pour les couches minces de TiO_2	84
Tableau 4.10 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de TiO_2 ..	85
Tableau 4.11 : Taux de pénétration pour les couches minces de TiO_2	87
Tableau 4.12 : Taux d'usure pour les couches minces de TiO_2	87
Tableau 4.13 : Travail d'indentation pour les couches minces de Ta_2O_5	89
Tableau 4.14 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de Ta_2O_5	90
Tableau 4.15 : Taux de pénétration pour les couches minces de Ta_2O_5	91
Tableau 4.16 : Taux d'usure pour couches minces de Ta_2O_5	91
Tableau 4.17 : Travail d'indentation pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y	93
Tableau 4.18 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y ...	93
Tableau 4.19 : Taux de pénétration et d'usure pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$	94
Tableau 4.20 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de TiN . ..	94
Tableau 4.21 : Taux de pénétration et d'usure pour les couches minces de TiN	95
Tableau 4.22 : Travail d'indentation pour les nanocomposites nc- $\text{TiN}/\text{SiN}_{1,3}$	96
Tableau 4.23 : Moyenne des résultats d'indentation pour les nanocomposite nc- $\text{TiN}/\text{SiN}_{1,3}$	97

Tableau 5.1 : Échantillons de même dureté.....	99
Tableau 5.2 : Échantillons de même recouvrement élastique et de dureté différente. .	104

Liste des figures

Figure 2.1 :	Force en tension appliquée à une plaque.	12
Figure 2.2 :	Variation de l'énergie interne U et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de x , la distance entre les atomes [88].	16
Figure 2.3 :	Exemple de test de traction pour un matériau fragile (A) et ductile (B) [88].	19
Figure 2.4 :	Courbe de chargement et de déchargement pour un test de nanoindentation [95]. .	24
Figure 2.5 :	Schéma d'une section d'indentation illustrant les différentes profondeurs.	27
Figure 2.6 :	Travail plastique et élastique.	30
Figure 2.7 :	Contact entre trois corps.	32
Figure 3.1 :	Composantes du TriboIndenter.	37
Figure 3.2 :	Base du TriboIndenter.	37
Figure 3.3 :	Image du TriboScanner et du Transducteur.	38
Figure 3.4 :	Schématisation d'une vue en coupe du transducteur 1D.	39
Figure 3.5 :	Schématisation de l'opération du transducteur.	40
Figure 3.6 :	Images SEM des pointes de diamant.	42
Figure 3.7 :	Aire de contact projetée en fonction de la profondeur de contact.	45
Figure 3.8 :	Évaluation de l'accommodation machine.	47
Figure 3.8 :	Fonction de chargement triangulaire.	48
Figure 3.10 :	Traitement de l'information d'un test de nanoindentation.	49
Figure 3.11 :	Analyse du bruit pour des tests d'indentation à différentes charges dans silice fondue; (a) 10 000 μN , $h_c = 180.6\text{nm}$ (b) 1 000 μN , $h_c = 46.5\text{ nm}$ (c) 500 μN , $h_c = 25.0\text{ nm}$ (d) 250 μN , $h_c = 13.2\text{ nm}$	51
Figure 3.12 :	Force normale en fonction du déplacement normal pour la silice fondue.	52
Figure 3.14 :	Fonction d'aire; Aire de contact projetée en fonction de la profondeur de contact.	53
Figure 3.15 :	Module réduit E_r , dureté H et recouvrement élastique R en fonction de la profondeur de contact pour échantillon de calibration en silice fondue.	53
Figure 3.16 :	Schématisation du transducteur 2D.	55

Figure 3.17 :	Fonction de chargement pour rayure de 8 μm à charge progressive.....	56
Figure 3.18:	Test de rayure à chargement progressif pour l'échantillon de calibration.....	58
Figure 3.19 :	Image de 15 μm X 15 μm d'une nanorayure sur une couche mince de SiO_2	60
Figure 3.20 :	Image de 2 μm X 2 μm d'une indentation sur une couche mince de SiO_2	60
Figure 3.21 :	Image de 20 μm X 20 μm d'un test d'usure sur une couche mince de SiO_2	61
Figure 4.1 :	Courbes de la force en fonction du déplacement ; dureté , module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les différents substrats.....	70
Figure 4.2 :	Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les différents substrats.....	74
Figure 4.3 :	Images des tests de rayures ($P = 0$ à 6000 μN) des différents substrats..	75
Figure 4.4 :	Images 3D de la trace d'usure pour différents substrats.....	77
Figure 4.5 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de SiO_2	79
Figure 4.6 :	Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les couches minces de SiO_2	81
Figure 4.7 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de TiO_2	84
Figure 4.8 :	Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les couches minces de TiO_2	86
Figure 4.9 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de Ta_2O_5	88
Figure 4.10 :	Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour couches minces de Ta_2O_5	90

Figure 4.11 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y .	92
Figure 5.1 :	Dureté en fonction : de la profondeur de la pénétration maximale à 5000 μN et du recouvrement élastique.	99
Figure 5.2 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement pour des couches minces de même dureté.	100
Figure 5.3 :	Taux d'usure en fonction du ration H/E_r .	101
Figure 5.4 :	Recouvrement élastique et travail plastique d'indentation en fonction du ratio H^3/E_r^2 .	102
Figure 5.5 :	Courbes de chargement en fonction du déplacement pour différents H ; travail plastique, profondeur finale d'indentation et ratio H^3/E_r^2 en fonction de la dureté.	103

Liste des sigles et abréviations

a_0	distance interatomique à l'équilibre
a_f	distance interatomique finale
A	aire de contact de la pointe projetée sur l'échantillon
b	taux de pénétration
B	constante positive qui dépend du nombre de protons et d'électrons
C_c	accommodation
C_m	accommodation machine
C_{totale}	accommodation totale
C_0	constante
C_1	constante
C_2	constante
C_3	constante
C_4	constante
C_5	constante
D	constante
E	module d'Young
E_i	module d'Young de l'indenteur
E_r	module réduit
f	coefficient de friction
F	force
F_0	force à la distance interatomique d'équilibre
F_{th}	force maximale à la position interatomique finale
g	constante
G	module de cisaillement
h	déplacement
h_c	profondeur de contact
h_f	profondeur finale

h_k	constante
h_s	déplacement de la surface
h_{max}	déplacement maximum
H	dureté
H_k	dureté de Knoop
H_v	dureté de Vickers
k	résistance à l'usure
l_0	longueur initiale
l_v	longueur de la diagonale
l_k	longueur de la grande diagonale
m	constante
p	pression
P	Force normale
P_{max}	Force normale maximale
R	recouvrement élastique
s	distance
S	rigidité
S_0	section unitaire
S_f	section finale
S_l	section
T	température
U	énergie potentielle
U_a	Potentiel d'attraction
U_r	Potentiel répulsif
V	volume de la trace d'usure
V_B	différence de potentiel
W_t	travail total d'indentation
W_e	travail plastique d'indentation
W_p	travail élastique d'indentation Z – striction

α	constante
β	dérivée de la force par rapport à la distance interatomique
Δl	variation de la longueur
Δa	variation de la distance interatomique
ε	déformation
ε_p	déformation plastique
ε_x	déformation selon l'axe des x
ε_y	déformation selon l'axe des y
ε_z	déformation selon l'axe des z
ϕ	taux d'usure
γ	cisaillement
η	constante géométrique de la pointe
ν	coefficient de Poisson
ν_i	coefficient de Poisson de l'indenteur
σ	contrainte mécanique
σ_{lim}	limite d'élasticité
σ_{max}	limite maximale avant l'apparition de la striction
σ_{prop}	contrainte limite pour un comportement élastique linéaire
σ_x	contrainte mécanique selon l'axe des x
σ_y	contrainte mécanique selon l'axe des y
σ_z	contrainte mécanique selon l'axe des z
τ	contrainte en cisaillement
ξ	constante dans l'équation du potentiel répulsif
AFM	« atomic force microscope », microscope à force atomique
APCVD	« atmospheric pressure chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique

BK7	borosilicate
CC	courant continu
CCD	« charge coupled devices », imagerie par charge couplée
CNRC	Conseil national de recherches du Canada
CVD	« chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur
DIBS	« dual ion beam sputtering », pulvérisation par double faisceau ionique
DLC	« diamond like carbon », carbone sous forme de diamant
FCAD	« filtered cathodic arc deposition », dépôt par arc cathodique filtré
FQ	« fused quartz », quartz fondu
FS	« fused silica », silice fondue
FTIR	« Fourier transform infrared spectrophotometry », spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier
HMDSO	Organosilicié, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{O}$
IAD	« ion assisted deposition », dépôt assistée par faisceau d'ions
IBS	« ion beam sputtering », pulvérisation par faisceau ionique
LaRFIS	Laboratoire des revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface
LCVD	« laser chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur par laser
LPCVD	« low pressure chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
MBE	« molecular beam epitaxy », épitaxie par jet moléculaire
MEMS	« micro-electro-mechanical system », système micro-électro-mécanique
MOCVD	« metalorganic chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur à partir de composés organométalliques
MW	micro-onde
nc	nanocomposite
PC	polycarbonate
PECVD	« plasma enhanced chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur augmentée par plasma

PVD	« Physical vapor deposition », déposition physique en phase vapeur
RF	radio fréquence
SVC	Society of Vacuum Coaters

I Chapitre. Introduction

1.1 Importance des propriétés tribo-mécaniques des couches minces

Dans plusieurs domaines tels que : la microélectronique, l'optique, la photonique, l'aérospatial, le biomédical, la métallurgie, etc., les matériaux se présentent sous la forme d'un revêtement déposé sur un substrat ou sur un autre revêtement. Les nouvelles générations d'applications technologiques requièrent des spécifications tribo-mécaniques très rigoureuses comme : une résistance à l'usure élevée [1-10], un faible coefficient de friction [7-11], un rapport dureté/poids élevé [12], une résistance aux déformations plastiques ou élastiques [13-16] et un faible coût de production [17]. Dans bien des cas, les matériaux massiques ne peuvent rencontrer les exigences et l'on doit déposer une couche mince sur ceux-ci pour en améliorer les propriétés [18].

La mesure appropriée des propriétés tribo-mécaniques des couches minces est le premier pas vers une analyse complète des comportements tribo-mécaniques des couches minces. L'industrie s'est fiée durant longtemps à des méthodes de caractérisation développées pour les matériaux massiques [19-23]. Récemment, la mise au point de l'indentation dynamique, résolue en profondeur, appelée nanoindentation, a été utilisée pour l'étude des propriétés mécaniques des couches minces [24-30].

L'évolution des technologies dans les secteurs de la science et de l'ingénierie combinée au perfectionnement des méthodes de fabrication ont stimulés le développement de couches minces multifonctionnelles de haute performance [31]. Dans des applications technologiques, par exemple les MEMS, l'intégrité mécanique du système composé du substrat et des couches minces doit être respectée [32] pour assurer le bon fonctionnement des dispositifs. Ainsi, la qualité des interfaces, l'adhésion et les propriétés mécaniques des couches minces ont des effets déterminants sur le

comportement mécanique et la performance des produits [33-35] comme, par exemple, les cavités résonnantes et les membranes senseur de pression.

Le dépôt d'une couche mince sur un substrat constitue en soit une valeur ajoutée. À titre d'exemple, les verres de lunette peuvent être remplacés par des substrats légers de polymères revêtus d'une couche mince pour assurer leur résistance aux rayures et pour rendre la surface non réfléchissante. Dans le domaine, aérospace, automobile, optique, pharmaceutique et autre, le dépôt d'un revêtement rend les accessoires attrayants tout en améliorant leur résistance à la corrosion, à l'usure et à l'abrasion [36-38]. Le dépôt d'une couche de DLC « diamond like carbon » à la surface des disques durs augmente leur résistance à l'usure et diminue le coefficient de friction ce qui améliore la durabilité du disque [39].

Les propriétés des matériaux sont étroitement liées à leur structure laquelle dépend de la phase et de la composition chimique du matériau, lesquelles sont fortement déterminées par la méthode de préparation [13]. Pour ces raisons, la microstructure des matériaux doit être optimisée afin d'obtenir les propriétés recherchées [40-41].

Les propriétés tribo-mécaniques des matériaux dépendent de leur microstructure mais elles sont aussi déterminées par la présence de défauts ce qui rend difficile l'élaboration de théories générales. Les propriétés tribo-mécaniques des couches minces seront aussi influencées par leur compatibilité avec le substrat [42], les traitements de surface [43] et par la méthode de fabrication [13,44]. Ces dernières affirmations justifient le besoin de techniques fiables pour la caractérisation des propriétés tribo-mécaniques des couches minces.

1.2 Applications des couches minces

Les applications des couches minces exigent une composition, une épaisseur et une technique de fabrication précises. L'amélioration du contrôle des propriétés des couches minces est possible grâce à plusieurs avancées et percées technologiques dans différents domaines :

- a) En micro-électronique et pour les MEMS, on retrouve les mêmes matériaux que pour certaines applications optiques et de protection. Les couches de TiN sont utilisées comme barrière de diffusion et comme contact électrique. Le $\text{SiN}_{1,3}$ qui est un matériau souvent utilisé comme passivation présente un grand intérêt pour la fabrication de structures libérées comme les structures en porte-à-faux [33-34,45].
- b) Les couches minces de protection que l'on retrouve fréquemment sur les outils de coupe et en métallurgie sont utilisées pour augmenter la durée de vie des outils [46-47], ainsi que la vitesse de coupe [48] et sont nécessaires au machinage précis et au fini de surfaces. Les matériaux les plus utilisés sont les oxydes de céramiques ioniques (Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2) [49], les matériaux covalents (TiC, TiN et WC) et les alliages de métaux. Ces couches minces sont caractérisées par une dureté élevée, un haut point de fusion et une bonne résistance aux attaques chimiques comme la corrosion, même à température élevée.
- c) Les couches minces dans les applications optiques et optoélectroniques doivent posséder un minimum de propriétés tribo-mécaniques tel l'adhésion, la résistance à l'usure et à la rayure et une dureté élevée pour assurer leur fonctionnalité durant toute la durée de vie des dispositifs [50] par exemple, les filtres optiques [51-52] et les capteurs d'images CCD. Les couches de SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 et $\text{SiN}_{1,3}$ sont fréquemment utilisées pour leur transmission optique dans le spectre du visible.

d) L'aérospatiale bénéficie des avantages des couches minces [53] que l'on retrouve comme barrière thermique sur différentes composantes des moteurs et turbines [54]. Ces revêtements présentent une résistance élevée à l'érosion.

e) Différentes applications dans le domaine biomédical tel que les sondes et les implants nécessitent des revêtements qui possèdent une stabilité et une inertie chimique élevée. Ces revêtements comme le DLC doivent être biocompatibles en plus de résister à la corrosion provoquée par les différents fluides du corps humain.

f) En raison de leurs couleurs attrayantes et de leurs propriétés tribo-mécaniques, les couches minces sont aussi utilisées comme revêtements décoratifs. Elles améliorent l'apparence et la durabilité de différents objets (bijoux, accessoires de cuisine et de salle de bain, appareils ménager, etc.) [55].

1.3 Méthodes de fabrication des couches minces

Il existe un grand nombre de procédé de fabrication de couches minces et chacun possède des caractéristiques spécifiques [56]. L'électro-placage et le placage sont des techniques chimiques liquides utilisées pour la déposition d'alliages et de métaux [33,57-60]. D'autres méthodes liquides comme la technique sol-gel sont fréquemment utilisées dans l'industrie. Un liquide contenant les éléments de la couche mince dans un solvant d'alcool est appliqué sur un substrat par un procédé de « dip coating » où le substrat est trempé dans la solution ou par un procédé « spin-on » où quelques gouttes de liquide sont déposées sur le substrat en rotation. La couche mince est obtenue par évaporation du solvant. Les techniques sol-gel servent principalement au dépôt de différents oxydes (SiO_2 , TiO_2) [61-62]. La technique de déposition par vaporisation consiste à déposer une poudre partiellement en fusion en utilisant l'énergie thermique et

cinétique d'une torche. Elle permet l'obtention de taux de déposition élevés et est privilégiée pour le dépôt de couches épaisses.

Les techniques de déposition en phase vapeur sont utilisées pour la fabrication de différents matériaux sous forme de couche mince d'épaisseur de l'ordre du nm jusqu'à quelques μm . La popularité de ces méthodes résulte de la possibilité de synthèse de matériaux de différentes compositions et du contrôle élevé du procédé de déposition qui permet d'optimiser la structure et la composition des couches [33,56]. On les divise en deux grandes familles: les techniques « physical vapor deposition » PVD, dépôt physique en phase vapeur et « chemical vapor deposition » CVD, dépôt chimique en phase vapeur.

Les procédés physiques (PVD) ont pour principe la formation de vapeur à partir d'une source solide en utilisant l'énergie thermique (évaporation) et cinétique (pulvérisation). La majorité des procédés physiques sont réalisés à basse pression pour permettre le transport des espèces gazeuses de la source au substrat. L'évaporation des atomes de la source solide peut être réalisée par effet Joule, par faisceau d'électrons et par laser « Laser PVD ». La pulvérisation des cibles peut, quant à elle, être effectuée par faisceau ionique « Ion Beam Sputtering » IBS, par courant CC ou RF et par magnétron. Durant sa déposition, le film en croissance peut être bombardé par un faisceau d'ions comme par exemple dans les méthodes « Dual Ion Beam Sputtering » DIBS et « Ion Assisted Deposition » IAD. Un autre type de déposition PVD est l'épitaxie par jet moléculaire « Molecular Beam Epitaxy » MBE où la vapeur est créée à partir de l'évaporation ou de la pulvérisation. La méthode « Filtered Cathodic Arc Deposition » FCAD emploie un arc cathodique pour réaliser la pulvérisation de la couche. Dans l'industrie du semiconducteur, les dépôts PVD sont très utilisés pour la fabrication de couches minces métalliques comme les couches Al, AlSi et AlSiCu.

Les procédés de déposition chimiques sont basés sur le transfert de matériel de la phase gazeuse au substrat. Dans les techniques CVD, les molécules des précurseurs sont dissociées par la chaleur et leurs réactions à la surface du substrat forment la couche mince. Les techniques CVD doivent leur popularité à la possibilité de fabriquer une grande variété de matériaux : diélectriques, semiconducteurs, composites, métaux purs ainsi que différents composés et alliages.

Les techniques de déposition en phase vapeur sont le « Low Pressure CVD » LPCVD à basse pression, l'« Atmospheric Pressure CVD » APCVD à pression atmosphérique, le « Laser CVD » LCVD par laser, le « Plasma Enhanced CVD » PECVD assisté par plasma et le « Metalorganic CVD » MOCVD à partir de composés organométalliques.

Dans ce travail, les efforts de caractérisation ont été concentrés principalement sur les propriétés mécaniques des couches minces fabriquées par PECVD, IAD, DIBS et FCAD.

1.4 Propriétés tribo-mécaniques des couches minces

Dans le but d'assurer sa performance et sa stabilité, le système film/substrat doit posséder certaines combinaisons de propriétés mécaniques. Une propriété fondamentale de ce système est l'adhérence du film au substrat [43,63-64]. L'adhérence est déterminée principalement par la qualité des interfaces et elle dépend des forces interatomiques et de l'encrage mécanique entre les deux surfaces [56]. Par ailleurs, la contrainte mécanique influence aussi l'adhérence. Des contraintes mécaniques élevées, en raison de différences dans le coefficient de dilatation thermique de la couche et du substrat, réduisent l'adhérence alors qu'une légère contrainte en compression est préférable [65-66]. Ces deux dernières propriétés mécaniques sont des caractéristiques importantes du système couche/substrat mais ne font pas l'objet de la présente étude.

Le travail présenté dans cet ouvrage porte sur les propriétés élasto-plastiques des matériaux telles la dureté, le module d'Young, la rigidité et le recouvrement élastique [1,42,70]. Ces propriétés mécaniques sont évaluées à l'aide du test d'indentation [67-69]. On classe ces tests en deux catégories : les tests d'indentation statiques comme les tests de Vickers et Knoop [22,56,71] et les tests d'indentation résolus en profondeur (nanoindentation) [24-30,72].

Lors de leur vie utile, les couches minces sont sujettes au contact statique et dynamique. Pour conserver leur intégrité mécanique lors de ces situations de contact, les couches minces doivent posséder une variété de propriétés tribologiques telle la résistance à la rayure et à l'usure et un faible coefficient de friction en plus des propriétés mécaniques énumérées ci-dessus [73-74]. Différents tests de rayure ont été développés pour quantifier la résistance à la rayure [75]. Il existe une grande variété de tests pour l'évaluation des propriétés tribologiques comme les tests d'usure par glissement et par abrasion [10,76-79]. Le perfectionnement de ces méthodes permet de résoudre ces différents tests à l'échelle du nanomètre et utilisant des systèmes comme le TriboIndenter.

La caractérisation précise des propriétés mécaniques des couches minces dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre et moins n'est pas chose facile en raison des effets du substrat [80] et des effets de surface [81-82] qui limitent chaque extrémité de la gamme des profondeurs de pénétration permises et des charges appliquées. Les déformations mesurées lors de la caractérisation sont plastiques et élastiques et les comportements varient selon la composition et la méthode de fabrication. Il y a donc plusieurs problèmes à résoudre pour développer la méthodologie de mesure des propriétés tribo-mécaniques des couches minces.

1.5 Objectifs

La présente étude a été réalisée au sein du LaRFIS, Laboratoire de Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie de Surface du Département de Génie Physique. L'activité principale du LaRFIS est de développer de nouveaux matériaux sous forme de couches minces ainsi que des revêtements dont les propriétés optiques, mécaniques et autres caractéristiques fonctionnelles sont contrôlées à l'échelle nanométrique. Ce laboratoire est spécialisé dans l'évaluation des propriétés des couches minces pour les applications suivantes: optiques, optoélectroniques et photoniques, tribomécaniques, aérospatiales, microsystèmes et autres.

L'objectif principal de ce travail est de développer une méthodologie de mesure des propriétés tribo-mécaniques et de l'appliquer à la caractérisation des couches minces fabriquées par des techniques de dépôt avancées. Les objectifs secondaires sont d'améliorer les connaissances des différents comportements tribo-mécaniques des couches minces, d'observer l'effet des méthodes de fabrication sur les propriétés tribo-mécaniques et d'arriver à tirer des relations générales sur les propriétés tribomécaniques.

Dans ce travail, les propriétés nano-tribo-mécaniques de différentes couches minces ont été évaluées à l'aide de la nanoindentation et de la nanorayure résolue en profondeur et à l'aide des tests d'usure par frottement. Il est le premier ouvrage décrivant la méthodologie de caractérisation employée avec le TriboIndenter par le LaRFIS. Les revêtements étudiés sont les couches minces de SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiN}_{1,3}$, Si_xN_y , Ta_2O_5 , TiN et les nanocomposites nc-TiN/a-SiN_{1,3}. Chacun de ces revêtements a été fabriqué à l'aide des équipements du laboratoire et d'autres échantillons ont été fabriqués par des collaborateurs extérieurs dans le but de comparer diverses méthodes de fabrication.

1.6 Organisation du travail

Cet ouvrage est divisé en cinq chapitres. Après l'introduction, le second chapitre présente une approche théorique de la caractérisation des propriétés mécaniques et tribologiques. On y décrit notamment les principes généraux de l'indentation, de la rayure et du test d'usure en expliquant les différentes propriétés tribo-mécaniques caractérisées par ces techniques.

Le troisième chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale de caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques. Le fonctionnement de l'appareil de caractérisation est décrit en détails ainsi que les modèles mathématiques utilisés pour obtenir les différents résultats. Pour chacun des tests utilisés, on retrouve une description du test, les performances et les limitations des mesures.

Le quatrième chapitre présente et discute les résultats de caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques. On y retrouve, dans l'ordre, la présentation et une brève analyse des propriétés nano-tribo-mécaniques des substrats et des couches minces. Finalement, le cinquième chapitre, qui est primordial dans cet ouvrage, contient l'analyse des résultats et les relations générales entre eux.

Les résultats préliminaires ont donné naissance à un article publié dans le compte rendu de la conférence annuelle de la SVC « Society of Vacuum Coaters » (2001). Une copie est présentée à l'annexe II.

II Chapitre. Théorie des propriétés tribo-mécaniques

Ce chapitre est consacré à la présentation des fondements théoriques de la nano-tribo-mécanique des couches minces c'est-à-dire les comportements tribologiques et mécaniques à l'échelle nanométrique. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie présente la base théorique de la caractérisation des propriétés mécaniques et la deuxième partie est consacrée à la théorie des propriétés tribologiques.

2.1 Propriétés mécaniques des matériaux

Les propriétés mécaniques des couches minces sont importantes car elles assurent la fonctionnalité et la stabilité du système film/substrat. L'indentation résolue en profondeur a connue une popularité grandissante avec les besoins de caractérisation de couches de plus en plus minces. Cette technique d'indentation utilise les résultats de la force en fonction du déplacement, $P(h)$, pour évaluer les propriétés mécaniques comme la dureté et le module d'Young des échantillons lorsque la marque d'indentation est trop petite pour pouvoir être imagée à l'aide de techniques conventionnelles telles que le microscope optique.

Plusieurs méthodes d'interprétation des résultats des courbes $P(h)$ ont été développées pour analyser les résultats d'indentation résolus en profondeur et la plus connue est celle élaborée par Oliver & Pharr (1992) [83]. Cette méthode est décrite en détails dans ce chapitre et elle a été utilisée pour obtenir les résultats présentés dans les sections suivantes.

2.1.1 Propriétés élastiques

Lorsqu'une force est appliquée à la surface d'un corps, elle agit directement sur les atomes de la surface. Cette force est transmise indirectement aux atomes internes par la déformation des liens interatomiques et par l'apparition de contraintes. Au 17^e siècle, Robert Hooke énonça la relation entre la déformation d'un corps élastique par rapport à la tension appliquée sur celui-ci dans le cas de petites déformations n'excédant pas la limite de plasticité du matériau. Pour un milieu homogène et isotrope, Hooke posa l'équation suivante :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

où E est la constante d'élasticité qui porte aussi le nom de module d'Young et correspond au facteur de proportionnalité entre la contrainte appliquée σ et la déformation ε . La contrainte σ est définie par l'équation :

$$\sigma = \frac{dF}{dS_1} \quad (2)$$

où F est la force appliquée sur la surface S_1 . Pour une contrainte en cisaillement, la loi de Hooke prend la forme suivante :

$$\tau = G\gamma \quad (3)$$

où G correspond au module de cisaillement, τ est la contrainte en cisaillement et γ le cisaillement du matériau. En régime élastique, les propriétés élastiques fondamentales sont : le module d'Young, E , le module de cisaillement, G , et le coefficient de Poisson, ν . Pour les matériaux isotropes, la relation entre G , E , et ν est donnée par :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (4)$$

Pour un matériau donné, la connaissance de deux de ces constantes permet de définir complètement les relations entre les contraintes et les déformations d'un corps.

Le coefficient de Poisson est défini à l'équation (5) et dans l'exemple suivant.

Si une plaque telle qu'illustrée à la figure 2.1 est étirée par deux forces axiales P égales mais de sens opposé, la plaque est en équilibre statique et soumise à des contraintes internes. Étant donné que la plaque est en équilibre statique, on peut la couper pour révéler les forces internes qui agissent sur la surface exposée pour conserver l'état d'équilibre tel qu'illustré sur le schéma de la plaque coupée à la figure 2.1. Ces forces internes qui sont distribuées sur toute la longueur de la plaque sont associées aux contraintes internes.

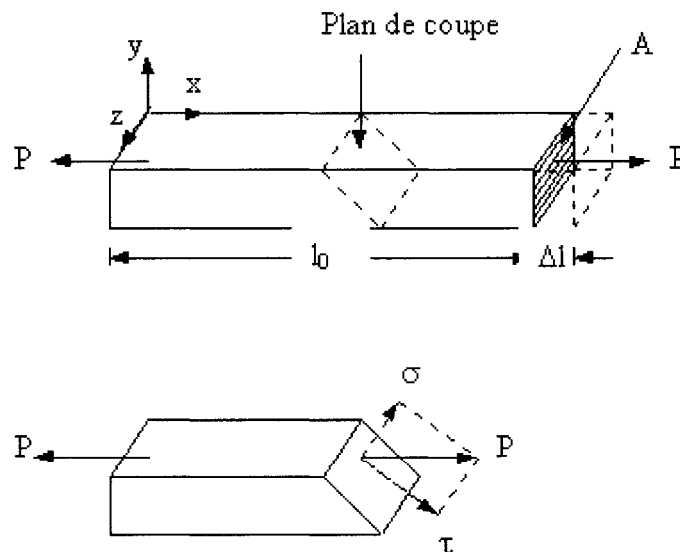


Figure 2.1 : Force en tension appliquée à une plaque.

Dans cet exemple, la force normale divisée par l'aire correspond à la contrainte en tension σ_x . De façon similaire, la contrainte normale dans les deux autres directions est définie par σ_y et σ_z . L'équilibre mécanique sur la plaque coupée selon le plan de coupe fait apparaître des forces et contraintes en cisaillement τ . La contrainte en cisaillement est très importante car elle est la principale source de déformation plastique dans les cristaux [56].

De façon similaire, la déformation normale dans les autres plans est donnée par ε_y et ε_z . Notons que dans cet exemple, la plaque se contracte dans les directions y et z de façon proportionnelle à l'étirement selon l'axe x . Même s'il n'y a pas de contrainte dans les directions y et z il y a une déformation ε qui est donnée par :

$$\varepsilon_y = -\nu\varepsilon_x \quad \varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x \quad (5)$$

où ν est le coefficient de Poisson. Le tableau 2.1 présente la valeur du coefficient de Poisson pour différents matériaux.

Tableau 2.1 : Coefficient de Poisson pour différents matériaux. [84-86]

Matériel	Coefficient de Poisson
Aluminium	0,347
Quartz	0,077
Verre (soda-lime)	0,23
Silice fondue	0,17
Alumine	0,16
Tungstène	0,280
Diamant	0,07

Dans un milieu isotrope et pour une tension uniaxiale et ne dépassant pas la limite d'élasticité, on peut réécrire la loi de Hooke en une dimension de la façon suivante [87] :

$$\sigma_x = E \varepsilon_x \quad (6)$$

Dans l'exemple précédent, nous avons défini la constante de proportionnalité E , le module d'Young, au niveau macroscopique comme une mesure de la rigidité des matériaux. Il correspond à la propriété d'un matériau de se déformer de façon élastique réversible et linéaire sous l'action d'une contrainte.

2.1.2 Module d'Young

Pour comprendre le comportement tribo-mécanique d'un matériau, il faut élaborer des modèles à l'échelle atomique qui nous permettent de déduire le comportement macroscopique.

Le modèle électrostatique est basé sur les forces d'attractions et de répulsions qui s'exercent entre les atomes ou les molécules. Ce modèle se base sur la nature même des atomes qui sont composés d'un noyau de protons et de neutrons autour desquels gravitent des électrons.

Lorsqu'une force est appliquée sur un matériau, elle agit directement sur les atomes et fait varier leur distance interatomique provoquant ainsi une variation de leur énergie potentielle $U(x)$. Le potentiel $U(x)$ est la somme du potentiel d'attraction U_a et de répulsion U_r .

Le potentiel d'attraction U_a est donné par la loi de Coulomb :

$$U_a = \frac{A}{x} \quad (7)$$

où A est un paramètre dépendant des charges électriques de signe contraire. A est négatif puisque lorsque la distance interatomique x diminue, l'énergie totale du système diminue. Dans les matériaux, la nature des liens interatomiques dépend de la valeur du potentiel d'attraction. Ces liens peuvent être forts, comme pour les liaisons covalentes et ioniques. Ils peuvent aussi être métalliques ou de plus faible intensité, comme les liens de Van der Waals et les ponts hydrogènes.

Tel qu'illustré sur le premier graphique de la figure 2.2, lorsque la distance x entre les atomes est de deux ou trois diamètres atomiques, on doit considérer l'influence du potentiel répulsif U_r donné par l'équation suivante :

$$U_r = \frac{B}{x^\xi} \quad (8)$$

où B est une constante positive qui dépend du nombre de protons et d'électrons et ξ est une constante entre 6 et 9 pour des liaisons métalliques et 9 et 11 pour les liaisons ioniques et covalentes. Le premier graphique de la figure 2.2 présente la variation de U_r et U_a en fonction de x . Sous l'effet de ces potentiels antagonistes, les deux atomes se maintiennent à une distance d'équilibre a_0 définie par le minimum de la courbe $U(x)$ où $U(x) = U_a + U_r$. L'énergie U_0 du puits de potentiel représente l'énergie de cohésion des atomes et correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour passer de l'état solide au zéro absolu à l'état gazeux.

Connaissant $U(x)$, on peut déduire la force résultante $F(x)$ illustrée à la figure 2.2. Cette force qui s'exerce entre les atomes est trouvée à partir de la relation fondamentale entre l'énergie et la force :

$$F = \frac{dU(x)}{dx} \quad (9)$$

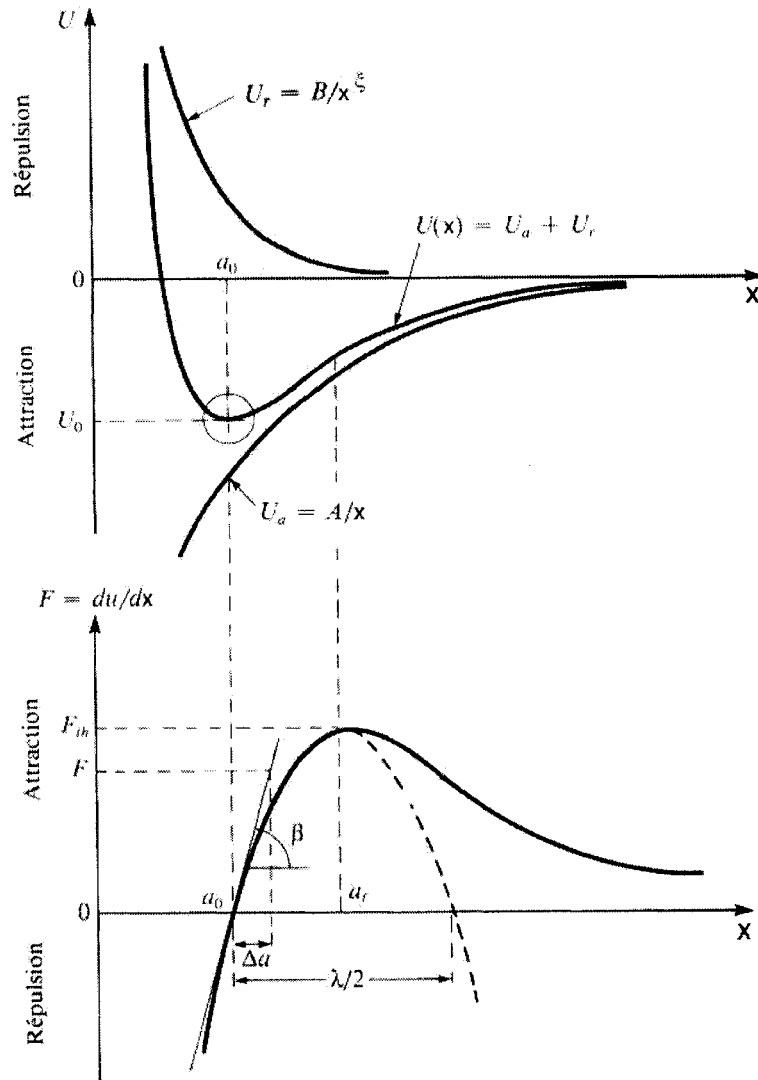


Figure 2.2 : Variation de l'énergie interne U et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de x , la distance entre les atomes [88].

Au point d'équilibre, lorsque $x = a_0$, la force F_0 est nulle et elle devient maximale, F_{th} , lorsque $x = a_f$. Pour $a_0 \leq x \leq a_f$, on peut estimer F par la fonction sinusoïdale suivante :

$$F = F_{th} \sin\left(\frac{2\pi\Delta a}{\lambda}\right) \quad (10)$$

où $\Delta a = x - a_0$. Ainsi, pour de faibles variations de Δa , on peut estimer F par :

$$F = F_{th} \sin\left(\frac{2\pi\Delta a}{\lambda}\right) \cong F_{th} \left(\frac{2\pi\Delta a}{\lambda}\right) \quad (11)$$

En posant $F/S_0 = \sigma$, où S_0 est la surface unitaire d'application de la force à l'équilibre et en posant $\Delta a/a_0 = \varepsilon$, on retrouve la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$. Pour de faibles déformations relatives ε , le module d'Young est donné par :

$$E = \frac{2\pi F_{th} a_0}{S_0 \lambda} \quad (12)$$

La pente β , de la tangente à la courbe $F(x)$, évaluée en a_0 , est donnée par :

$$\beta = \left(\frac{dF}{dx}\right)_{a_0} = \frac{2\pi F_{th}}{\lambda} \quad (13)$$

Avec $F/S_0 = \sigma$ on trouve que par unité de surface :

$$E = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)_{a_0} = \frac{2\pi F_{th}}{S_0 \lambda} = \frac{\beta}{S_0} \quad (14) \text{ et}$$

$$E \propto \left(\frac{dF}{dx}\right)_{a_0} = \left(\frac{d^2 U}{dx^2}\right)_{a_0} \quad (15)$$

Le module d'Young est donc proportionnel à l'inverse du rayon de courbure $U(x)$ en $x=a$. On en conclut que plus le puits de potentiel de la courbe $U(x)$ est pointu (faible rayon de courbure en $x = a_0$, donc liens interatomiques courts), plus le module d'Young est élevé.

Ce modèle permet de faire le lien entre les propriétés mécaniques et l'énergie de liaison. D'autres propriétés dépendent du type de liaison entre les atomes ou les molécules, la fragilité est associée aux liaisons covalentes et ioniques alors que la ductilité est une conséquence des liaisons métalliques.

2.1.3 Comportement élasto-plastique

La résistance aux déformations des matériaux massiques peut être évaluée à l'aide de l'essai de traction. Ce type de test consiste à appliquer une contrainte uniaxiale en tension et de mesurer l'allongement Δl correspondant. La contrainte en fonction de l'allongement unitaire $\sigma(\epsilon)$, nous renseigne ainsi sur le comportement élasto-plastique des matériaux $\left(\epsilon = \Delta l / l_0 \right)$. La figure 2.3 présente deux exemples de comportement lors d'un essai de traction. Sur cette figure, la partie droite des courbes correspond aux déformations élastiques linéaires et sont réversibles alors que la partie courbe correspond aux déformations plastiques et permanentes.

Sur cette figure, la courbe (A) présente un comportement fragile, le matériau ne présente aucun domaine plastique et la rupture se produit alors que les contraintes dépassent la limite d'élastique. Le verre, les céramiques et les aciers bruts ont des comportements fragiles.

La courbe (B) présente un comportement ductile qui correspond à un comportement élastique linéaire suivi par des déformations plastiques permanentes accompagnées généralement par un durcissement du matériau. La majorité des métaux et alliages présentent ce comportement.

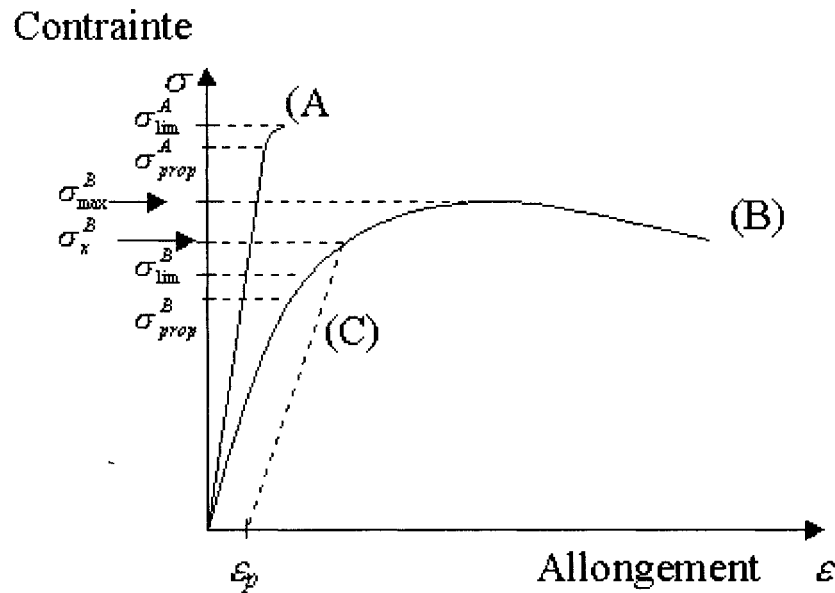


Figure 2.3 : Exemple de test de traction pour un matériau fragile (A) et ductile (B) [88].

Durant la première partie du test et jusqu'à $\sigma_{prop}^{A,B}$ qui correspond à la limite d'élasticité, le comportement élastique linéaire suit la loi de Hooke et la pente de la droite correspond au module d'Young. La limite élastique, $\sigma_{lim}^{A,B}$ « yield point » en dessous de laquelle les déformations sont réversibles est légèrement plus élevée que $\sigma_{prop}^{A,B}$ mais en pratique, cette différence est négligeable. La résistance des matériaux peut être définie par σ_{lim} . Pour les matériaux fragiles, la rupture se produit au dessus de σ_{lim}^A .

Les matériaux ductiles se déforment plastiquement au dessus de σ_{lim}^B . Lorsque la contrainte dépasse σ_{max}^B , on observe une zone de striction sur l'échantillon, les déformations ne sont plus homogènes et elles sont localisées dans la zone de striction. La striction Z correspond à la variation de la section de l'échantillon et est donnée par :

$$Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0} * 100\% \quad (16)$$

où S_0 est la section initiale et S_f la section finale. La rupture est par la suite atteinte dans la zone de striction à la fin de la courbe $\sigma(\epsilon)$.

Le durcissement du matériau ductile est illustré par la droite pointillée (C). Lorsque l'on applique une contrainte allant jusqu'à σ_x^B et que l'on relâche la contrainte, la déformation du matériau suit la droite pointillée durant le relâchement des contraintes et le matériau conserve une déformation ϵ_p lorsque la contrainte devient nulle. La déformation ϵ_p correspond à la déformation plastique permanente du matériau. Cette traction provoque un durcissement qui sera caractérisé par une nouvelle limite d'élasticité égale à σ_x^B .

2.1.4 Dureté

La dureté est l'habilité d'un matériau à résister aux déformations plastiques lorsqu'on applique une force sur celui-ci. Cette définition de la dureté nous permet de faire un lien entre σ_{lim} et H . La dureté est une propriété complexe qui est reliée à la force des liens interatomiques [56]. La nature des liens atomiques, covalents, ioniques ou métalliques et la microstructure sont les paramètres qui influencent grandement la dureté des matériaux. Les matériaux durs ont une énergie de cohésion élevée et des liens interatomiques courts [89].

La relation entre H et σ_{lim} est donnée par l'équation suivante :

$$H = \frac{\sigma_{lim}}{g} \quad (17)$$

où g est une constante qui dépend des matériaux. Les valeurs de g peuvent être divisées en deux catégories selon la valeur du ratio σ_{lim}/E . Si le ratio $\sigma_{lim}/E < 0,01$ comme pour

les métaux, alors $g \sim 3$. Lorsque le ratio $\sigma_{lim}/E \geq 0,01$ différents comportements sont observables et les valeurs de g sont données à l'aide du modèle de Marsh (1964). Le tableau 2.2 présente les valeurs de H , σ_{lim} et E pour différents matériaux.

Tableau 2.2 : Valeurs de H , σ_{lim} et E pour différents matériaux [70,88].

Matériau	H (GPa)	σ_{lim} (GPa)	E (GPa)	σ_{lim}/E	g
WC	20,6	6,9	717,1	0,01	0,33
TiC	28,4	20,0	496,4	0,04	0,70
TiN	19,6	13,8	344,8	0,04	0,70
Al ₂ O ₃	25,5	11,0	393,0	0,03	0,43
AlN	12,0	6,2	344,8	0,02	0,52

La dureté, de façon générale, est équivalente à la pression moyenne sous l'indenteur. Elle correspond à la charge appliquée divisée par l'aire de contact de la pointe projetée sur l'échantillon [73].

$$H = \frac{P}{A} \quad (18)$$

2.1.5 Techniques de caractérisation des propriétés mécaniques

La dureté peut être caractérisée de deux façons, par indentation statique et par indentation dynamique. Le test d'indentation statique consiste à appliquer une force normale sur la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe en diamant. Les forces appliquées sont comprises entre 10 mN et peuvent atteindre jusqu'à plus de 100 N. Lorsque la pointe est retirée de l'échantillon, l'image de l'indentation est observée au microscope pour mesurer son aire. La dureté correspond au rapport de la charge sur l'aire de la surface d'indentation ou sur l'aire projetée selon les techniques.

Les deux tests statiques de microdureté les plus répandus sont le test de Vickers et celui de Knoop. La pointe de Vickers est une pyramide à base carrée d'angle de 136° . La dureté de Vickers est obtenue en reportant la mesure de la diagonale, l_v , de la marque d'indentation dans l'équation suivante :

$$H_v = 2 \cos 22^\circ \times \frac{P}{l_v^2} \quad (kg / mm^2) \quad (19)$$

La pointe de Knoop est une pyramide à base rhombique dont le rapport de la grande diagonale sur la petite diagonale est de 7.11 et dont la petite diagonale correspond à 4 fois la profondeur de pénétration de la pointe. La dureté de Knoop est obtenue en reportant la longueur de la grande diagonale, l_k , dans l'équation suivante :

$$H_k = 14.22 \frac{P}{l_k^2} \quad (kg / mm^2) \quad (20)$$

Ces deux techniques sont encore aujourd'hui couramment utilisées pour la caractérisation de matériaux massiques et de couches épaisses ($> 5 \mu m$), mais elles sont imprécises pour la caractérisation de couches minces parce qu'elles nécessitent de faible charge pour limiter la profondeur de pénétration. Il a été établi que la profondeur d'indentation ne doit jamais dépasser 10% de l'épaisseur totale de la couche pour éliminer l'influence du substrat [24,27,69]. Toutefois, pour certaines combinaisons couche/substrat, on rapporte [90-91] que la profondeur d'indentation peut aller jusqu'à 20-25% de l'épaisseur de la couche sans influence du substrat.

L'indentation dynamique est résolue en profondeur et contourne habilement les limitations des autres méthodes. Lors d'un test de nanoindentation, on enregistre la force lors du chargement et du déchargement en fonction du déplacement et on utilise la partie du déchargement pour calculer la dureté et le module d'Young [24]. Pour la

nanindentation, les forces normales appliquées sont généralement comprises entre 10 μN et 100 mN.

2.1.6 Les fondements de la nanoindentation

L'analyse des résultats des tests de nanoindentation nécessite une bonne compréhension des mécanismes actifs lors d'un contact élastique. C'est à la fin du 19^e siècle que les premiers travaux de modélisation du contact élastique entre l'échantillon et la pointe furent réalisés par Hertz (1882) et Boussinesq (1885).

Hertz a modélisé le contact élastique entre deux surfaces sphériques avec des dimensions et des constantes élastiques différentes. Ces travaux servent encore de base à plusieurs travaux dans le domaine des mécanismes de contact.

Boussinesq a développé une méthode permettant de calculer la contrainte et les déplacements d'un corps élastique chargé par un indenteur rigide et asymétrique. Cette méthode est utilisée pour obtenir les solutions de plusieurs géométries d'indenteur telles les géométries coniques et cylindriques.

Sneddon [92] contribua de façon importante en dérivant la relation générale entre la charge, le déplacement et l'aire de contact pour tout indenteur pouvant être décrit comme un solide de révolution d'une fonction courbe. Ces résultats démontrent que la courbe de chargement et de déchargement d'un contact élastique peut-être modélisée par l'équation suivante :

$$P = \alpha h^m \quad (21)$$

où P est la force exercée par l'indenteur, h le déplacement élastique et α et m des constantes. Il démontra aussi que la valeur de m est dépendante de la géométrie de

l'indenteur : $m = 1$ pour un indenteur cylindrique, $m = 2$ pour une forme conique, $m = 1,5$ pour une forme sphérique et $m = 1,5$ pour les paraboloides de révolution dans la limite des faibles déplacements. La forme de cette dernière équation est très importante et elle sera appliquée à la courbe de déchargement tel que présentée à la figure 2.4.

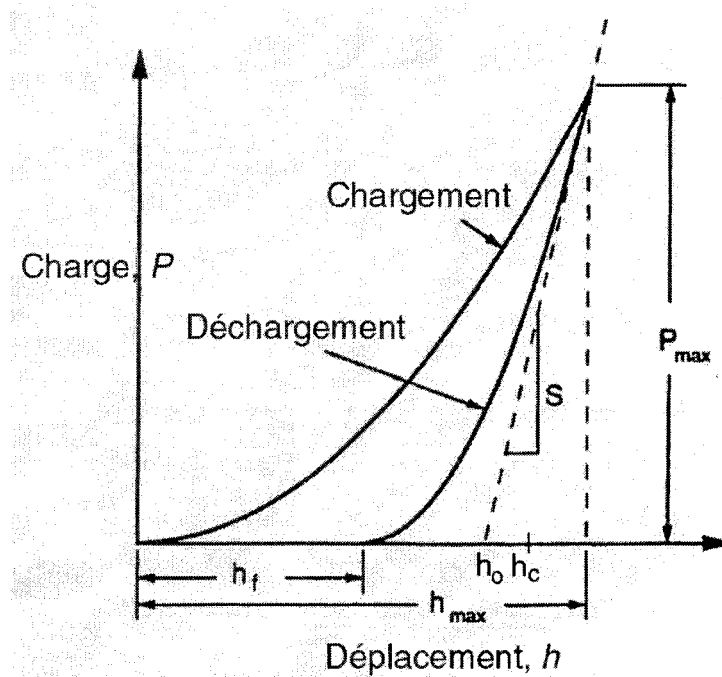


Figure 2.4 : Courbe de chargement et de déchargement pour un test de nanoindentation [95].

Les premières expériences où les courbes de chargement et de déchargement furent enregistrées ont été réalisées par Tabor [19]. Il utilisa ses résultats pour montrer que la forme de la courbe de déchargement ainsi que le recouvrement du déplacement peuvent être reliés au module d'Young et à la taille de l'indentation pour des indenteurs de forme sphérique et conique. Il démontra aussi qu'une partie des effets de la non rigidité de l'indenteur sur la courbe de la force normale en fonction du déplacement peut être considérée en remplaçant le module d'Young par le module réduit, E_r , tel que défini par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (22)$$

où E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon et E_i et ν_i sont les mêmes paramètres pour l'indenteur.

L'intérêt pour les techniques d'indentation capables d'enregistrer la force et le déplacement fut motivé au début des années 1970 par les travaux de Bulyshev, Alekhin et Shorshorov [93]. Ils démontrèrent l'équation suivante :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (23)$$

qui vient de la théorie des contacts élastiques. Ils calculèrent E_r , en évaluant la rigidité S à l'aide de la pente de la partie supérieure de la courbe de déchargement telle qu'illustrée sur la figure 2.4 et en faisant l'hypothèse que l'aire de contact projetée, A , correspond à l'aire de l'image de la trace d'indentation. Cette dernière équation fut dérivée originalement pour un indenteur conique. Il fut ensuite démontré qu'elle peut s'appliquer à tous les solides de révolution d'une fonction courbe ainsi qu'aux pointes pyramidales.

Les premiers nanoindenteurs furent construits lorsqu'on réalisa, au début des années 1980, que l'enregistrement de la force et de la pénétration lors du test de nanoindentation pouvaient permettre de mesurer les propriétés mécaniques des couches minces [94]. Pour les couches minces nécessitant de faibles profondeur de pénétration, la mesure de la petite taille des indentations devenait très difficile et nécessitait des appareils tels les microscopes électroniques.

Oliver, Hutchings et Pethica [25] proposèrent alors une méthode simple basée sur la mesure de la courbe de déchargement et sur la connaissance de la fonction qui décrit la géométrie de la pointe et sert à évaluer A . Cette dernière fonction se nomme fonction d'aire et elle permet de calculer l'aire de la section de la pointe, aire de contact projetée, en fonction de la profondeur. Cette méthode se base sur le fait que lorsque la charge est maximale, l'échantillon se déforme sur une certaine profondeur et prend la forme de l'indenteur. En connaissant cette profondeur et la fonction d'aire, on peut évaluer l'aire de contact et ainsi calculer le module réduit.

Le problème majeur de cette nouvelle méthode est que la profondeur de contact, h_c , telle qu'illustrée à la figure 2.5, était estimée par la profondeur finale, h_f . Doerner et Nix [24] furent les premiers à proposer une solution à ce problème. Leur approche était basée sur l'hypothèse que durant les premiers instants du déchargement, le comportement était parfaitement élastique et que l'aire de contact restait constante. Cette hypothèse fut confirmée expérimentalement sur certains échantillons en observant un comportement linéaire au début de la courbe de déchargement et ils affirmèrent que la rigidité pouvait être estimée par une droite modélisant le tiers supérieur de la courbe de déchargement.

Doerner et Nix proposèrent donc d'évaluer la profondeur de contact h_c en extrapolant la partie linéaire du déchargement jusqu'à l'intersection avec l'axe des x correspondant à h_o , illustrée par la droite de pente S à la figure 2.4.

La caractérisation de plusieurs matériaux différents démontra que l'hypothèse de la linéarité au début du déchargement était fausse et que la courbe de déchargement était facilement modélisée par une équation semblable à celle énoncée par Sneddon où m prend des valeurs comprises entre 1.2 et 1.6 [27,95-96]. Il fut aussi démontré que l'aire de contact projetée ainsi que la rigidité ne sont pas constantes au début du déchargement.

Oliver et Pharr proposèrent une méthode [27,95] pour évaluer la profondeur de contact, h_c , et la rigidité, S , aussi appelée rigidité de contact. Elle sert aujourd'hui de base à l'interprétation des résultats d'indentation et tous les résultats de dureté et de module d'Young présentés dans les chapitres suivants ont été obtenus à partir de cette méthode.

La figure 2.5 illustre les différents paramètres utilisés par cette méthode. En tout temps, le déplacement total h peut être exprimé par :

$$h = h_c + h_s \quad (24)$$

où h_c , la profondeur de contact, représente la profondeur le long de laquelle la pointe est en contact avec l'échantillon et h_s correspond au déplacement de la surface de l'échantillon en périphérie de la pointe. Lorsque la pointe se retire de l'échantillon, la profondeur finale de la marque d'indentation est donnée par h_f .

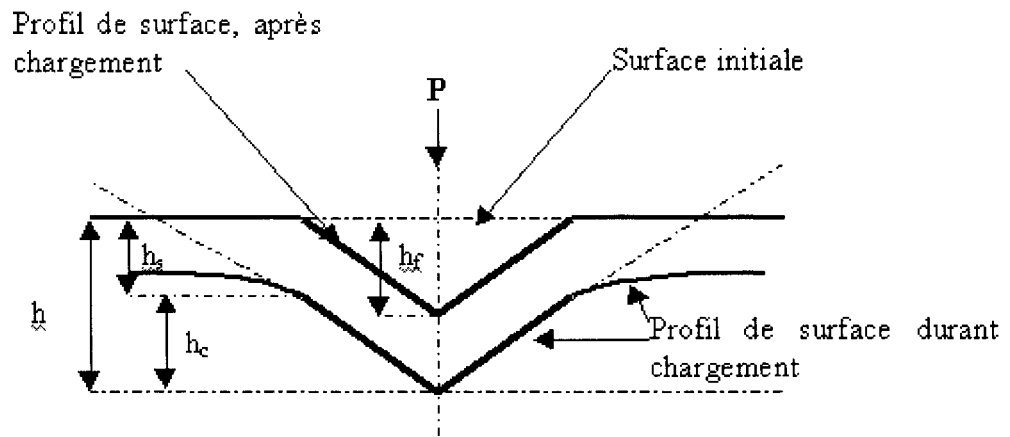


Figure 2.5 : Schéma d'une section d'indentation illustrant les différentes profondeurs.

La méthode suppose que la fonction $f(h)$, donnant l'aire de contact projetée A , s'exprime sous la forme suivante :

$$A = f(h_c) \quad (25)$$

et est définie pour les différentes valeurs de h_c . De la figure 2.5, on peut affirmer que lorsque $P = P_{max}$ et $h = h_{max}$:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (26)$$

et h_{max} étant bien défini sur la courbe de chargement, il reste seulement à déterminer h_s , qui correspond au déplacement élastique de la surface autour de la pointe. Ce déplacement h_s dépend de la forme de la pointe. Pour une pointe conique, Sneddon [92] démontra que le déplacement de la surface autour de la pointe peut être exprimé par l'équation suivante :

$$h_s = \frac{(\pi - 2)}{\pi} (h - h_f) \quad (27)$$

Sneddon développa aussi la relation entre la force et le déplacement de la pointe conique par l'équation suivante :

$$(h - h_f) = \frac{2P}{S} \quad (28)$$

En reportant cette dernière équation dans la précédente, on obtient :

$$h_s = \eta \frac{P_{max}}{S} \quad \text{où} \quad \eta = \frac{2}{\pi} (\pi - 2) = 0.72 \quad (29)$$

Le paramètre η dépend de la géométrie de la pointe, $\eta = 0,72$ pour une pointe conique tel que présenté à l'équation (29), $\eta = 0,75$ pour un parabolôïde de révolution ainsi que pour une pointe pyramidale et $\eta = 1$ pour une pointe cylindrique. Notons que la valeur

de h_c obtenue lorsque $\eta = 1$ est la même que celle obtenue par la méthode de Doerner et Nix.

La méthode de Oliver et Pharr [27,97] propose une nouvelle façon d'évaluer la rigidité S qui se base sur l'hypothèse que la courbe de déchargement peut être modélisée à l'aide de l'équation :

$$P = D(h - h_k)^m \quad (30)$$

où D , m et h_k sont des constantes déterminées par la méthode des moindres carrés. De façon générale, la partie de la courbe de déchargement comprise entre 95 % et 20 % de la charge maximale est utilisée pour le calcul des trois constantes.

La rigidité ou rigidité de contact correspond à la pente de la courbe de déchargement. Elle est calculée en évaluant la dérivée de l'équation précédente à la force et au déplacement maximum. Une fois que la rigidité S et que l'aire de contact $A = f(h_c)$ sont calculées, il ne reste plus qu'à évaluer H et E_r à l'aide des équations suivantes :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (31)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (32)$$

À partir de la courbe $P(h)$, on peut évaluer le recouvrement élastique R qui correspond à la portion élastique du déplacement de la pointe dans l'échantillon. R est évalué de la façon suivante :

$$R = \frac{h_{\max} - h_f}{h_{\max}} \quad (33)$$

La courbe $P(h)$, illustrée à la figure 2.6 nous permet aussi d'évaluer les différents travaux d'indentation : le travail total $W_t = W_p + W_e$ qui correspond à l'aire sous la courbe de chargement, le travail élastique W_e qui correspond à l'aire sous la courbe de déchargement et le travail plastique W_p qui est obtenu en soustrayant W_e de W_t .

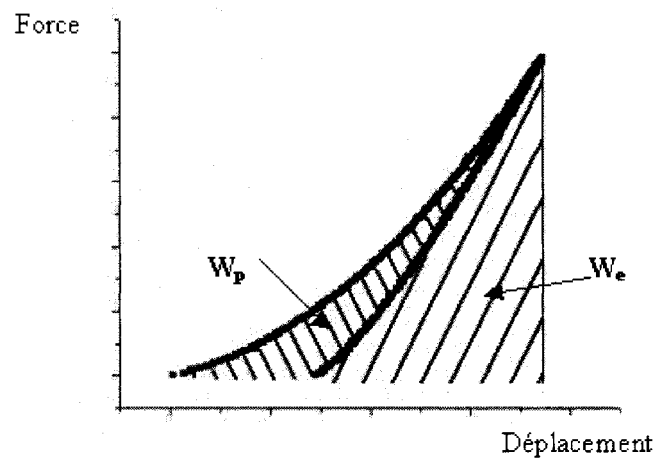


Figure 2.6 : Travail plastique et élastique.

2.2 Théorie des propriétés tribologiques

En plus d'une bonne combinaison de propriétés mécaniques, les couches minces doivent posséder certaines propriétés tribologiques. La tribologie étudie les interactions entre deux surfaces en contact et en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Dans plusieurs applications, la surface des revêtements est sujette aux contacts statiques et dynamiques. Pour ces applications, un bon contrôle des propriétés tribologiques comme le coefficient de friction, la résistance à l'usure, à l'abrasion et à la rayure jouent un rôle déterminant dans la durée de vie du revêtement.

2.2.1 Les propriétés tribologiques

Lorsque des surfaces glissent les unes sur les autres et qu'elles ne sont pas séparées par un film visqueux, la friction et l'usure se produisent aux aspérités [56]. La friction joue un rôle clé dans l'analyse des comportements tribologiques des couches minces. La friction et l'usure sont entamées lors des contacts des surfaces qui se produisent aux aspérités qui sont responsables de la rugosité de surface. Dans les premiers instants du contact, ce sont les sommets des aspérités qui se touchent et seulement une fraction des surfaces sont en contact.

L'usure est le changement graduel de géométrie et la perte de matériel, due à différents types de contacts entre deux surfaces en mouvement relatif [8].

Les différents mécanismes d'usure sont :

- L'usure par fatigue accompagnée de la formation et de la propagation de fissures et caractérisée par des déformations plastiques;
- l'usure abrasive due à la formation de particules;
- les réactions chimiques à l'interface;
- l'usure adhésive, caractérisée par le transfert de matière entre les surfaces.

Bowden et Tabor (1942), furent des pionniers dans l'analyse des mécanismes de contact entre les aspérités. Ils proposèrent que la friction à l'interface des surfaces non lubrifiées pouvait être définie comme la force minimale requise pour séparer les jonctions formées par des liens adhésifs entre les aspérités en contact.

Pour les couches minces, la définition de la friction est plus complexe. Pour le cas illustré à la figure 2.7, d'un corps recouvert d'une couche mince et qui est en contact avec un autre corps, on définit la friction par le contact de 3 corps. Deux contributions au coefficient de friction sont observées selon les types de contact: (a) contact entre le film et le deuxième corps et (b) contact entre les deux corps.

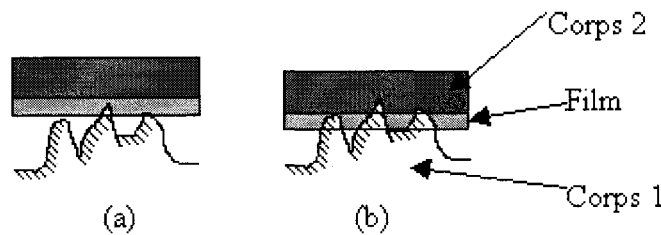


Figure 2.7 : Contact entre trois corps.

Le coefficient de friction f est calculé en considérant les aires totales de ces différents types de contacts à l'aide de l'équation suivante :

$$f = \frac{\tau_a A_a + \tau_b A_b}{P_a A_a + P_b A_b} \quad (34)$$

où $\tau_{a,b}$, $P_{a,b}$ et $A_{a,b}$ sont dans l'ordre la force tangentielle, la force normale et l'aire totale de contact pour les contacts de type (a) et (b).

Lors d'un contact par glissement ou frottement, on peut observer une évolution du coefficient de friction dans le temps. Dans les premiers instants du contact, la pression

normale et les forces tangentielles provoqueront la planarisation des deux surfaces par déformation plastique et par érosion des aspérités. Ces deux processus auront pour effet d'augmenter la fraction des surfaces en contact, ce qui provoque une augmentation du coefficient de friction [9]. Dans ces conditions, la majeure partie de la charge est concentrée sur les aspérités et c'est la déformation de ces aspérités qui contrôlera l'évolution de l'aire de contact entre les surfaces.

Dans les premiers instants du test, l'adhésion influence peu la friction en raison de la contamination des surfaces mais le polissage des aspérités aura pour effet de déloger les contaminations de surface et l'influence de l'adhésion sera plus importante. Une quantité importante de débris est générée durant le test et ces débris ont pour effet de faire augmenter le coefficient de friction. Le coefficient de friction se stabilisera lorsque la quantité de débris générés sera égale à la quantité de débris quittant la surface [10].

2.2.2 Techniques de caractérisation

Plusieurs tests et instruments ont été élaborés dans le but de caractériser les propriétés tribologiques des couches minces : la rayure résolue à l'échelle micrométrique et nanométrique, les tests d'usure par glissement à l'aide d'instruments tels les tribomètres « Pin-on-disk » et « Pin-on-flat », le TriboIndenter, le microscope à force atomique AFM, etc.

Usure

Dans les applications où une surface est en contact avec celle d'une couche mince et qu'une de ces surfaces se déplace par rapport à l'autre, la durée de vie de la couche mince est déterminée par sa résistance à l'usure. Différents tests sont disponibles selon les divers mécanismes d'usure. Par exemple, la résistance à l'abrasion [98] peut être évaluée à l'aide des tests « rubber wheel abrasion » ou « dry abrasion ». Un des tests d'usure le plus utilisé et rapporté fréquemment dans la littérature est le tribomètre « Pin-

On-Disk » [10,50,79]. Lors de ce test, l'échantillon est monté sur un disque rotatif et une tige, terminée par une bille, vient appliquer une force normale à la surface de l'échantillon. Il existe plusieurs variantes plus ou moins équivalentes de tests d'usure comme : la rayure à répétition et le balayage de surface.

L'usure par glissement ou frottement dépend de la durée du test, de la force normale appliquée et de la vitesse de glissement ou de balayage qui affecte le taux de dissipation de l'énergie de friction et change la température de l'interface [3]. Les réactions chimiques et la température peuvent aussi jouer un rôle important car elles influencent le comportement de la surface [2]. L'usure par glissement ou frottement ne peut pas être dissociée totalement de l'usure abrasive car une grande quantité de débris est générée durant le test d'usure et ces débris peuvent grandement influencer le taux d'usure. La résistance à l'usure k , qui correspond au rapport du volume de la trace d'usure V sur la force appliquée P et la distance parcourue s est donnée à l'équation (35).

$$k = \frac{V}{P \cdot s} \quad (35)$$

Rayure

Le test de rayure est une méthode de caractérisation des propriétés tribologiques très répandue. Il permet d'évaluer l'adhésion et la résistance à la rayure des couches minces [10,40,99-101]. Le test de rayure consiste à déplacer latéralement une pointe de diamant sur la surface d'une couche mince en appliquant une force normale sur celle-ci.

Les deux formes les plus utilisées du test de rayure sont le test à charge constante, où une force normale constante est appliquée le long de la rayure, et le test à charge progressive, où la force normale augmente progressivement. Les pointes le plus souvent utilisées sont les pointes coniques et sphériques de différents rayons de courbure. De façon générale, pour le test de rayure, plus la dureté de la couche est élevée, plus la force

normale doit être grande pour observer une rayure sur la couche. Aussi, plus la dureté de la couche étudiée est élevée, plus le rayon de courbure de la pointe doit être petit.

La nanorayure permet l'évaluation des propriétés tribo-mécaniques des couches très minces, d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et moins. La résistance à la rayure est évaluée en calculant le taux de pénétration b de la pointe dans la couche, défini comme le rapport de la profondeur de pénétration sur la force normale appliquée. La profondeur de pénétration qui est enregistrée est la somme des déplacements plastique et élastique de la surface de la couche en contact avec le sommet de la pointe.

Le test de rayure permet aussi d'évaluer le coefficient de friction des couches minces et d'étudier son comportement selon la force appliquée. Lorsque la force normale atteint la force critique, des fissures commencent à se former, des morceaux de revêtement se détachent et on observe une augmentation du coefficient de friction. L'évolution du coefficient de friction lors d'un test de rayure à charge progressive nous renseigne aussi sur les différents mécanismes d'usure.

III Chapitre. Méthodologie expérimentale

Le développement et le perfectionnement des appareils de caractérisation des propriétés mécaniques et tribologiques des dernières décennies ont grandement contribué à l'essor et à l'utilisation des couches minces dans l'industrie. Ce troisième chapitre est consacré à la méthodologie de caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus à l'aide d'un appareil de caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques appelé TriboIndenter. Cet appareil permet d'effectuer quatre catégories d'analyses : la nanoindentation, la nanorayure, l'usure et l'imagerie de surface.

La première partie de ce chapitre traite de la méthodologie de caractérisation des propriétés mécaniques alors que la seconde partie concerne la méthodologie de caractérisation des propriétés tribologiques.

3.1 Méthodologie de caractérisation des propriétés nanomécaniques

Cette section présente la méthodologie de caractérisation pour les tests de nanoindentation. Dans un premier temps, le fonctionnement du TriboIndenter et ses diverses composantes sont décrits. Les méthodes et les résultats des différentes calibrations nécessaires au bon fonctionnement de l'appareil sont expliquées. Le cœur de cette section est la présentation de la méthodologie de nanoindentation, sa précision et ses limitations.

3.1.1 Le fonctionnement du TriboIndenter

Les composantes externes du TriboIndenter sont présentées à la figure 3.1 : (A) Plateforme anti-vibration, (B) Enfermement acoustique, (C) Composantes électroniques et (D) ordinateur et cartes de contrôle.

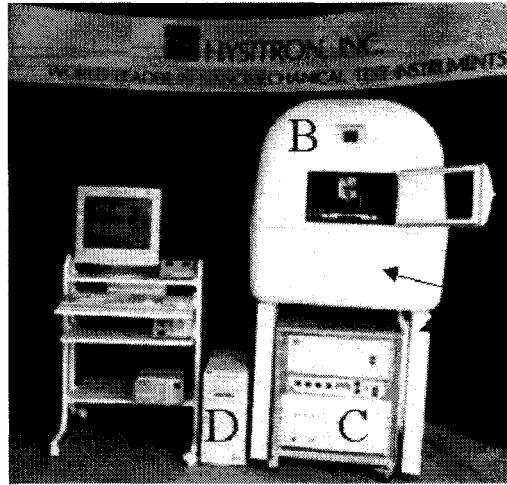


Figure 3.1 : Composantes du TriboIndenter.

Composantes principales

Les tests sont réalisés avec la partie interne du TriboIndenter installée sur la base, illustrée à la figure 3.2. Les composantes internes sont : (1) le TriboScanner, (2) le système de déplacement, (3) les composantes optiques et (4) la base. On retrouve la base à l'intérieur de l'enfermement acoustique (B) illustré sur la figure 3.1.

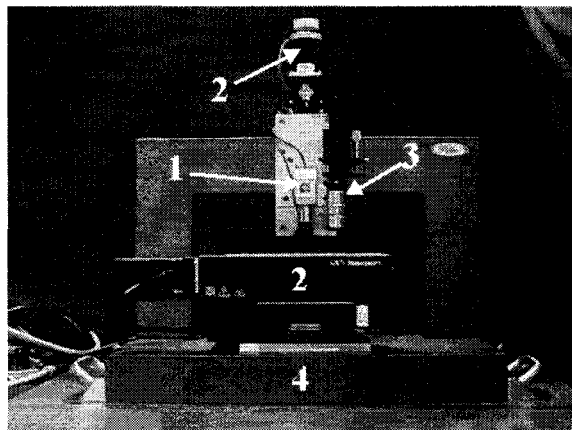


Figure 3.2 : Base du TriboIndenter.

La composante principale du TriboIndenter est le transducteur. Il est la composante active durant les tests d'indentation et de rayure et la pointe en diamant est montée sur

celui-ci. Il est positionné au-dessus de l'échantillon à l'aide de la sonde piézoélectrique qui est montée sur un système de déplacement mécanique.

Triboscanner

Le TriboScanner (1) est une sonde piézoélectrique. Il s'insère sur le plateau de déplacement selon l'axe z (2). Il est utilisé pour le positionnement précis de la pointe avant et après les tests ainsi que pour l'imagerie. Le positionnement précis est effectué à l'aide d'un cylindre piézoélectrique qui se déplace selon les axes x , y et z . Lors d'un test typique d'indentation, l'approche grossière est réalisée par les plateaux x , y et z . Ensuite, le TriboScanner prend la relève pour le positionnement précis de la pointe en diamant juste avant et après le test. La précision sur le positionnement est ± 20 nm.

Le TriboScanner, présenté à la figure 3.3, est aussi utilisé pour l'imagerie de la surface des échantillons avant et après les tests. Les images des tests peuvent contenir un grand nombre d'informations quantitatives et qualitatives en plus de nous informer sur les modes de défaillance.

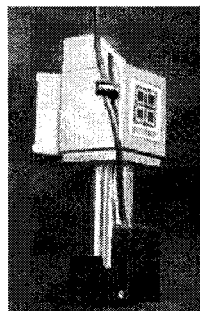


Figure 3.3 : Image du TriboScanner et du Transducteur.

Transducteur

Le transducteur est le cœur de l'appareil. C'est la partie noire située au pied du TriboScanner, présentée sur la figure 3.3. Un transducteur 2D a été utilisé pour cette étude. Il permet de faire les tests d'indentation en déplaçant la pointe selon l'axe des z et

les tests de rayures en la déplaçant selon l'axe des x et z . Le principe de fonctionnement du transducteur 2 D lors d'un test d'indentation est identique à celui du transducteur 1 D. Le modèle 1D est utilisé pour illustrer le fonctionnement.

Le fonctionnement du transducteur est basé sur une conception capacitive à trois plaques qui permet d'enregistrer le déplacement et la force appliquée par la pointe sur l'échantillon. Cette conception est présentée à la figure 3.4. Elle procure une sensibilité élevée et une force linéaire. Les plaques du transducteur du haut et du bas sont deux électrodes alimentées par un signal continu déphasé de 180° l'un par rapport à l'autre. La distribution du champ électrique entre les deux plaques parallèles est uniforme et linéaire car les électrodes sont suffisamment rapprochées par rapport à leur dimension latérale.

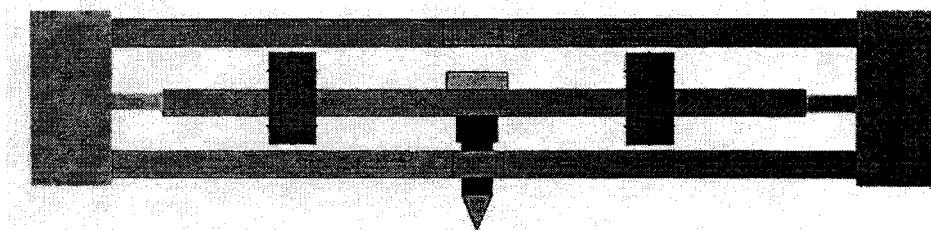


Figure 3.4 : Schématisation d'une vue en coupe du transducteur 1D.

Lorsque le signal appliqué sur ces plaques est de même amplitude mais de signe opposé, le champ électrique est nul sur la plaque du centre. L'opération du transducteur est schématisée sur la figure 3.5.

L'impédance d'entrée du démodulateur synchrone est beaucoup plus grande que l'impédance de sortie du transducteur, ce qui fait en sorte que le voltage de l'électrode centrale sera fonction de sa position entre les deux électrodes. Le déplacement de la plaque centrale se fait donc de façon linéaire en variant le sens et l'amplitude du champ électrique. La force est appliquée par le transducteur de façon électrostatique sur la

pointe en diamant. La force maximale, environ 10 mN est atteinte lorsque le voltage CC maximum (600 V) est appliqué sur l'électrode du bas, ce qui attire la plaque centrale vers le bas.

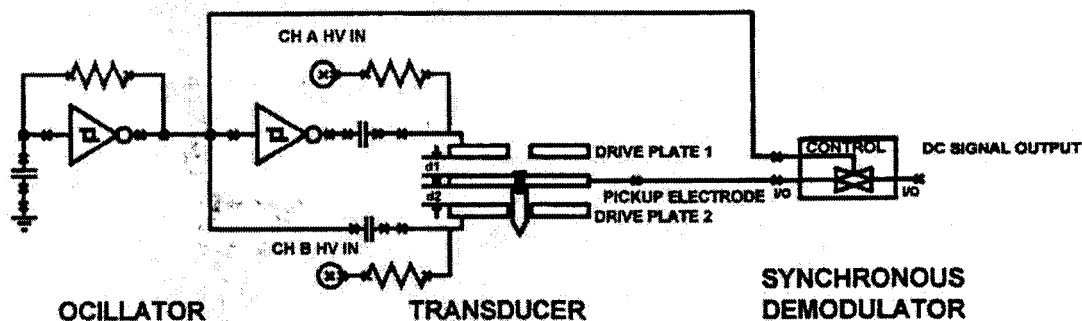


Figure 3.5 : Schématisation de l'opération du transducteur.

Système de déplacement

Le système de déplacement en x , y et z (2) est utilisé pour le positionnement grossier des échantillons. Les échantillons à tester sont montés sur une plaque magnétique qui s'insère sur le plateau de positionnement en x et y . Le système de déplacement en z est monté sur le pont de la base. Les déplacements en z , se font par sauts de 13 nm. Le TriboScanner et le système optique (3) sont fixés au système de déplacement en z pour que la pointe et le microscope se déplacent ensemble.

Système optique

Le microscope (3) possède un objectif de 10 X couplé à un zoom pouvant atteindre jusqu'à 10 X. L'image est dirigée vers un capteur d'image CCD et envoyée en format vidéo sur l'écran de l'ordinateur. Le contrôle de la position du microscope et du zoom se fait à partir de l'ordinateur. La principale utilité du microscope est de repérer les échantillons et de choisir les endroits à tester sur un échantillon.

Base

La base du TriboIndenter (1) est conçue pour minimiser la dérive et les transferts de bruit aux instruments de mesure. Sa fonction principale est de supporter les composantes internes du TriboIndenter.

Le contrôle du TriboIndenter est fait à partir du logiciel fourni par Hysitron. Ce logiciel utilise quatre cartes de contrôle qui communiquent avec les différents contrôleurs : transducteur, plateau, piezo et microscope.

Géométrie de la pointe

Les tests d'indentation sont effectués avec la pointe de Berkovich alors que les tests tribologiques (tests de rayures et d'usure), sont réalisés avec une pointe conique de rayon de courbure de moins de 1 μm et d'angle au sommet de 60° . La figure 3.6 présente des images SEM de ces deux types de pointes, en plus d'une image d'une pointe cubique et d'une pointe conique de rayon de courbure de plus de 3 μm .

La géométrie de la pointe de Berkovich est conçue spécialement pour les tests d'indentation. La pointe cubique possède des angles tranchant à 90° et elle est idéale pour effectuer des indentations dans des couches très minces, $< 100 \text{ nm}$, et dans des couches très dures. En raison de sa géométrie pointue, cette pointe concentre localement les contraintes et augmente les déformations plastiques. Les pointes coniques peuvent être utilisées pour les tests d'indentation et de rayure. Celles dont le rayon de courbure est de moins de 3 μm sont recommandées pour les matériaux durs, alors que celles de plus grand rayon de courbure sont employées pour les matériaux plus mous comme les polymères.

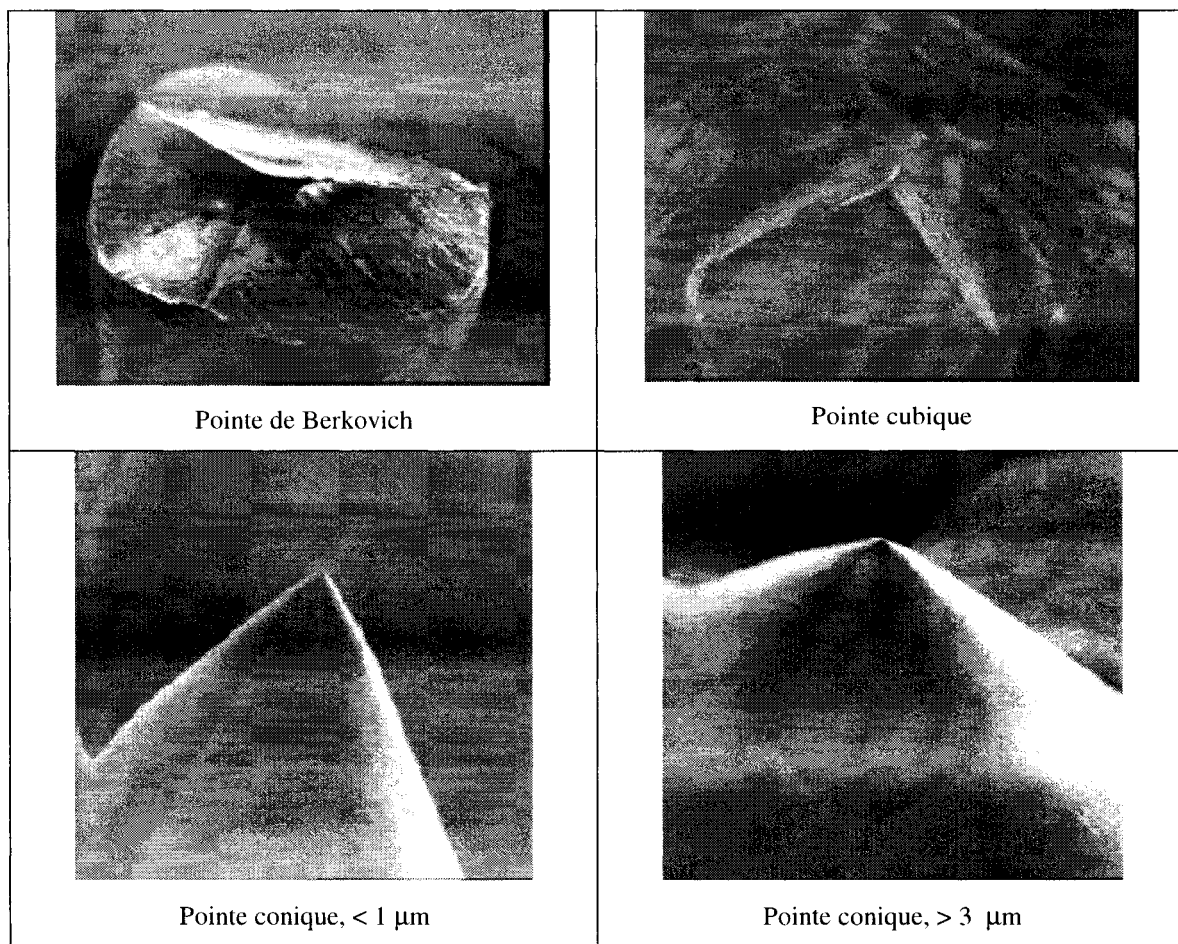


Figure 3.6 : Images SEM des pointes de diamant.

3.1.2 Calibrations de l'appareil

Les calibrations se font en plusieurs étapes selon les différents tests utilisés. La première calibration à réaliser est une pseudo-indentation dans l'air. La constante de force électrostatique du transducteur peut varier selon la masse de la pointe utilisée et selon les variations de la position du transducteur lorsque le TriboScanner est retiré puis remis en place sur l'appareil. L'indentation réalisée dans l'air permet d'évaluer la constante de force électrostatique du transducteur pour ensuite soustraire cette composante lors du test d'indentation.

La seconde calibration a pour but de déterminer la distance entre la pointe et le point focal du microscope. Cette distance est calculée en faisant une indentation à 10 mN dans un échantillon d'aluminium pour obtenir une indentation visible au microscope optique. La distance entre la pointe et le point focal est ensuite enregistrée comme paramètre d'opération dans le logiciel. Cette distance doit être calculée chaque fois que la pointe est changée ou que le TriboScanner est démonté.

Évaluation de la fonction d'aire

La troisième calibration consiste à déterminer la fonction d'aire qui décrit la géométrie de la pointe. Cette calibration est très importante puisqu'elle peut avoir un effet direct sur les résultats [102-103]. La pointe de diamant utilisée pour faire les indentations est une pointe de Berkovich de forme pyramidale à base triangulaire avec un angle au sommet de 142.3 degrés. La fonction d'aire utilisée pour décrire l'aire de contact de la pointe projetée sur l'échantillon, $A(h_c)$, est fonction de la profondeur de contact h_c . Pour une géométrie parfaite, l'aire de contact de la pointe projetée sur l'échantillon est décrite par :

$$A = 24.5h_c^2 \quad (36)$$

L'évaluation de la fonction d'aire nécessite un échantillon de calibration dont le module d'Young est connu et constant selon les différentes profondeurs d'indentation. Pour un échantillon de calibration fait de silice fondue, le module réduit donné par l'équation (22) correspond à $E_r = 69.6$ GPa et est défini de la façon suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \left\{ \frac{(1-\nu^2)}{E} \right\}_{\text{Échantillon}} + \left\{ \frac{(1-\nu^2)}{E} \right\}_{\text{Indenteur}} \quad (37)$$

où ν est le coefficient de Poisson.

$$\begin{array}{ll} \nu_{\text{échantillon}} = 0.170 & \nu_{\text{indenteur}} = 0.07 \\ E_{\text{échantillon}} = 72 \text{ GPa} & E_{\text{indenteur}} = 1140 \text{ GPa} \end{array} \quad \text{réf. [104]}$$

L'évaluation de la fonction d'aire est réalisée à l'aide de plusieurs indentations faites en utilisant toute la gamme de forces permise par l'appareil dans le but de faire varier la profondeur de contact h_c . Pour chaque indentation, on évalue l'aire de contact projetée A en réarrangeant l'équation (32) de la section 2.1.3 de la façon suivante :

$$A = \frac{\pi}{4} \left(\frac{S}{E_r} \right)^2 \quad (38)$$

Dans cette dernière équation, E_r du matériau est connue et S , la rigidité de contact, est évaluée pour chaque indentation au moment initial du déchargement. On trace ensuite sur un graphique les différentes valeurs de A en fonction de h_c . Un polynôme du sixième degré, qui correspond à la fonction d'aire, est alors utilisé pour corréler une courbe aux différents points. La fonction d'aire est donnée par :

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (39)$$

où C_0 à C_5 sont des constantes. Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus avec la fonction d'aire suivante :

$$\begin{aligned} A(h_c) = & 25,1847 h_c^2 + 9,7697 E^{+3} h_c \\ & - 3,2405 E^{+5} h_c^{1/2} + 3,6094 E^{+5} h_c^{1/4} + 4,0399 E^{+6} h_c^{1/8} - 4,4612 E^{+6} h_c^{1/16} \end{aligned} \quad (40)$$

Cette fonction a été réalisée à l'aide de 200 indentations pour des forces allant de 10000 μN à 50 μN par incréments de 50 μN . La figure 3.7 présente la fonction d'aire $A(h_c)$ qui a été calculée en utilisant les résultats compris entre 45 nm et 180 nm.

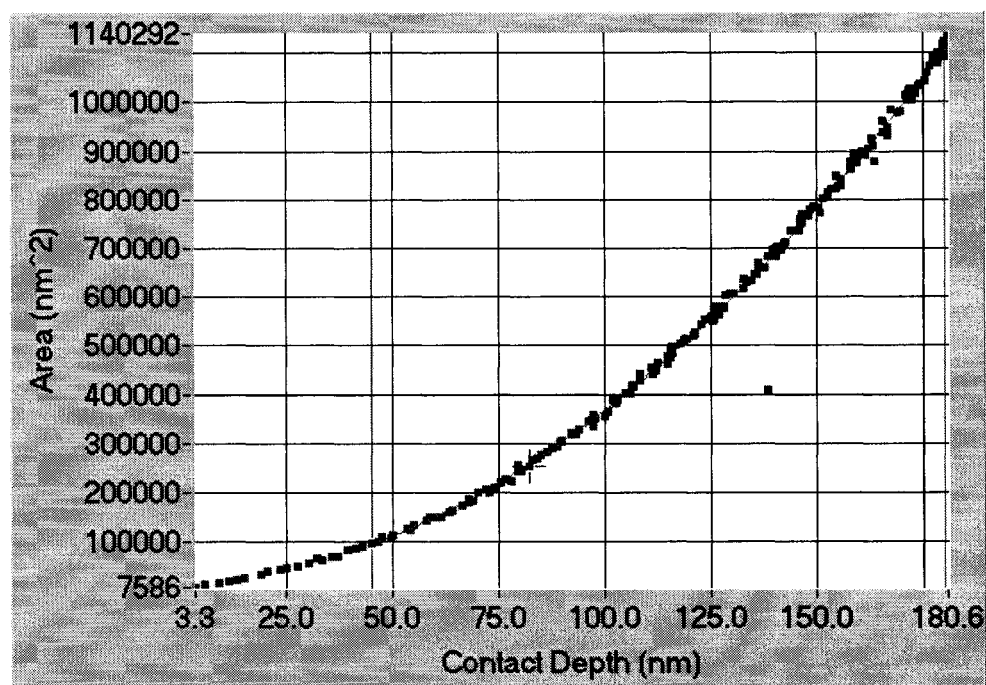


Figure 3.7 : Aire de contact projetée en fonction de la profondeur de contact.

Accommodation machine

Lors d'un test d'indentation, la profondeur mesurée est la somme de la profondeur d'indentation dans l'échantillon et de l'accommodation (déplacement) de l'instrument de mesure [105]. L'accommodation de l'instrument de mesure est appelé «accommodation machine» et doit être soustrait des résultats pour ne pas surestimer la profondeur de pénétration.

L'accommodation machine C_m a peu d'influence pour de faibles charges et pour des échantillons de faible module d'Young. Elle devient plus importante pour des charges élevées et pour des échantillons de module d'Young élevé. L'accommodation C_c , lors

d'un contact entre un indenteur possédant une symétrie axiale et un milieu élastique isotrope, est donnée par:

$$C_c = \frac{dh}{dP} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{1}{E_r} \quad (41)$$

où h est le déplacement de l'indenteur par rapport à l'échantillon. On identifie l'accommodation à l'inverse de la rigidité donnée à l'équation (23), $C = 1/S$.

Pour compenser le déplacement élastique que subit la structure de l'indenteur, on doit ajouter l'accommodation machine C_m , pour obtenir l'accommodation totale :

$$C_{total} = C_m + C_c = C_m + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (42)$$

En substituant la dureté de l'échantillon, donnée par l'équation (28), dans la dernière équation, on obtient:

$$C_{total} = C_m + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{H}}{E_r} \frac{1}{\sqrt{P_{max}}} \quad (43)$$

On peut, à partir de l'équation (43), évaluer l'accommodation machine C_m en traçant le graphique de l'inverse de la rigidité mesurée, C_{total} en fonction de $1/\sqrt{P_{max}}$ à l'aide de plusieurs indentations faites à charge élevée. Le résultat obtenu doit correspondre à une ligne droite dont l'ordonnée à l'origine est l'accommodation machine.

L'accommodation machine a été calculée à l'aide de 100 indentations dans l'échantillon de calibration de silice fondue pour des charges de 10 000 μN à 5 000 μN par saut de

50 μN . Les résultats sont présentés sous forme graphique à la figure 3.8. Sur ce graphique, l'accommodation machine est évaluée à 3.5 nm/mN, (0,0035 nm/ μN) pour la pointe de Berkovich et le transducteur 2D.

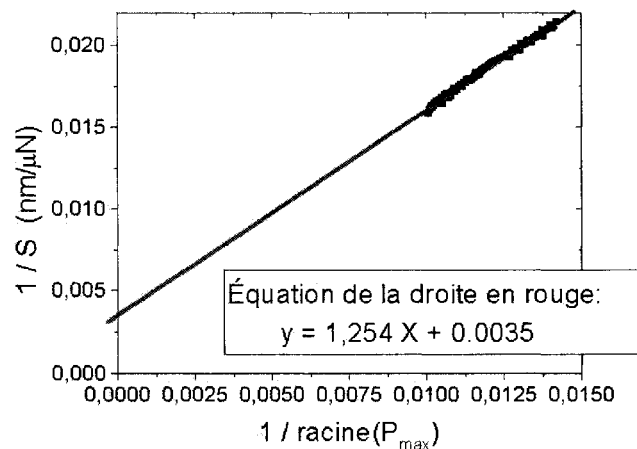


Figure 3.8 : Évaluation de l'accommodation machine.

La valeur 3.5 nm/mN est insérée dans les constantes de l'appareil pour soustraire l'accommodation machine des résultats obtenus. On peut identifier plusieurs causes et contributions à l'accommodation machine: le transducteur, la rigidité de la plaque centrale et la quantité d'époxy pour tenir les pièces peuvent varier d'un instrument à l'autre.

La préparation des échantillons peut aussi influencer l'accommodation machine. Les échantillons ne doivent jamais être montés sur un papier collant ou avec une colle épaisse et non rigide. Pour la présente étude, les échantillons ont été collés sur des disques AFM à l'aide d'une quantité minimale de colle contact.

3.1.3 Méthodologie de la nanoindentation

La première partie du test d'indentation consiste à déterminer sur l'échantillon, à l'aide du microscope optique, les zones où seront effectués les tests d'indentation. Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus à l'aide d'une fonction de chargement triangulaire. Pour cette fonction, la durée du segment de chargement et de déchargement a été gardée constante à 5 secondes. Cette fonction est illustrée à la figure 3.8 pour une indentation de force maximale de 1000 μN .

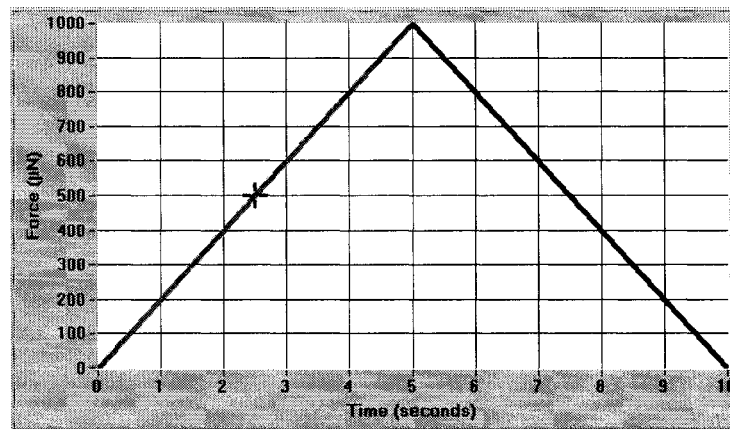


Figure 3.8 : Fonction de chargement triangulaire.

Test d'indentation

Lors du démarrage du test, le piézo approche la pointe sur la surface de l'échantillon et il garde la pointe sur la surface en exerçant une force de l'ordre du μN durant 60 secondes dans le but de modéliser et de compenser sa dérive. Ensuite, l'indentation est réalisée par le transducteur selon la fonction de chargement choisie.

Les différents paramètres de contrôle du piézo déterminent de quelle façon la rétroaction se fait lorsque la pointe est gardée sur la surface de l'échantillon. Les gains intégraux et proportionnels déterminent la force avec laquelle le piézo répondra à un changement de force perçu par le transducteur dans la boucle de rétroaction. On peut fixer la force

exercée pour conserver la pointe sur l'échantillon. Cette force est couramment fixée à 2 μN et moins.

À partir des données d'indentation, on trace la courbe $P(h)$ et on modélise la partie du déchargement de cette courbe à l'aide de la formule (30) présentée à la section 2.1.3. Le logiciel d'analyse nous permet de sélectionner la partie de la courbe qui sera utilisée pour la modélisation. Les résultats ont été obtenus en utilisant la partie comprise entre 20% et 95% de la courbe de déchargement illustrée en vert sur la figure 3.10.

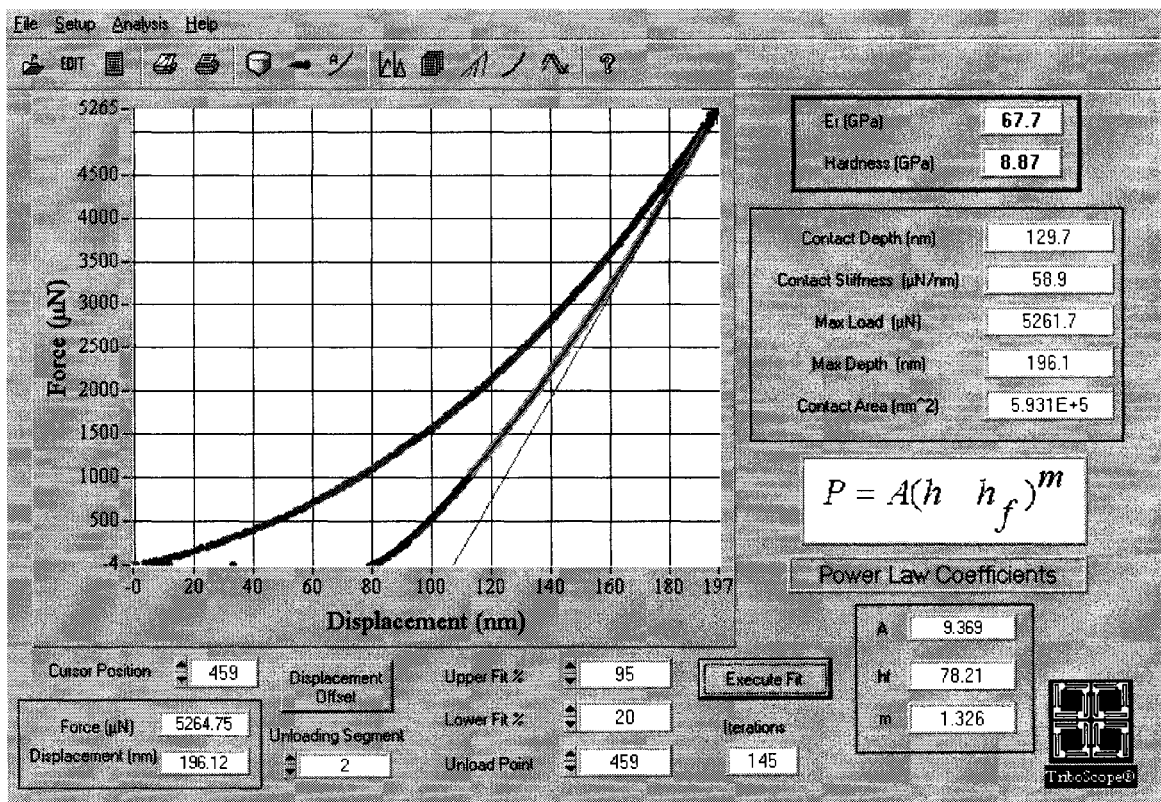


Figure 3.10 : Traitement de l'information d'un test de nanoindentation.

Pour chaque indentation, on évalue la profondeur h_s avec l'équation (29) et la profondeur de contact h_c à l'aide de la formule (26). L'aire de contact projetée est

calculée avec l'équation de la fonction d'aire $A(h_c)$ et la dureté et le module d'Young sont obtenus à l'aide des formules (31) et (32).

Sources d'erreurs

Les différentes sources d'erreur susceptibles d'affecter les résultats sont :

- L'erreur sur l'évaluation de la fonction d'aire;
- L'erreur sur l'accommodation machine;
- La géométrie imparfaite du sommet des pointes;
- Les erreurs provoquées par l'échantillon;
- Les effets de surface;
- La résolution de l'instrument de mesure;
- Le contact initial lors de l'approche de la pointe.

Les résultats de H et E_r obtenus à l'aide de charges élevées ($> 2000 \mu\text{N}$) sont très bien définis et contiennent peu ou pas de bruit comparativement à ceux obtenus à faible charge. La résolution spécifiée pour le TriboIndenter est de $0,2 \text{ nm}$ pour la profondeur et de $0,1 \mu\text{N}$ pour la force.

La figure 3.11 présente les différents niveaux de bruit en fonction des charges appliquées. On observe sur cette figure que pour une charge d'environ $10\,000 \mu\text{N}$ (a), le bruit est imperceptible et qu'il commence à se manifester environ à $1\,000 \mu\text{N}$ (b). Plus on diminue la charge, plus le rapport signal sur bruit devient petit. Le niveau moyen de bruit se situe entre 2 et $3 \mu\text{N}$, il ne dépasse jamais $10 \mu\text{N}$ et il est négligeable face à la dérive du piezo.

Un autre phénomène qui diminue la qualité des indentations à faible charge est un comportement élastique que l'on observe sur le graphique (c) et plus particulièrement sur le graphique (d). Ce comportement élastique vient du fait que la contrainte σ

appliquée par pointe n'atteint pas la contrainte limite d'élasticité du matériau σ_{lim} . Une autre contribution au comportement élastique vient de la géométrie de la pointe qui n'est pas parfaite en raison de son sommet plus arrondi.

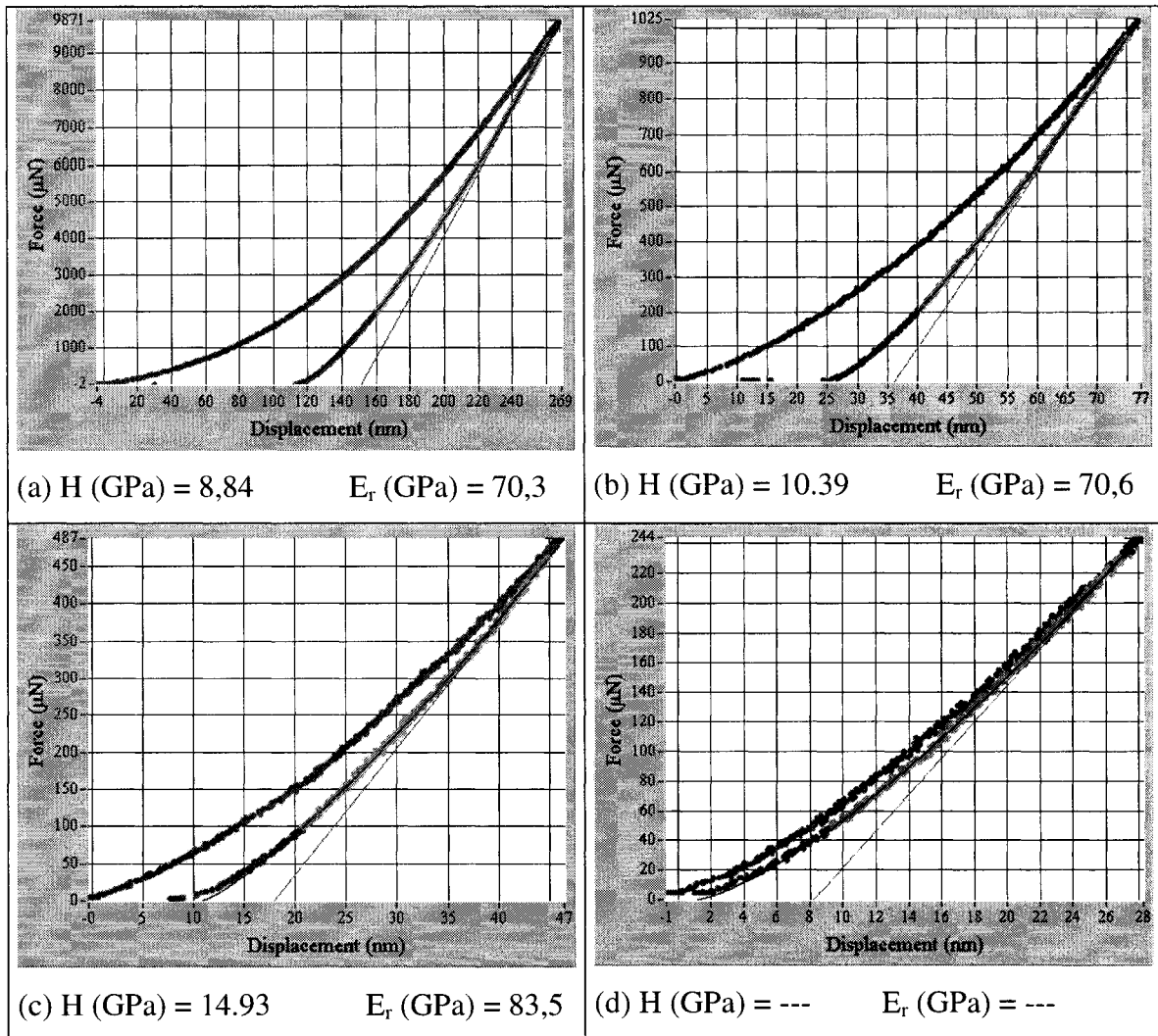


Figure 3.11 : Analyse du bruit pour des tests d'indentation à différentes charges dans silice fondue; (a) 10 000 μN , $h_c = 180.6\text{nm}$ (b) 1 000 μN , $h_c = 46.5\text{ nm}$ (c) 500 μN , $h_c = 25.0\text{ nm}$ (d) 250 μN , $h_c = 13.2\text{ nm}$.

Le rayon de courbure moyen des pointes de Berkovich est typiquement entre 100 et 200 nm. Lorsque la profondeur de contact h_c est de l'ordre de 20% du rayon de courbure de

la pointe, il est courant d'observer un comportement élastique. Par conséquent, les indentations dont la profondeur de contact est plus petite que 20 à 40 nm ne sont pas utilisées pour l'évaluation des propriétés mécaniques.

La figure 3.12 présente un graphique sur lequel on peut observer l'excellente reproductibilité de la courbe de chargement et déchargement pour les différentes charges effectuées à des profondeurs de contact de plus de 50 nm.

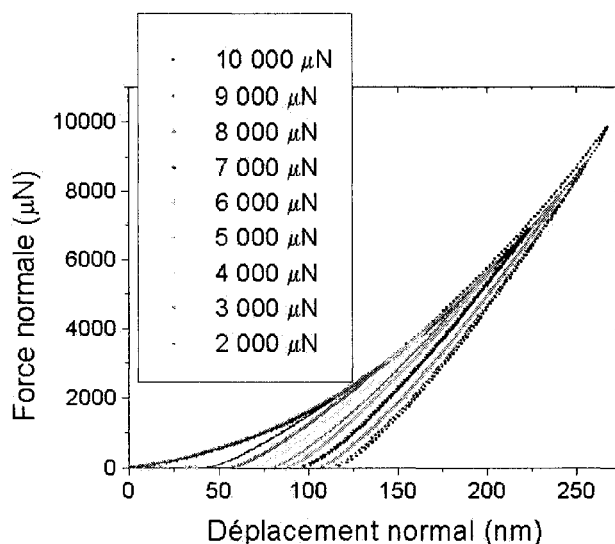


Figure 3.12 : Force normale en fonction du déplacement normal pour la silice fondue.

Erreurs sur la fonction d'aire

La fonction d'aire décrite par l'équation (40) est illustrée à la figure 3.14. On peut y observer un point d'inflexion autour de 45 nm. En voyant l'allure de cette fonction d'aire pour les profondeurs de moins de 45 nm, on comprend pourquoi les résultats obtenus à ces profondeurs ne sont pas significatifs.

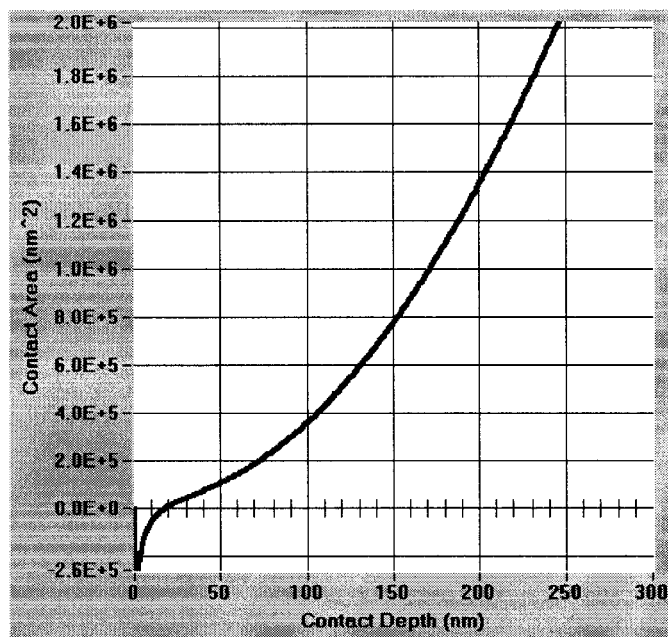


Figure 3.14 : Fonction d'aire; Aire de contact projetée en fonction de la profondeur de contact.

Les résultats de dureté et de module réduit pour les indentations qui ont servi au calcul de la fonction d'aire sont présentés sur le premier graphique de la figure 3.15. On observe que la dureté apparente augmente lorsque la profondeur de contact diminue.

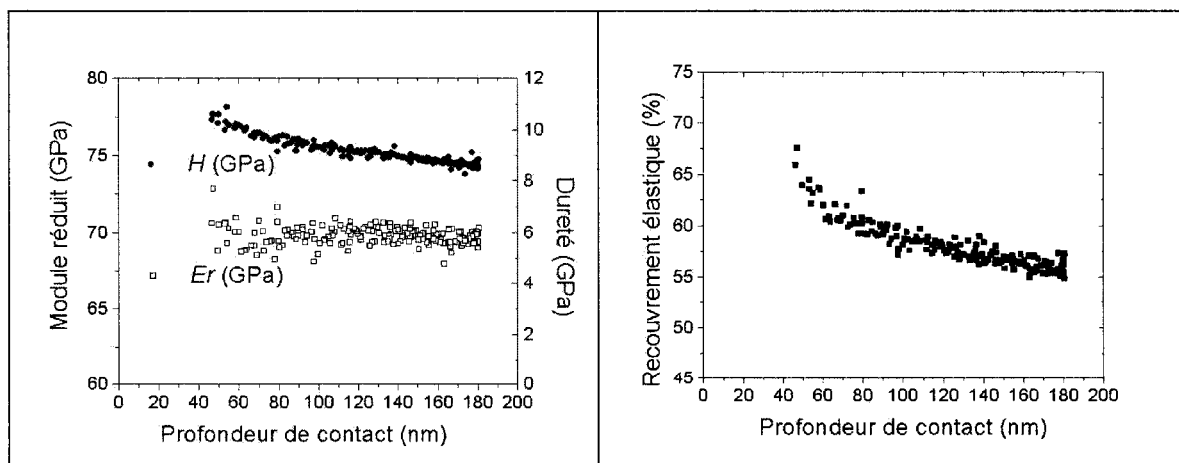


Figure 3.15 : Module réduit E_r , dureté H et recouvrement élastique R en fonction de la profondeur de contact pour échantillon de calibration en silice fondue.

Cette augmentation de la dureté apparente se comprend mieux lorsqu'on analyse le deuxième graphique de cette figure qui présente le recouvrement élastique de l'indentation. La portion élastique du travail d'indentation augmente pour les petites profondeurs de contact car la partie supérieure de la pointe qui est en contact avec l'échantillon est moins coupante dans la région du sommet jusqu'à une profondeur évaluée à moins de 50 nm.

L'échantillon peut aussi influencer les résultats selon sa rugosité de surface. Une indentation faite au sommet d'une aspérité surestime l'aire de contact réelle et la sous-estime lorsqu'elle est faite dans un creux. Les propriétés mécaniques du substrat doivent aussi être considérées. Un substrat mou, sur lequel on dépose une couche dure aura un effet sur la courbe $P(h)$ même si la profondeur d'indentation ne dépasse pas 10% de l'épaisseur du film. La présence de contamination en surface et dans le film, son homogénéité et son uniformité auront aussi une influence importante sur les résultats.

Conditions expérimentales du test de nanoindentation

Pour chaque échantillon, 100 tests de nanoindentation ont été réalisés pour des charges de 100 μN à 10000 μN par incréments de 100 μN . En raison des limitations présentées dans ce chapitre, seuls les résultats possédant des profondeurs de contact d'environ 50 nm et plus sont présentés. La fonction de chargement utilisée est identique à celle présentée à la figure 3.9 et la durée du chargement et du déchargement a été conservée constante à 10 secondes.

3.2 Méthodologie de caractérisation des propriétés nanotribologiques

Les propriétés tribologiques des matériaux déterminent leurs comportements lors des contacts statiques et dynamiques. Cette section du troisième chapitre présente la méthodologie de caractérisation des propriétés nanotribologiques. Dans un premier temps, la méthodologie expérimentale du test de nanorayure est décrite. Dans un second temps, le fonctionnement du TriboIndenter en mode imagerie est expliqué et finalement, le test d'usure, qui est une variante de l'imagerie de surface, est présenté.

3.2.1 Test de nanorayure

Le principe d'opération du TriboIndenter pour le test de nanorayure est semblable à celui du test d'indentation. La force qui fait déplacer la pointe le long de l'axe des x est appliquée de façon électrostatique sur le transducteur 2D schématisé sur la figure 3.16. Le principe de fonctionnement du transducteur 2D est semblable à celui du 1D. Comme pour l'indentation, le déplacement est mesuré par la variation de la capacité des condensateurs latéraux à trois plaques.

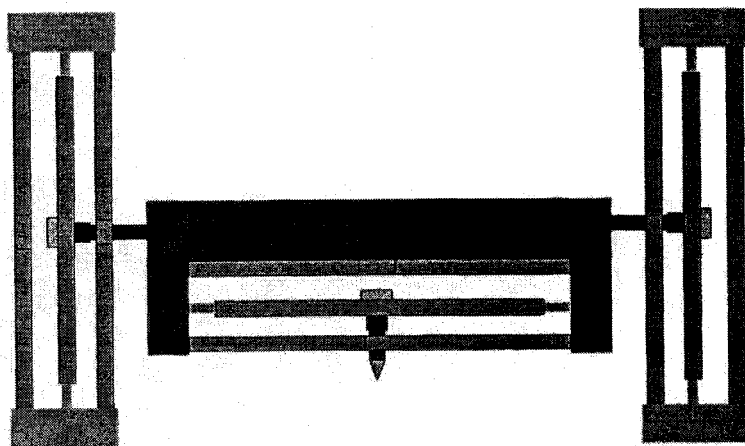


Figure 3.16 : Schématisation du transducteur 2D

Fonction de chargement

Les fonctions de chargement pour les tests de rayure sont caractérisées par une durée, une longueur selon l'axe des x ainsi que par la façon dont la force normale est appliquée sur l'échantillon. On décrit parfaitement ces fonctions de chargement à l'aide des graphiques de la force normale et du déplacement latéral de la pointe en fonction du temps. Les tests de rayure présentés dans ce mémoire ont été réalisés avec la fonction de chargement à force progressive présentée à la figure 3.17. La longueur totale de la rayure est de $8\text{ }\mu\text{m}$ (de $-4\text{ }\mu\text{m}$ à $4\text{ }\mu\text{m}$). La force normale qui augmente linéairement est appliquée à partir de 8 secondes et elle atteint sa valeur maximale après 38 secondes.

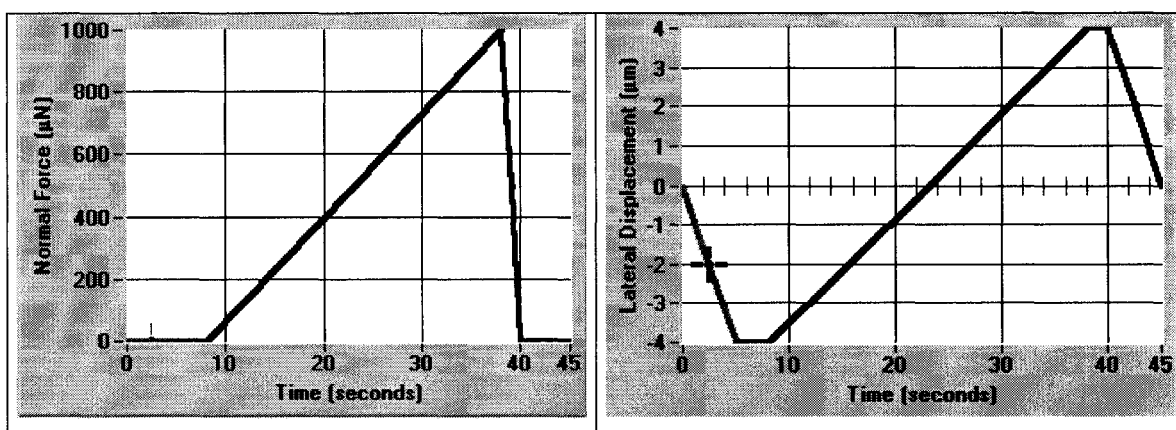


Figure 3.17 : Fonction de chargement pour rayure de $8\text{ }\mu\text{m}$ à charge progressive.

Les résultats présentés dans le mémoire sont ceux compris entre 8 et 38 secondes lorsque la pointe est active sur l'échantillon. Au début du test, pour le premier segment, la pointe se déplace de 0 à $-5\text{ }\mu\text{m}$ en appliquant une force nulle. Ce segment est utilisé pour calculer l'inclinaison de la surface de l'échantillon et du transducteur par rapport à la normale. Lors de l'analyse des résultats, on soustrait du déplacement normal total la contribution venant de l'inclinaison de l'échantillon et du transducteur.

Calibrations

Le test de rayure nécessite une calibration du déplacement latéral de la pointe similaire à la calibration du test d'indentation. La calibration de la constante électrostatique du transducteur selon l'axe des x est réalisée en effectuant une pseudo-rayure dans l'air tout en appliquant une force normale nulle et en déplaçant latéralement la pointe. La calibration consiste à trouver une zone où la variation de la force électrostatique peut être compensée par le logiciel. La distance maximale pouvant être calibrée est environ de 10 μm .

Sources d'erreur

La résolution de l'appareil est la même que pour les tests de nanoindentation. Le bruit sur la mesure du déplacement latéral est de moins de 10 nm et est négligeable devant la longueur totale du test (8 μm). L'amplitude du bruit sur la mesure de la force latérale est de 7 μN . L'accommodation machine fait augmenter la profondeur de pénétration de la même façon que pour les tests d'indentation. La qualité de l'échantillon influence aussi l'erreur.

Exemple de nanorayure

Durant les tests de rayure, on enregistre la force et le déplacement normal et latéral de la pointe. La figure 3.18 présente les résultats obtenus pour un test de nanorayure effectué dans l'échantillon de calibration appelé FQ « fused quartz ». Sur le graphique (a), on observe la force normale donnée par la fonction de chargement, en (b), le déplacement normal n'a pas été corrigé pour l'inclinaison de l'échantillon et de l'appareil et on observe une courbure du premier segment (de 0 à 8 secondes), en (c), la force latérale utilisée pour le calcul du coefficient de friction, en (d), le déplacement latéral de la pointe, en (e), l'évolution du coefficient de friction durant le test de rayure et finalement, en (f), on observe les mêmes résultats qu'en (b) mais avec une correction faite pour l'inclinaison.

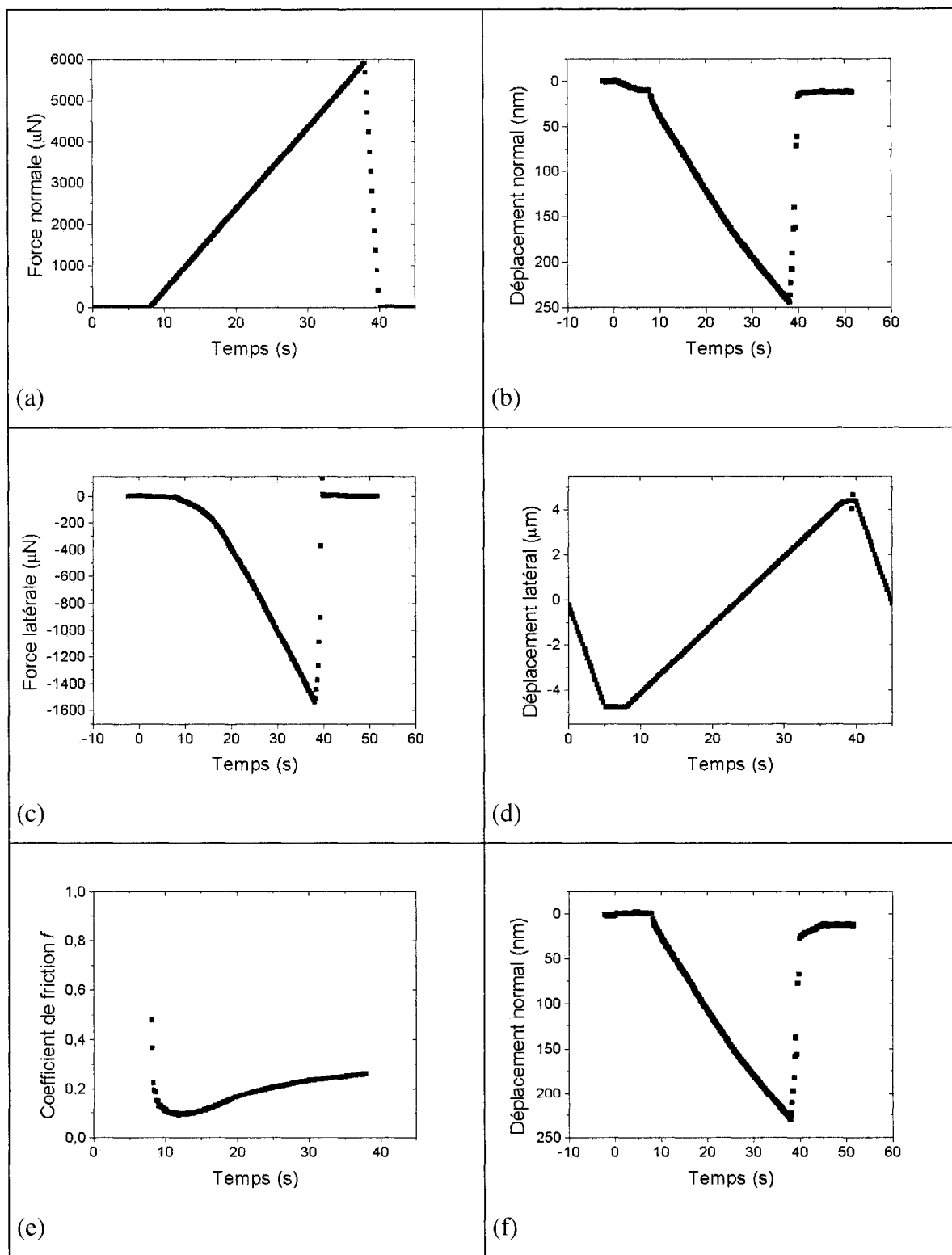


Figure 3.18: Test de rayure à chargement progressif pour l'échantillon de calibration.

Conditions expérimentales du test de nanorayure

La résistance à la rayure des échantillons a été évaluée à l'aide de tests de nanorayure effectués aux charges de 3000, 6000 et 9000 μN et cinq répétitions ont été exécutées pour chaque force. Une pointe conique de rayon de courbure de moins de un μm a été utilisée. La longueur des rayures et la vitesse de la pointe ont été conservées constantes à 8 μm et 0,267 $\mu\text{m/s}$. Le taux de pénétration moyen b ($\text{nm}/\mu\text{N}$) tel que défini au chapitre précédent a été évalué.

3.2.2 L'imagerie de surface

Avec le TriboIndenter en mode imagerie, le TriboScanner est utilisé pour réaliser des images de la surface des échantillons. Le piezo balaye la surface et les variations de topologies vues par la pointe sont enregistrées par le transducteur. De cette façon, il est possible de reconstituer en trois dimensions la surface de l'échantillon.

Les différents paramètres d'imagerie ont été calibrés à l'aide d'images d'un échantillon de calibration formé de grilles de carrés de 10 à 1 μm . Selon la rugosité et la régularité de la surface, une force comprise entre 1 et 2 μN est appliquée pour garder la pointe en contact avec l'échantillon. Lors de l'imagerie, la résolution des images de surfaces dépend surtout de la taille de l'image et de la vitesse de balayage.

La taille des images peut aller de la centaine de nm jusqu'à environ 50 μm . Sur les figures 3.19 et 3.20, on observe dans l'ordre les images d'une nanorayure et d'une nanoindentation. L'image des surfaces nous permet de mieux comprendre les différents mécanismes actifs lors des tests de caractérisation. Elle permet de déceler la présence de fissures, de délamination du film et de contamination. Elle peut aussi permettre l'observation de la taille des grains et de la rugosité de surface.

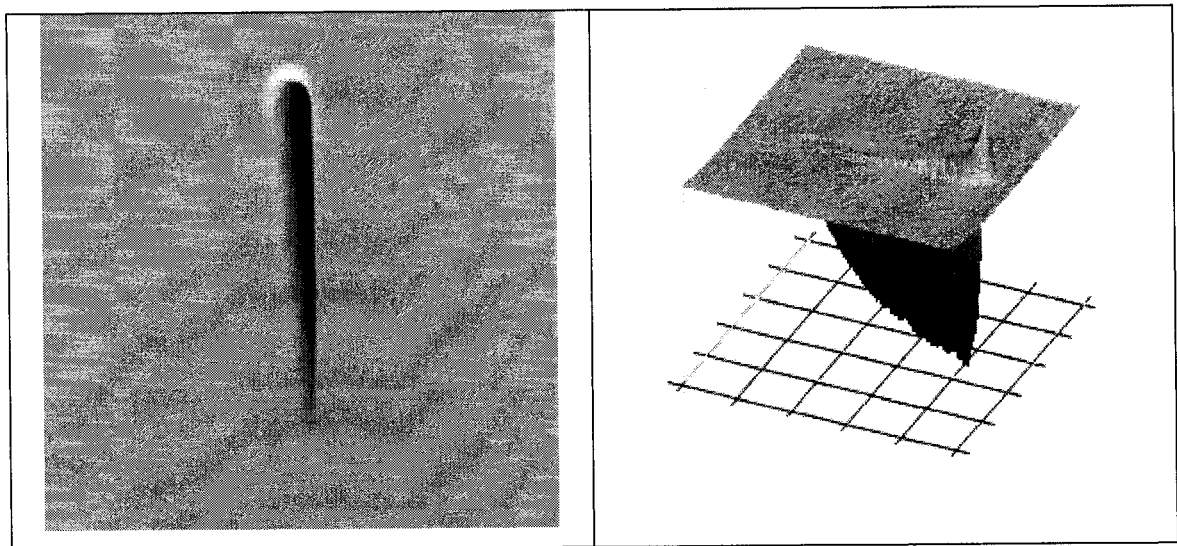


Figure 3.19 : Image de 15 μm X 15 μm d'une nanorayure sur une couche mince de SiO_2 .

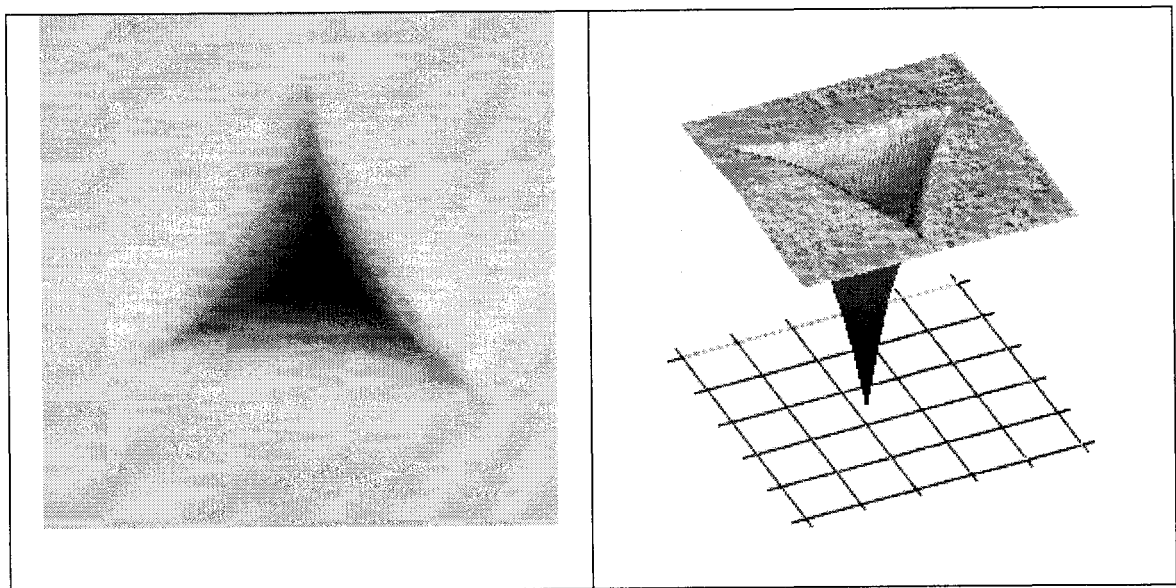


Figure 3.20 : Image de 2 μm X 2 μm d'une indentation sur une couche mince de SiO_2 .

Note : Sur les représentations en 3D des tests de rayure, d'indentation et d'usure présentés aux figures 3.19, 3.20, 3.21 et à l'annexe I, l'axe des z a été agrandi d'un facteur de 6.66X.

3.2.3 Le test d'usure

Le test d'usure par frottement est réalisé à l'aide de la fonction d'imagerie. L'usure par frottement est provoquée en effectuant plusieurs images à répétition au même endroit sur un échantillon. La force normale permise est comprise entre 1 μN et 100 μN . Les différents paramètres des tests de rayure sont : la force normale appliquée sur l'échantillon par la pointe, la taille des images, la vitesse de balayage de la pointe et le nombre d'images successives qui servent à recréer l'usure.

La figure 3.21 présente l'image 3D d'un test d'usure sur une couche mince de SiO_2 . Pour ce type de test, le taux d'usure ϕ donné par l'équation (44) a été évalué en calculant le rapport de la profondeur de la trace d'usure sur la force appliquée. La profondeur est mesurée grâce à l'information contenue dans l'image 3D en analysant le profil de la trace d'usure.

$$\phi = \frac{h}{P} \quad (44)$$

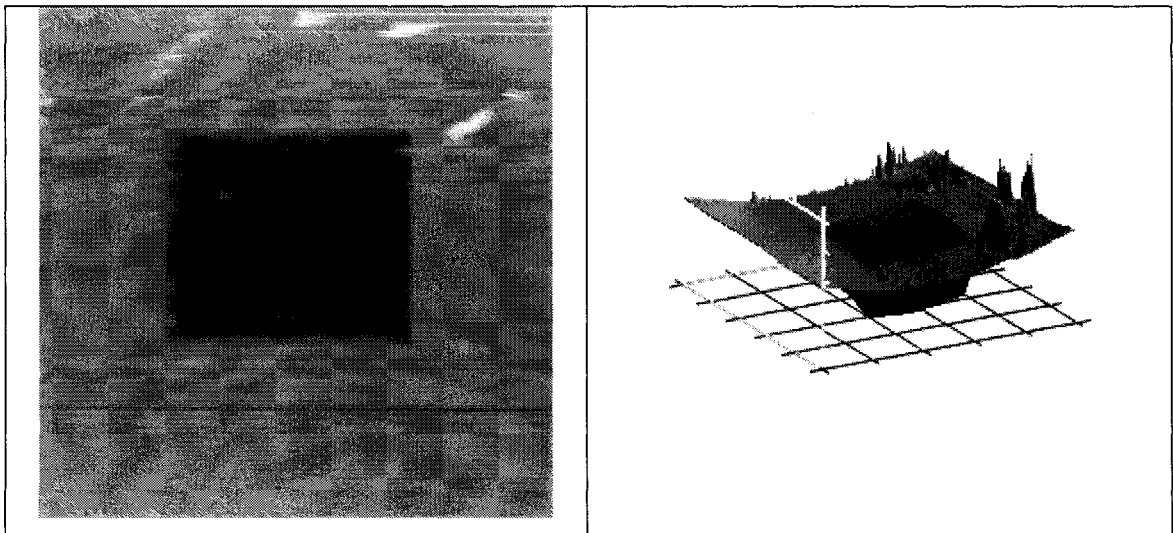


Figure 3.21 : Image de 20 μm X 20 μm d'un test d'usure sur une couche mince de SiO_2 .

Conditions expérimentales du test d'usure

Tous les résultats d'usure présentés au chapitre 4 ont été obtenus en appliquant une force normale de 100 μN et en effectuant une série de 100 images successives d'une surface de 10 μm X 10 μm . La vitesse de balayage était de 20 $\mu\text{m/s}$ et une image correspond à 256 lignes (256 aller-retour de la pointe par image).

3.3 Description des échantillons

Cette section a pour but de décrire les différents types d'échantillons analysés et de donner quelques informations sur leur méthode de fabrication. Les échantillons peuvent être divisés en deux catégories, les substrats et les couches minces simples.

Substrats

Un total de huit substrats ont été caractérisés : c-Si, BK7, FS, FQ, verre type A(1), type A(2) et type B et le polycarbonate (PC), ces substrats sont indentifiés plus en détails ci-dessous. Le premier substrat, c-Si d'orientation cristalline (100) a été choisi en raison de sa très grande utilisation en microélectronique et dans plusieurs autres applications technologiques comme les MEMS.

Les sept autres échantillons sont transparents et couramment utilisés pour des applications optiques. Le BK7 est un borosilicate employé en raison de sa transmission élevée et constante dans le spectre du visible jusqu'à environ 350 nm. L'échantillon FS, fait de silice fondue est très semblable à l'échantillon FQ « fused quartz » fait aussi de silice fondue. La seule différence entre ces deux échantillons vient de la méthode de fabrication. L'échantillon FQ est le standard de Hysitron de E_r connu.

Les deux types de verre les plus communs sont le verre « crown » et le verre « flint ». Les verres utilisés comme substrat étaient de type « crown » et ils ont été classés en type A, peu d'impureté, et en type B, moins pur. Deux échantillons différents de type A ont été analysés et un échantillon de verre de type B. Finalement, le polycarbonate a aussi été caractérisé en raison de ses propriétés mécaniques et optiques intéressantes. Il absorbe peu dans le visible et il est utilisé par exemple, dans des applications optiques comme les verres de lunette [106].

Couches minces

Dans le but de caractériser les propriétés tribomécaniques de couches minces sur une grande étendue de valeurs, des échantillons de composition différente ont été analysés: SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiN}_{1,3}$, Si_xN_y , Ta_2O_5 , TiN et nc-TiN/ $\text{SiN}_{1,3}$. Ces revêtements ont été déposés par différentes méthodes : PECVD et PVD (DIBS, IAD et FCAD).

Au moins un type de tous ces revêtements a été déposé à l'aide des équipements du LaRFIS. D'autres échantillons ont aussi été déposés par des partenaires extérieurs dans le but de comparer les diverses méthodes de fabrication (CNRC, OCLI et Denton Vacuum).

Les différentes compositions des matériaux étudiés ont été choisies pour différentes raisons. Les couches de SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y sont utilisées dans un grand nombre d'utilisations optiques et couvrent une grande gamme d'indices de réfraction allant de 1.46 à 2.43. Ces matériaux sont aussi des diélectriques grandement utilisés en microélectronique. Les couches de TiN et $\text{SiN}_{1,3}$ sont très dures et elles sont employées comme revêtement fonctionnel, passivation, barrière et couche décorative. Finalement, les nanocomposites nc-TiN/ $\text{SiN}_{1,3}$ ont été étudiés en raison de leurs propriétés tribomécaniques intéressantes.

Le tableau 3.1 présente les différents échantillons analysés. À moins d'avis contraire, l'épaisseur des couches déposées était de l'ordre de 1 μm pour respecter la règle d'art qui veut que la profondeur maximale d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur totale de la couche mince afin d'éviter l'influence du substrat. L'épaisseur de tous les revêtements, sauf le TiN , a été évaluée par ellipsométrie. L'épaisseur du TiN et des nanocomposites a été obtenue par l'observation de sections au microscope électronique.

SiO₂

Parmi les couches minces simples, trois échantillons de couches de SiO₂ fabriqués par différentes méthodes ont été analysés. Deux échantillons : PECVD HMDSO et PECVD SiCl₄ [107-109] ont été fabriqués par le LaRFIS avec la méthode PECVD. La différence majeure entre ces deux échantillons vient des précurseurs utilisés pour la déposition de la couche. Le HMDSO est un organosilicié possédant la composition suivante : (Si(CH₃)₃)₂O. Le troisième échantillon analysé PVD IBS a été fourni par le CNRC et fabriqué par DIBS.

Tableau 3.1 : Méthode de fabrication des échantillons

Échantillon	Matériau	Méthode	Gaz	Condition	Substrat
PECVD HMDSO	SiO ₂	PECVD	HMDSO+O ₂	p = 76 mT; V _B = -455 V	Type A2
PECVD SiCl ₄	SiO ₂	PECVD	SiCl ₄ +O ₂ +Ar	p = 50 mT; V _B = -300 V	FS
PVD IBS	SiO ₂	DIBS	O ₂		Type A1
PVD FCA	TiO ₂	FCA	O ₂		FS
PVD IBS	TiO ₂	DIBS	O ₂		Type A1
PECVD	TiO ₂	PECVD	TiCl ₄ +O ₂ +Ar	p = 50 mT; V _B = -300 V	FS
IAD 3 A	TiO ₂	IAD	O ₂ +Ar	Courant d'ions 3 A	FS
IAD 2 A	TiO ₂	IAD	O ₂ +Ar	Courant d'ions 2 A	FS
IAD 1 A	TiO ₂	IAD	O ₂ +Ar	Courant d'ions 1 A	FS
No IAD	TiO ₂	IAD	O ₂ +Ar	Aucun courant d'ions	FS
IAD 3 A	Ta ₂ O ₅	IAD	O ₂ +Ar	Courant d'ions 3 A	FS
IAD 1 A	Ta ₂ O ₅	IAD	O ₂ +Ar	Courant d'ions 1 A	FS
No IAD	Ta ₂ O ₅	IAD	O ₂ +Ar	Aucun courant d'ions	FS
PVD IBS	Ta ₂ O ₅	DIBS	O ₂		Type A1
PECVD RF	Ta ₂ O ₅	PECVD	O ₂ +Ar	p = 50 mT; V _B = -600 V	c-Si

PECVD MW	Ta ₂ O ₅	PECVD	O ₂ +Ar	p = 50 mT; MW = 300 W	c-Si
T = 300 °C	SiN _{1,3}	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 300 °C	c-Si
T = 450 °C	SiN _{1,3}	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 450 °C	c-Si
PECVD RF	Si _x N _y	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=40 mT; V _B =300 V; MW=0 W	c-Si
PECVD MW1	Si _x N _y	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=40 mT; V _B =300 V; MW=30 W	c-Si
PECVD MW2	Si _x N _y	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=40 mT; V _B =300 V; MW=50 W	c-Si
PECVD MW3	Si _x N _y	PECVD	SiH ₄ +N ₂	p=40 mT; V _B =0 V; MW=50 W	c-Si
T = 300 °C	TiN	PECVD	N ₂ + TiCl ₄	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 300 °C	c-Si
T = 450 °C	TiN	PECVD	N ₂ + TiCl ₄	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 450 °C	c-Si
nc-TiN/SiN_{1,3} 300 °C	nc- TiN/SiN _{1,3}	PECVD	N ₂ + TiCl ₄ +SiH ₄	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 300 °C	c-Si
nc-TiN/SiN_{1,3} 450 °C	nc- TiN/SiN _{1,3}	PECVD	N ₂ + TiCl ₄ +SiH ₄	p=60 mT; V _B = -600 V; T = 450 °C	c-Si

L'épaisseur de tous les échantillons était d'environ 1 µm sauf pour l'échantillon de TiO₂ PVD FCA qui avait une épaisseur de 736 nm.

TiO₂

Un total de 7 échantillons de couches minces d'oxyde de titane ont été étudiés. L'échantillon de TiO₂ PVD IBS a été réalisé sur le même équipement que l'échantillon de SiO₂ PVD IBS. Un autre échantillon, PECVD, a été fabriqué en utilisant le TiCl₄ comme précurseur et il a été réalisé sur le même équipement que l'échantillon de SiO₂ PECVD SiCl₄ [107-109].

SiN_{1,3} et Si_xN_y

Les échantillons de SiN_{1,3} et de Si_xN_y ont été déposés dans deux systèmes PECVD. Les échantillons de SiN_{1,3} T = 300 °C et T = 450 °C ont été réalisés à deux températures différentes sur un système PECVD développé pour l'étude des revêtements durs comme

le TiN. Les autres échantillons ont été réalisés sur un système développé pour les applications optiques des revêtements de Si_xN_y [110].

Ta₂O₅

Six échantillons de Ta₂O₅ ont été étudiés. Trois échantillons ont été déposés par la méthode IAD, un par DIBS et deux par PECVD.

TiN

Les deux échantillons de TiN : $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ et $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ ont été fabriqués par PECVD dans le réacteur développé pour l'étude des revêtements durs.

nc-TiN/SiN_{1,3}

Les nanocomposites sont composés de 2 phases distinctes : des nanocristaux de taille de quelques nm d'un matériau dur dans une matrice amorphe constituée d'un matériau plus mou. Les nanocomposites étudiés sont formés de nanocristaux de TiN de taille de 8 à 10 nm dans une matrice de SiN_{1,3} [44]. La distance entre les nanocristaux est d'environ 1 à 2 nm. Cette structure permet d'améliorer les propriétés tribo-mécaniques et est idéale pour les revêtements fonctionnels.

IV Chapitre. Résultats

Cette section a pour but de présenter et d'analyser les différents résultats obtenus lors de la caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces. Dans un premier temps, plusieurs types de substrats ont été caractérisés pour mieux comprendre le comportement des systèmes couche/substrat.

La deuxième partie de ce chapitre présente et analyse les résultats de la caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces de différentes compositions fabriquées par une variété de méthodes de déposition. Les relations entre les propriétés mécaniques, les méthodes et les conditions de déposition des couches minces sont mises en évidence. Le chapitre est terminé par les résultats des échantillons nanocomposites.

4.1 Résultats et discussion des propriétés tribo-mécaniques des substrats

Une grande variété de substrats ont été caractérisés dans le but d'améliorer les connaissances sur leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Pour réaliser la caractérisation des propriétés tribo-mécaniques des couches minces, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance du comportement des différents substrats utilisés car la combinaison substrat et couche mince forme un système mécanique qui influence les résultats des tests de caractérisation.

4.1.1 Nanoindentation

Pour tous les échantillons testés avec la nanoindentation, 4 types de graphiques sont présentés. Le premier présente les courbes de la charge normale appliquée, P en fonction de la profondeur de pénétration, $P(h)$ lors du chargement et du déchargement de la pointe, pour une indentation de force maximale de 5000 μN . Pour ne pas alourdir les résultats, il a été décidé de présenter seulement les courbes à 5000 μN , même si les

courbes ont été obtenues pour toutes les charges utilisées. Les trois autres types de graphiques sont : la dureté H , le module réduit E_r et le recouvrement élastique R en fonction de la profondeur de contact h_c . Tous les résultats obtenus avec des charges donnant une profondeur de contact de 50 nm et plus sont présentés sur ces graphiques.

Sur la figure 4.1, on observe que la profondeur finale d'indentation pour l'échantillon de silicium est plus petite que pour les oxydes. Cette faible profondeur finale du silicium s'explique par des valeurs de H et de E_r plus élevés pour cet échantillon. On observe aussi un comportement très élastique présent à la fin de la courbe de déchargement.

On observe une décroissance de H , E_r et R en fonction de la profondeur h_c pour tous les échantillons. Les différentes causes responsables de cette décroissance sont énumérées au chapitre précédent (section 3.1.1) et sont décrites en détail par Mencik [105].

Pour l'échantillon c-Si, l'augmentation de la dureté aux faibles charges vient entre autres des effets de surface. Pour certains échantillons cristallins, lorsque le volume d'interaction entre la pointe de diamant et l'échantillon est petit, il y a une plus grande probabilité de faire le test dans une zone avec une faible concentration de dislocations et défauts ce qui diminue les déformations plastiques. Pour de faibles volumes d'interaction, la contrainte nécessaire pour produire des dislocations est plus élevée. Ceci explique l'augmentation de H , E_r et R pour le silicium.

On observe la même décroissance de H , E_r et R avec l'augmentation de h_c pour les substrats amorphes : BK7, FS et FQ. Les causes de ces décroissances sont énumérées à la section 3.1.3 et sont plus importantes à faible charge. La méthode de fabrication ainsi que le polissage des échantillons peut aussi influencer les résultats. Dans tous les cas, la décroissance observée ne dépasse pas 15% de la valeur moyenne mesurée.

Les mêmes mesures ont été effectuées pour les différents types de verre et pour l'échantillon de polycarbonate. Les résultats sont présentés aux tableaux 4.1 et 4.2.

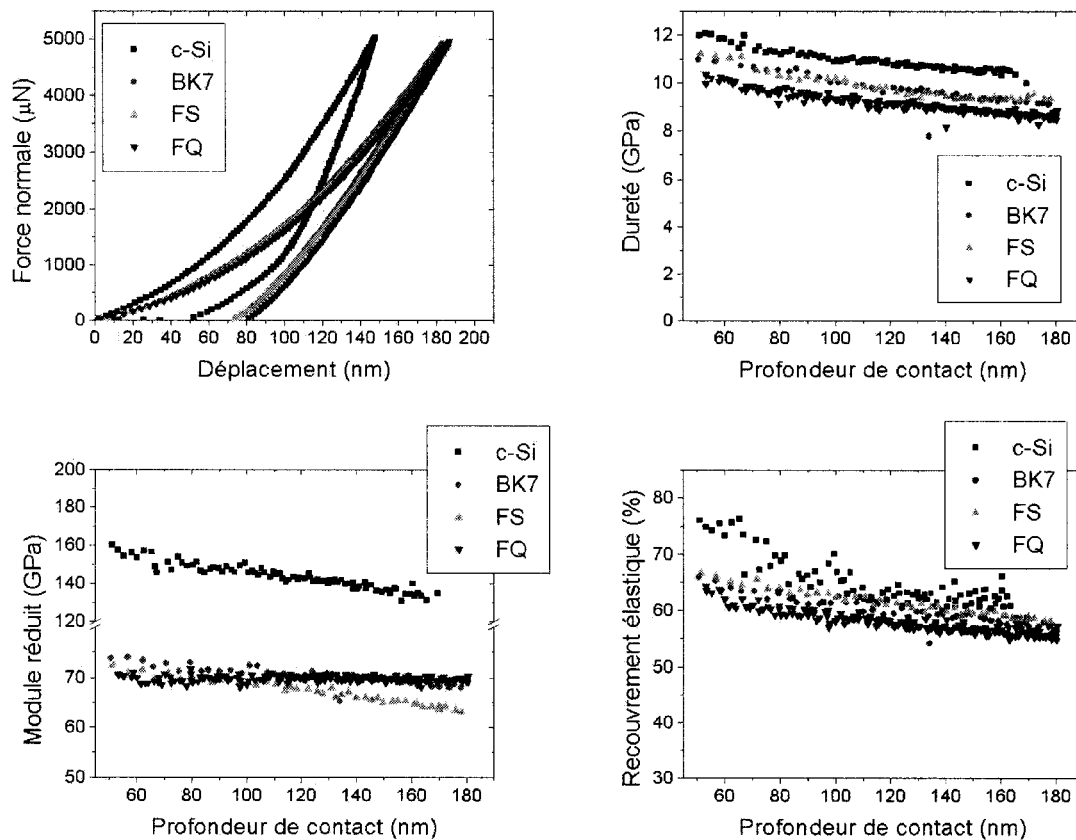


Figure 4.1 : Courbes de la force en fonction du déplacement ; dureté , module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les différents substrats.

Les travaux W_t , W_p et W_e décrit à la figure 2.6 ont été évalués pour les substrats à l'aide des courbes $P(h)$. Le travail total d'indentation W_t modifie la surface pour que la pointe de diamant pénètre jusqu'à sa profondeur maximale. Le travail plastique W_p modifie la surface de l'échantillon de façon permanente par des déformations de sa structure tandis que le travail élastique W_e est associé à l'accommodation temporaire de l'échantillon

sous l'action du chargement de la pointe et se dissipe principalement sous forme d'énergie thermique lors du déchargement.

Le tableau 4.1 présente les résultats des calculs des aires sous la courbe pour les courbes de chargement et de déchargement des substrats obtenus en appliquant une force maximale de 5000 μN . Les erreurs sont évaluées à partir de la répétitivité des mesures et correspondent à deux écarts types.

Tableau 4.1 : Travail d'indentation pour les différents substrats.

Substrat	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
c-Si	278	11	117	5	162	6
BK7	332	7	94	2	238	5
FS	340	7	94	2	246	5
FQ	336	10	101	3	235	7
Verre A(1)	370	9	159	4	211	5
Verre A(2)	407	10	165	4	242	6
Verre B	490	30	370	20	114	7
PC	2000	80	1170	50	830	30

L'analyse du travail d'indentation nous renseigne sur le comportement élasto-plastique, sur les propriétés mécaniques des matériaux et sur la façon dont ils réagissent sous l'effet d'une charge. Sur la figure 4.1, on observe que le silicium présente une meilleure résistance à la déformation lors du chargement comparativement au BK7, à la FS et au FQ. Ceci se traduit par une plus petite profondeur de pénétration et un travail d'indentation plus petit. Les différents résultats du travail d'indentation et de la profondeur maximale d'indentation pour le silicium sont presque identiques à ceux obtenus par H. Sjöström (1996) [111].

Le comportement lors du déchargement pour les échantillons de BK7, FS et FQ est presque linéaire entre 95% et 5% de la charge maximale pour plusieurs matériaux. Il est courant d'observer un comportement plus élastique lors de la fin du déchargement et surtout pour les derniers 5%.

Le tableau 4.2 présente la moyenne des résultats obtenus lors de l'évaluation de H , E_r et R pour les différents tests d'indentation effectués sur les 8 substrats. L'erreur a été calculée de façon statistique et correspond à deux fois l'écart type des populations des résultats.

Tableau 4.2 : Moyenne des résultats d'indentation pour les différents substrats.

Substrat	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
Si	10,9	0,9	143	15	65	10
BK7	10	1	70	3	60	5
FS	10	1	67	5	61	5
FQ	9,1	0,9	69,8	0,9	58	4
Verre A(1)	6,5	0,7	70	6	54	6
Verre A(2)	6,0	0,7	56	10	53	3
Verre B	2,4	0,5	70	20	42	7
PC	0,18	0,02	3,2	0,4	52	4

Lorsqu'on compare les résultats de dureté avec le travail d'indentation, on s'aperçoit que plus la dureté est élevée, plus le travail total d'indentation est petit en raison de la plus faible pénétration de la pointe. Le silicium est l'échantillon le plus dur et son module d'Young est près du double de celui des oxydes de silicium. Parmi les oxydes de silicium, c'est le borosilicate, BK7, qui présente les meilleures propriétés mécaniques, suivi par les deux oxydes de silicium pur. Les verres possèdent en général des duretés plus basses.

Pour les verres, on observe que les additifs utilisés lors de leur fabrication (Na, K, Ca, Mg, Pb et B) ont pour effet de diminuer leurs propriétés mécaniques. La présence d'impuretés provoque un comportement moins élastique. Pour le verre de type B, la faible valeur de H et l'erreur élevé sur E_r sont attribuables à l'échantillon qui possède une rugosité de surface élevée et une structure poreuse.

Les résultats des échantillons FS et BK7 présentés au tableau 4.2 sont en accord avec ceux publiés par U. Beck et al. [112], on note un léger écart pour le module d'Young du BK7 qui est évaluée 94 GPa par Beck. Les résultats obtenus pour les verres de type A correspondent avec ceux publiés par Chiang, Marshall et Evans [16].

4.1.2 Nanorayure

Tous les échantillons présentés à la section précédente ont été caractérisés à l'aide de la nanorayure. Pour ce faire, des tests à différentes charges ont été réalisés. Dans le but d'éviter de présenter des résultats redondants, seuls les résultats obtenus pour la force maximale de 6000 μN sont présentés. Pour chaque échantillon, les rayures ont été réalisées avec les conditions décrites à la section 3.2.1.

La figure 4.2 présente, sur le premier graphique, la profondeur de pénétration de la pointe conique en diamant lorsqu'elle traverse l'échantillon sur la longueur du test de rayure et l'évolution du coefficient de friction en fonction de la force normale sur le deuxième.

En analysant les résultats de profondeur de pénétration de la figure 4.2, on peut faire un rapprochement intéressant entre la profondeur de pénétration de la pointe dans l'échantillon et la dureté de celui-ci. En effet, plus la dureté de l'échantillon est élevée, plus la profondeur de pénétration est faible. Les taux de pénétration b , qui correspondent

au rapport moyen de la profondeur de pénétration sur la force appliquée, sont présentés au tableau 4.3.

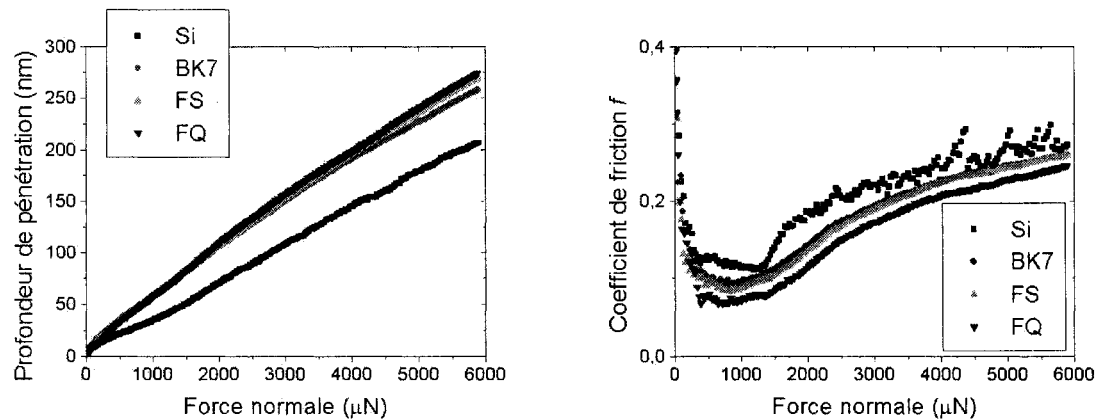


Figure 4.2 : Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les différents substrats.

Tableau 4.3 : Taux de pénétration pour les différents substrats.

Substrat	b (nm/μN)	$\pm$ (nm/μN)	H (GPa)
Si	0,04	0,01	10,9
BK7	0,048	0,008	10
FS	0,049	0,008	10
FQ	0,05	0,01	9,1
Verre A(1)	0,058	0,007	6,5
Verre A(2)	0,058	0,007	6,0
Verre B	0,061	0,009	2,4
PC	0,62	0,02	0,18

Sur le deuxième graphique de la figure 4.2, on observe que le coefficient de friction diminue abruptement dans les premiers instants du test de rayure. La friction élevée au départ du test vient de l'accommodation des deux surfaces en contact. Au début de la rayure, le contact se

produit aux sommets des aspérités et lorsque la charge augmente, les aspérités subissent des déformations plastiques et la rugosité des surfaces en contact diminue.

On observe pour les forces de 1000 à 6000 μN une augmentation du coefficient de friction. La planarisation des surfaces qui se produit dans les premiers instants a pour effet d'augmenter l'aire des surfaces en contact ce qui augmente le coefficient de friction. Les débris générés par le test de rayure contribuent aussi à l'augmentation du coefficient de friction. Le coefficient de friction plus élevé pour le silicium s'explique par la génération de nanocristaux et par la surface du fond de la rayure qui est plus rugueuse. Les images 3D des tests de rayures de $P_{\text{max}} = 6000 \mu\text{N}$ sont présentées à la figure 4.3.

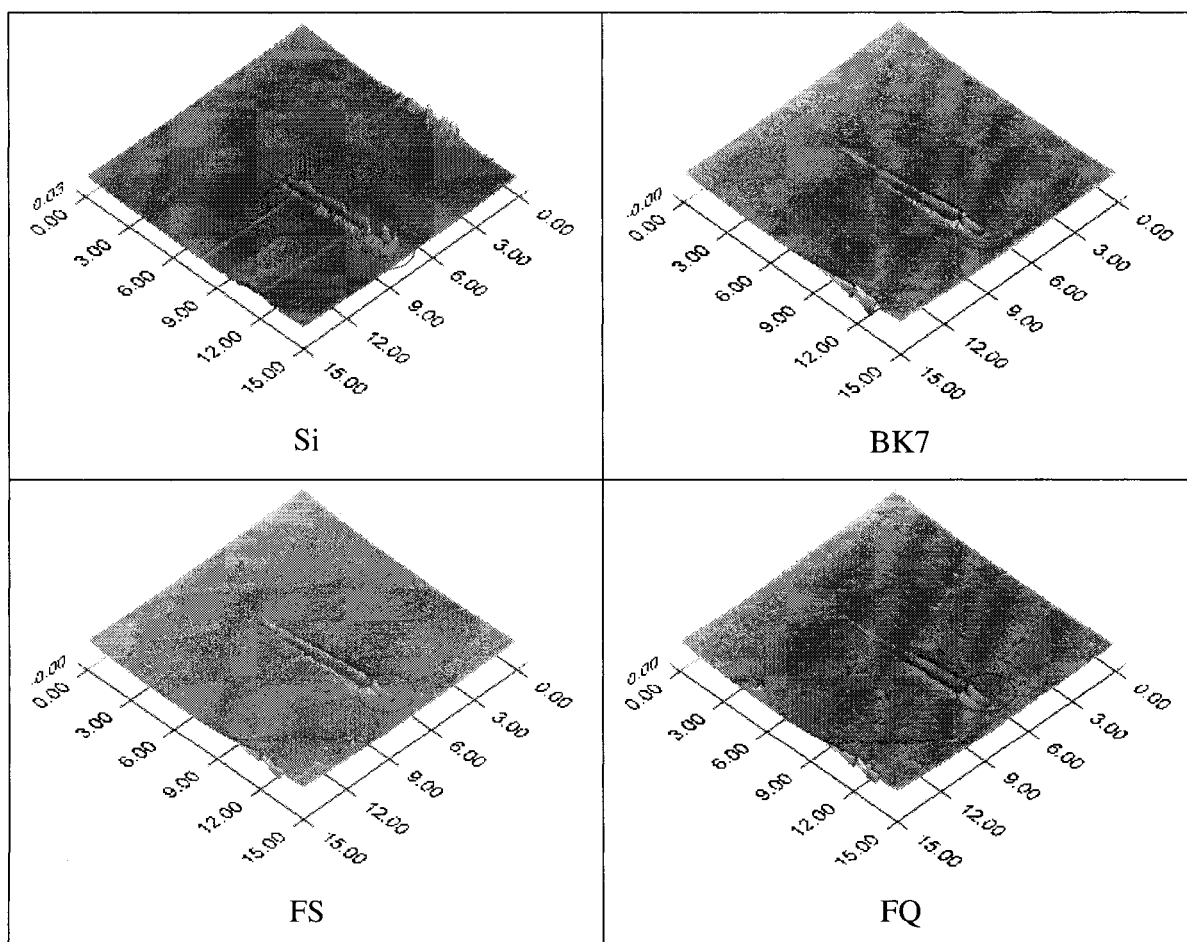


Figure 4.3 : Images des tests de rayures ($P = 0$ à $6000 \mu\text{N}$) des différents substrats.

La taille des images est de 15 μm par 15 μm et elles nous permettent d'observer la largeur de la rayure ainsi que la surface de l'échantillon. Le trait encerclé en rouge sur les images est un artefact causé par le mauvais contrôle de la pointe lors du déchargement qui survient à la fin du test de rayure.

4.1.3 Usure

Les tests d'usure ont été réalisés avec les conditions décrites au chapitre précédent. Une fois le test d'usure complété, une image en trois dimensions de 20 μm X 20 μm ou de 30 μm X 30 μm permet d'évaluer la profondeur moyenne de la marque d'usure. La profondeur moyenne est évaluée à partir des mesures des profils de la marque d'usure en différents endroits. Les mêmes images 3D peuvent aussi servir à l'évaluation de la rugosité de surface qui joue un rôle important dans les différents mécanismes actifs lors du frottement des deux surfaces.

Le test d'usure est beaucoup plus long à réaliser que le test d'indentation; la durée totale du test d'usure, sans compter l'image finale de la surface, est de plus de trois heures et demie pour les paramètres décrits au chapitre 3.2.3. Le tableau 4.4 présente les résultats des tests d'usure pour les échantillons : Si, FQ et les verres de type A(1) et A(2). Le taux d'usure ϕ a été obtenu à partir des profils des images 3D des marques d'usure présentées à la figure 4.4.

Tableau 4.4 : Taux d'usure pour différents substrats.

Substrat	ϕ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)	$\pm$ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)
Si	37	4
FQ	52	6
Verre A(1)	171	21
Verre A(2)	173	20

Le silicium est le substrat avec la dureté la plus élevée, il possède une surface très lisse et résiste le mieux au test d'usure. Le FQ résiste aussi très bien au test d'usure alors que les verres possèdent plus de défauts de structure qui ont tendances à se déformer et à se détacher sous l'effet du frottement de la pointe.

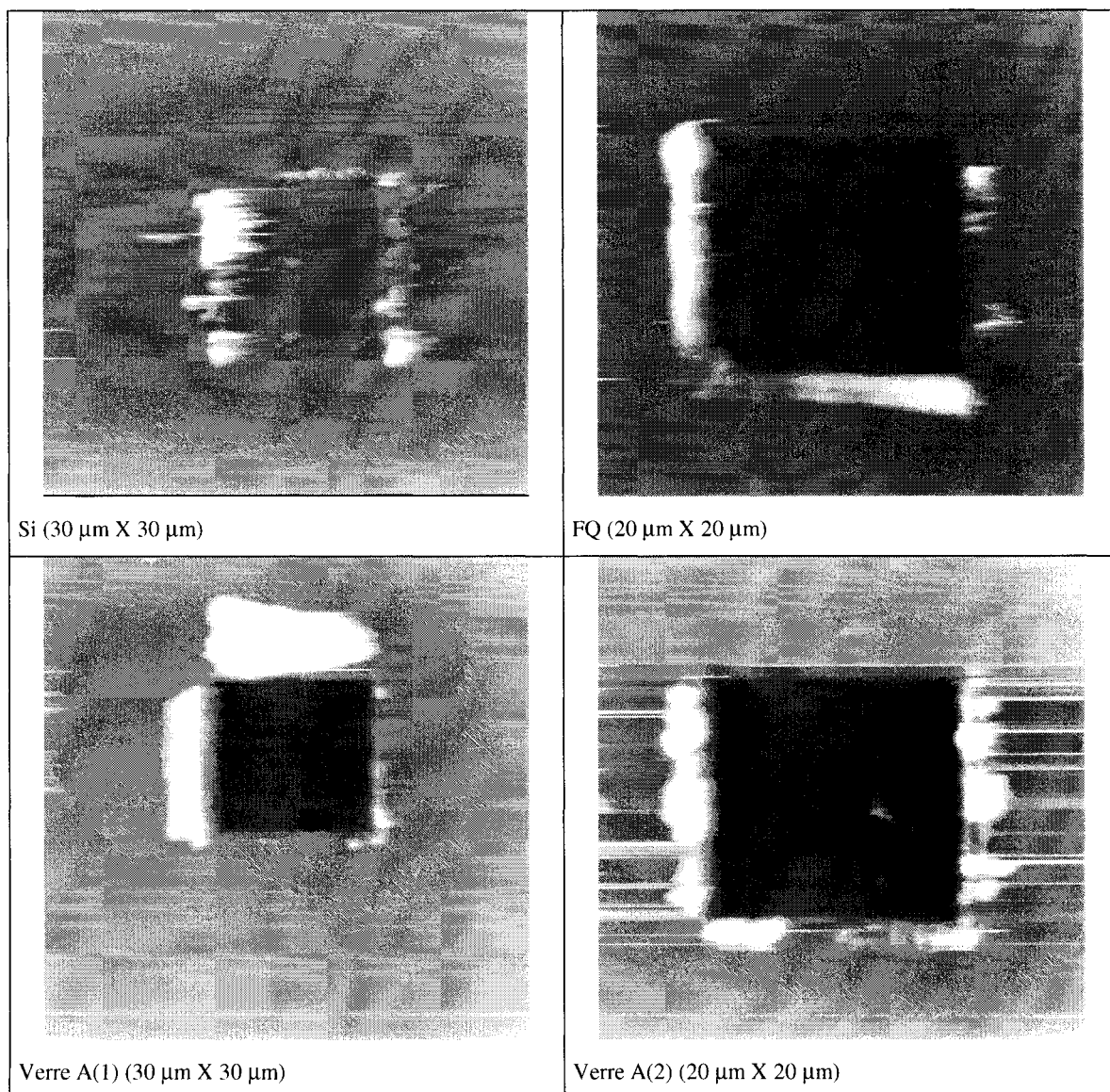


Figure 4.4 : Images 3D de la trace d'usure pour différents substrats.

4.2 Résultats et discussion des propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces

Les propriétés nano-tribo-mécaniques des couches minces ont été caractérisées à l'aide des tests d'indentation, de nanorayure et d'usure. Cette section est le cœur du travail de caractérisation. Elle présente et discute les différents résultats obtenus lors de la caractérisation des couches de SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiN}_{1,3}$, Si_xN_y , Ta_2O_5 et TiN .

4.2.1 Couches minces de SiO_2

Indentation

On observe, sur le premier graphique de la figure 4.5 qui présente les courbes $P(h)$, que la profondeur finale d'indentation h_f est presque la même à 80 nm pour les trois couches de SiO_2 . Si la méthode d'évaluation de la dureté des échantillons avait été basée sur la taille de l'indentation observée au microscope, la valeur de H aurait été la même pour les trois échantillons. Une telle méthode est couramment utilisée pour les tests de microindentation et peut donner des résultats faussés qui ne tiennent pas compte du comportement élastique de l'échantillon.

On observe un comportement plus élastique pour l'échantillon PECVD SiCl_4 . Ce comportement élastique peut venir du chlore qui est présent dans le précurseur utilisé et qui se retrouve dans le film ($\approx 2\%$ atm.) tel que démontré dans les travaux de S. Larouche [107].

Sur chacun des trois derniers graphiques de la figure 4.5, on observe une augmentation de la dureté, du module réduit et du recouvrement élastique lorsque la profondeur de pénétration diminue. Les phénomènes responsables de ces augmentations sont bien décrits pour les substrats au chapitre 3. Plus la charge diminue, plus les effets de surface et la géométrie de la pointe sont importants. Ces derniers effets ont tendance à diminuer les déformations plastiques ce qui explique l'augmentation de H , E_r et R . L'échantillon

testé peut aussi avoir une grande influence selon la méthode de fabrication, la rugosité de sa surface, sa densité, sa pureté et selon la qualité de l'interface entre la couche mince et le substrat.

Pour les charges élevées, la profondeur de pénétration dépasse 10% de l'épaisseur de la couche et le substrat et son interface avec la couche commencent à avoir une influence sur les résultats. Cette influence fait en sorte que la dureté des couches minces d'épaisseur de 1 μm doit être évaluée à partir des résultats dont la profondeur h_c est de 100 nm et moins.

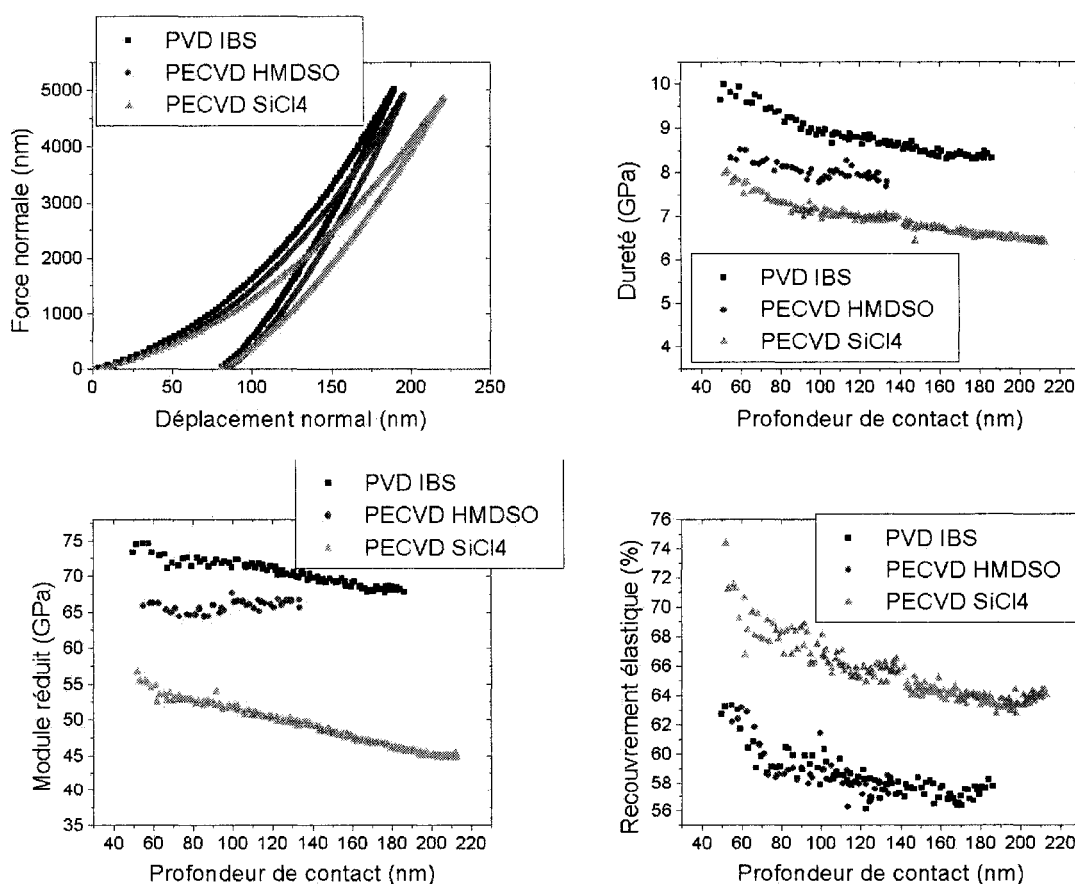


Figure 4.5 : Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de SiO_2 .

Des images d'une l'indentation de force maximale de 10000 μN sur l'échantillon PECVD HMDSO sont présentées à l'annexe I. Le tableau 4.5 présente les résultats du calcul du travail élasto-plastique d'indentation à partir des courbes $P(h)$. On constate que le travail élastique W_e est plus grand pour l'échantillon PECVD SiCl_4 alors que le travail plastique W_p est à peu près identique pour les trois échantillons.

Tableau 4.5 : Travail d'indentation pour les couches minces de SiO_2 .

Échantillon	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
PVD IBS	347	15	110	5	237	10
PECVD HMDSO	340	13	107	4	233	9
PECVD SiCl_4	397	13	106	3	291	10

Le tableau 4.6 présente les valeurs moyennes de H , E_r et R obtenues à partir des graphiques de la figure 4.4 pour les profondeurs comprises entre 50 nm et 100 nm.

Tableau 4.6 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de SiO_2 .

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
PVD IBS	9,4	0,7	72	2	60	3
PECVD HMDSO	8,3	0,3	66	1	62	2
PECVD SiCl_4	7,4	0,6	53	2	68	3

L'échantillon qui présente les propriétés mécaniques les plus intéressantes est PVD IBS. Il est le plus dur et son module d'Young élevé témoigne d'une structure compacte. L'échantillon PECVD HMDSO présente aussi de bonnes caractéristiques mécaniques. En général, une couche mince de SiO_2 de bonne qualité possédera un module réduit d'environ 70 GPa et une dureté variant entre 8 et 9 GPa. L'échantillon PECVD SiCl_4 présente un faible module, une dureté un peu basse et un comportement élastique en raison de la présence d'impuretés (Cl) [107] et de sa prédisposition à réagir avec l'humidité.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par U. Beck et al. [112] qui évaluent la dureté à 7,9 et le module d'Young à 75,2 pour une couche mince de 1 μm de SiO_2 déposée par la méthode PECVD.

Rayure et usure

La résistance à la rayure a été évaluée pour les trois mêmes couches d'oxyde de silicium. Les résultats des tests de nanorayures sont présentés sur la figure 4.6.

Le premier graphique illustre la pénétration totale qui correspond à la somme des déformations plastiques et élastiques. Les profondeurs de pénétration des tests de rayures sont en accord avec les résultats de dureté présentés au tableau 4.6. On observe, sur le deuxième graphique de cette figure, l'évolution du coefficient de friction en fonction de la force normale appliquée. L'échantillon le plus mou possède un coefficient de friction plus faible en raison du chlore qu'il contient et qui agit comme lubrifiant [113].

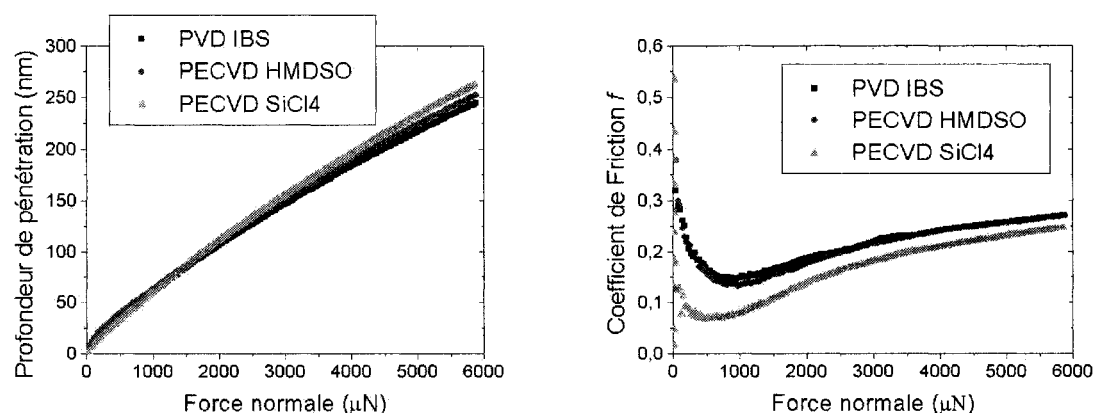


Figure 4.6 : Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les couches minces de SiO_2 .

Le tableau 4.7 présente le taux de pénétration moyen pour les tests de nanorayure. Comme pour les tests d'indentation, le substrat peut influencer la pénétration de la

pointe durant le test de rayure si la profondeur de contact dépasse 10% de l'épaisseur de la couche. Pour les faibles charges, la rugosité et les effets de surface peuvent modifier la pénétration de la pointe.

Pour éliminer ces différentes causes d'erreur, le taux de pénétration est évalué pour des profondeurs de contact comprises entre 50 nm et 100nm.

Tableau 4.7 : Taux de pénétration pour les couches minces de SiO₂.

Échantillon	b (nm/ μ N)	$\pm$ (nm/ μ N)	H (GPa)
PVD IBS	0,053	0,006	9,4
PECVD HMDSO	0,055	0,006	8,3
PECVD SiCl ₄	0,056	0,004	7,4

Les résultats des tests d'usure sont résumés au tableau 4.8. L'échantillon PVD IBS présente la meilleure résistance à l'usure par frottement.

Tableau 4.8 : Taux d'usure pour les couches minces de SiO₂.

Échantillon	ϕ (10^{-15} m ³ /N)	$\pm$ (10^{-15} m ³ /N)
PVD IBS	59	8
PECVD HMDSO	69	9
PECVD SiCl ₄	71	9

4.2.2 Couches minces de TiO₂

Indentation

Un total de sept échantillons de couches minces d'oxyde de titane, déposés par quatre méthodes différentes, ont été caractérisés. La figure 4.7 présente les résultats des tests d'indentation réalisés sur les quatre échantillons déposés à l'aide de différentes techniques.

La méthode de déposition IAD, évaporation assistée par bombardement par faisceau d'ions d'argon, utilise un courant d'ions qui vient bombarder la surface de l'échantillon. Les différents courants d'ions utilisés auront comme effet de varier la microstructure du film déposé. Pour la méthode IAD, les effets de la variation du courant d'ions sur les propriétés mécaniques ont été étudiés pour des courants de 0 à 3 ampères. Les résultats des tests de nanoindentation des échantillons IAD sont présentés aux tableaux 4.9 et 4.10.

L'échantillon PECVD, déposé à partir de la synthèse du TiCl_4 , présente un comportement élastique semblable à l'échantillon SiO_2 PECVD SiCl_4 qui a été réalisé sur le même système de déposition. Les courbes de chargement et de déchargement des échantillons PVD FCA et IAD 3 A sont presque identiques. Leur déplacement maximum h_{max} est semblable, mais la profondeur finale h_f d'indentation est de 78 nm pour IAD 3 A et 89 nm pour PVD FCA en raison d'un comportement plus élastique pour l'échantillon IAD 3A.

Le tableau 4.9 présente les résultats du travail d'indentation. Le travail total d'indentation est le même pour les échantillons PVD FCA et IAD 3 A, alors que les travaux plastiques et élastiques sont différents. Le travail élastique est plus grand pour la couche IAD 3 A et une bonne partie de ce travail élastique se manifeste à la fin de la courbe de déchargement.

On peut classer les quatre échantillons IAD en deux catégories selon le régime dominant: plastique dominant et élastique dominant. Les échantillons IAD 3 A et No IAD ont un comportement élastique plus important alors que pour les échantillons 1 A et 2 A, les déformations sont dominées par un comportement plastique.

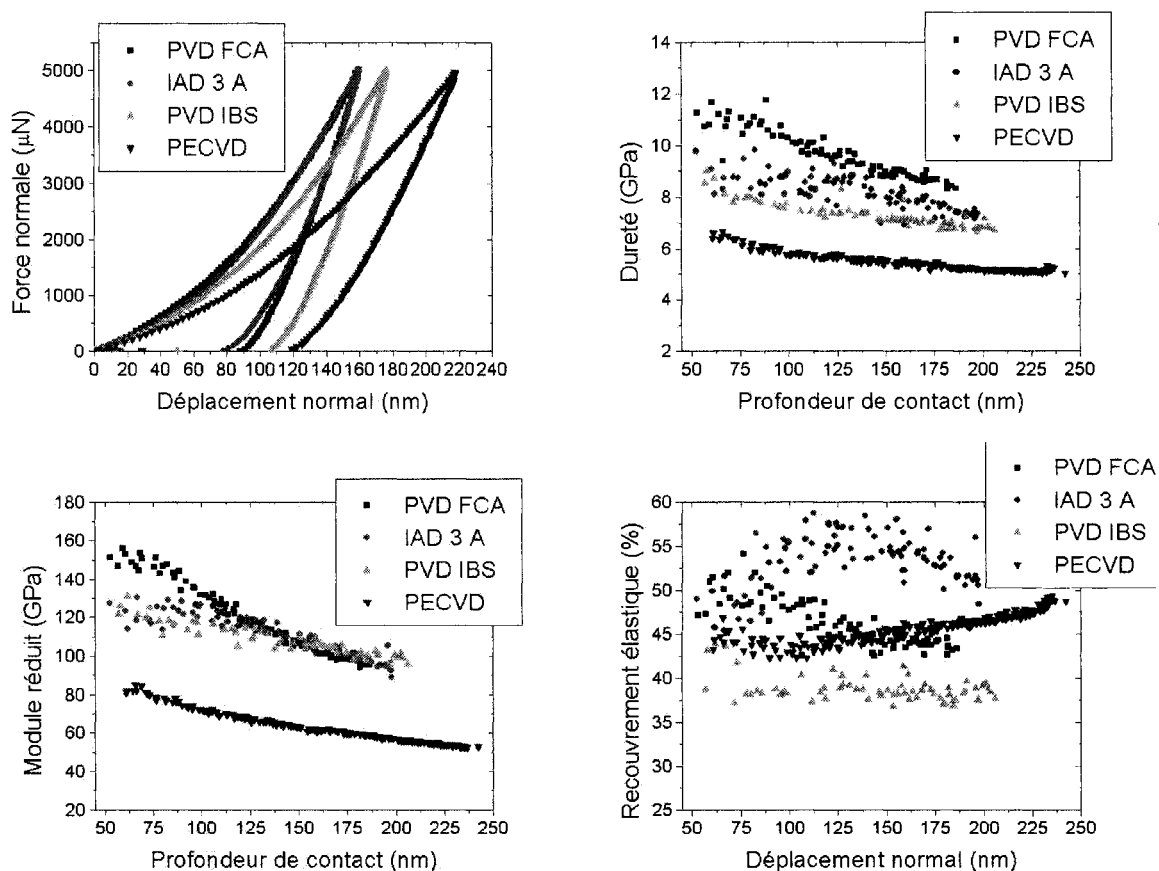


Figure 4.7 : Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de TiO₂.

Tableau 4.9 : Travail d'indentation pour les couches minces de TiO₂.

Échantillon	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
PVD FCA	301	15	157	8	144	7
PVD IBS	328	19	184	11	143	11
PECVD	416	15	210	7	206	7
IAD 3 A	295	22	141	11	154	12
IAD 2 A	350	34	197	19	153	15
IAD 1 A	355	28	196	19	159	12
No IAD	406	19	185	9	221	11

Tableau 4.10 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de TiO_2 .

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
PVD FCA	11,0	1	149	7	49	5
PVD IBS	8,1	0,9	119	11	40	5
PECVD	6,2	0,5	77	8	44	2
IAD 3 A	8,7	0,9	123	10	51	7
IAD 2 A	7,3	0,9	115	13	45	5
IAD 1 A	6,9	0,9	112	8	48	3
No IAD	8,7	0,9	93	14	57	5

Le tableau 4.10 présente les valeurs moyennes de H , E_r et R évaluées pour les profondeurs de contacts comprises entre 50 nm et 100 nm pour tous les échantillon sauf PVD FCA qui a été évalué entre 50 et 74 nm en raison de son épaisseur de 736 nm. L'échantillon PECVD se démarque par sa faible dureté et son petit module réduit. Des analyses ERD ont révélé la présence de chlore dans la couche (≈ 4 % atm.) venant du TiCl_4 utilisé comme précurseur dans la méthode PECVD, tel que présenté dans les travaux de S. Larouche [107].

Des résultats de dureté et de module réduit semblables pour des couches minces de TiO_2 fabriquées par la méthode sol-gel ont été publiés par Jamting [60] et Wenxiu [61] qui ont observé des duretés allant de 3 à 9 GPa et un module réduit entre 50 et 90 GPa, selon la température de recuit et la concentration atomique de titane.

Les résultats du tableau 4.10 nous renseignent sur l'influence des différents courants d'ions sur la structure du film. Le film, No IAD, déposé avec un courant d'ion nul, est celui qui possède le plus grand comportement élastique. Son faible E_r , comparativement aux échantillons avec un courant d'ions, suggère une structure moins dense. Lorsque l'on augmente le courant d'ions à 1 ou 2 A, la structure du film devient plus dense, E_r augmente et le comportement devient moins élastique.

Le module réduit est, de façon générale, plus élevé pour le TiO_2 que pour le SiO_2 . Le recouvrement élastique moyen est plus faible pour les couches de TiO_2 à 48% en moyenne comparativement à 63 % pour les couches de SiO_2 .

Rayure et usure

Les tests de rayure ont été réalisés sur les quatre échantillons de TiO_2 déposés par différentes méthodes. Les courbes de la profondeur de pénétration et de l'évolution du coefficient de friction en fonction de la force normale appliquée sont présentées à la figure 4.8. On observe que comme pour les échantillons de SiO_2 , la résistance à la rayure des couches de TiO_2 est fonction de la dureté des échantillons.

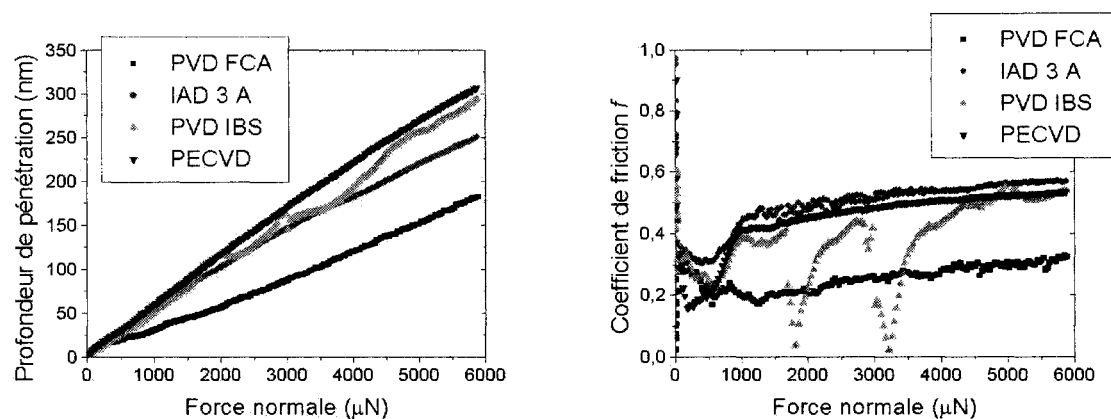


Figure 4.8 : Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour les couches minces de TiO_2 .

La courbe de l'échantillon PVD FCA comporte quelques petites irrégularités, plus visibles sur le graphique de l'évolution du coefficient de friction et la courbe de l'échantillon PVD IBS possède de grosses irrégularités. Ceci s'explique par la présence et l'agglomération de particules dans ces couches et par une rugosité de surface élevée. Pour l'échantillon PVD FCA, on observe que la couche mince est composée de particules de taille de moins de $0,1 \mu\text{m}$. Pour l'échantillon PVD IBS, on observe de grosses particules dont le diamètre varie entre $0,1$ et $0,75 \mu\text{m}$. Ces particules témoignent

d'un dépôt mal contrôlé. On peut relier ces discontinuités au détachement de particules lors du test d'usure.

Le tableau 4.11 présente le taux de pénétration pour les couches minces de TiO_2 . On peut relier le faible taux de pénétration de l'échantillon PVD FCA avec son faible coefficient de friction.

Tableau 4.11 : Taux de pénétration pour les couches minces de TiO_2 .

Échantillon	h (nm/ μN)	$\pm$ (nm/ μN)	H (GPa)
PVD FCA	0,029	0,001	11,0
IAD 3 A	0,051	0,004	8,7
PVD IBS	0,053	0,006	8,1
PECVD	0,058	0,001	6,2

Le taux d'usure moyen des couches minces de TiO_2 est présenté au tableau 4.12. Les résultats obtenus pour le test d'usure sont en accord avec ceux du test de nanoindentation. En effet, plus l'échantillon est dur, plus la profondeur de la trace d'usure est petite.

Tableau 4.12 : Taux d'usure pour les couches minces de TiO_2 .

Échantillon	ϕ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)	$\pm$ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)
PVD FCA	46	6
PVD IBS	117	15
PECVD	144	16
IAD 3 A	103	11
IAD 2 A	121	15
No IAD	98	12

4.2.3 Couches minces de Ta_2O_5

Indentation

L'étude des propriétés nano-tribo-mécaniques a été réalisée sur six revêtements de Ta_2O_5 . Trois méthodes de déposition différentes ont été utilisées pour la fabrication des échantillons et l'effet de la variation du courant d'ions est étudié pour les échantillons IAD.

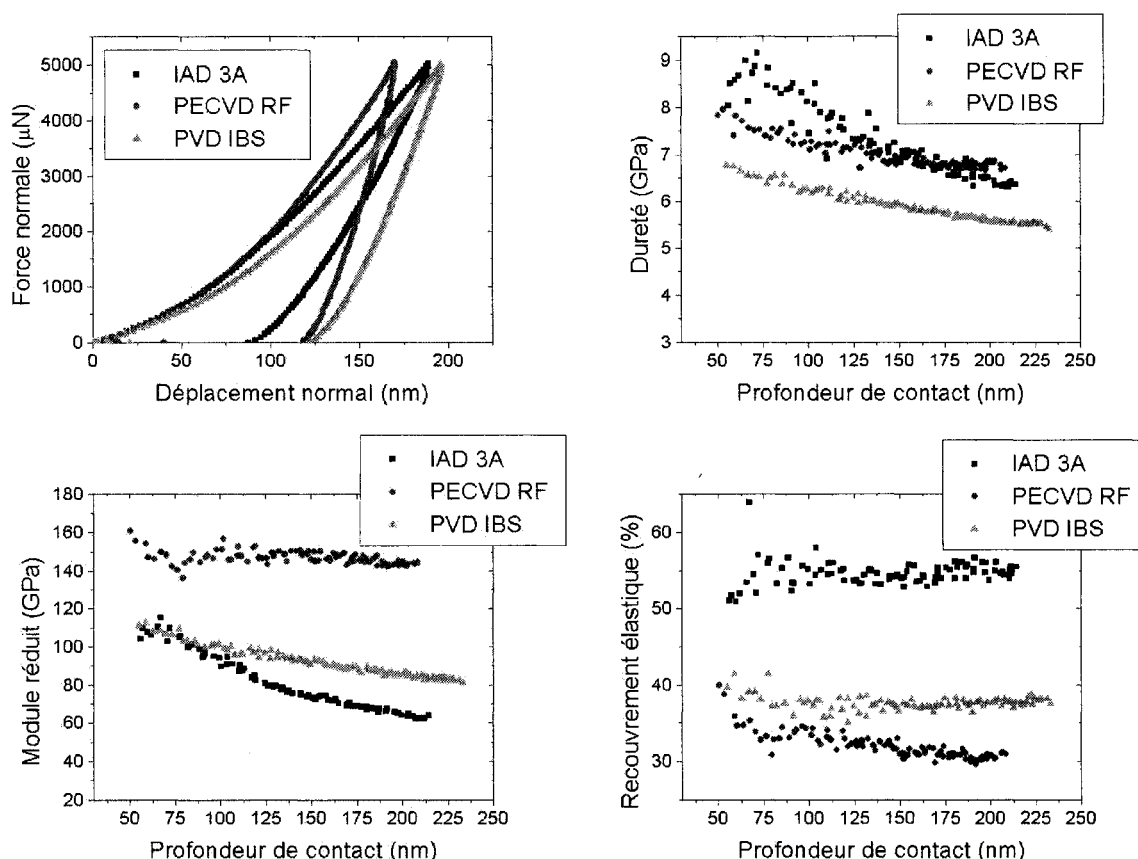


Figure 4.9 : Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de Ta_2O_5 .

La figure 4.9 présente les résultats des tests de nanoindentation pour les trois méthodes de déposition. Sur le premier graphique, on observe deux comportements distincts. L'échantillon IAD 3 A présente un comportement plus élastique. Son déplacement

maximum est semblable à l'échantillon PVD IBS, mais son déplacement final est plus petit. On observe un comportement très plastique pour l'échantillon PECVD RF.

Le tableau 4.13 présente les résultats des travaux d'indentation. On constate un comportement élastique élevé pour les échantillons IAD qui possèdent un travail élastique plus grand que leur travail plastique contrairement aux échantillons déposés par les autres méthodes. L'augmentation du courant d'ions a pour effet d'augmenter la densité des couches ce qui diminue la pénétration de l'indenteur et le travail total d'indentation. L'échantillon PECVD MW offre très peu de résistance aux déformations et la presque totalité des déformations et du travail d'indentation sont plastiques.

Tableau 4.13 : Travail d'indentation pour les couches minces de Ta₂O₅.

Échantillon	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
PECVD RF	313	11	212	7	101	3
PVD IBS	367	12	218	7	149	5
PECVD MW	623	43	555	39	68	5
IAD 3 A	376	14	174	7	202	7
IAD 1 A	374	15	175	7	200	8
No IAD	388	20	192	10	196	10

Les valeurs moyennes des résultats d'indentation pour les couches minces de Ta₂O₅ sont présentées au tableau 4.14. On remarque les très faibles valeurs de dureté et de recouvrement élastique pour l'échantillon PECVD MW. Des analyses FTIR révèlent que ces propriétés mécaniques sont associées à une structure poreuse qui contient beaucoup d'H₂O.

Tableau 4.14 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de Ta₂O₅.

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
PECVD RF	7,5	0,5	148	11	34	4
PVD IBS	5,9	0,7	92	15	38	2
PECVD MW	1,3	0,1	58	6	24	5
IAD 3 A	8,3	0,9	101	15	54	5
IAD 1 A	7,7	0,6	101	11	52	3
No IAD	6,6	0,5	94	10	48	4

Rayure et usure

La résistance à la rayure a été évaluée pour les trois échantillons d'oxyde de tantale déposés à l'aide de différentes méthodes. Les résultats sont présentés à la figure 4.10 et au tableau 4.15. De façon générale, on observe que le coefficient de friction est beaucoup plus élevé pour les couches mince de Ta₂O₅ que pour les autres matériaux étudiées, ce qui fait que ce type de revêtement n'est pas idéal pour les applications tribologiques. Les oxydes de tantale ont aussi les taux de pénétration les plus élevés.

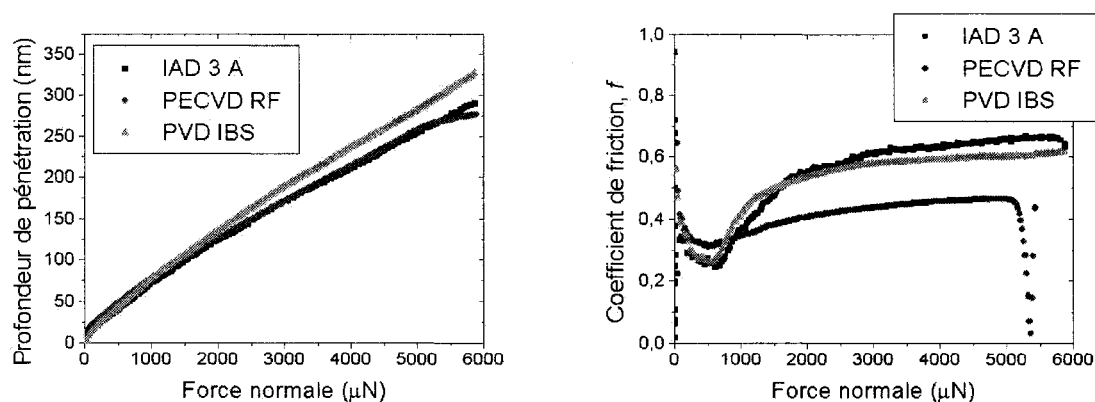


Figure 4.10 : Profondeur de pénétration et coefficient de friction en fonction de la force normale pour couches minces de Ta₂O₅.

Tableau 4.15 : Taux de pénétration pour les couches minces de Ta₂O₅.

Échantillon	b (nm/ μ N)	$\pm$ (nm/ μ N)	H (GPa)
IAD 3 A	0,064	0,008	8,3
PECVD RF	0,07	0,01	7,5
PVD IBS	0,071	0,007	5,9

Le tableau 4.16 présente les résultats des tests d'usure. Parmi tous les types de revêtement étudiés, le Ta₂O₅ présente la moins bonne résistance à l'usure par frottement. Cette mauvaise résistance à l'usure est explicable par un coefficient de friction élevé de ces revêtements.

Tableau 4.16 : Taux d'usure pour couches minces de Ta₂O₅.

Échantillon	ϕ (10^{-15} m ³ /N)	$\pm$ (10^{-15} m ³ /N)
IAD 3 A	109	10
PECVD RF	130	9
PVD IBS	174	22

4.2.4 Couches minces de SiN_{1,3} et Si_xN_y

Les tests de nanoindentation ont été réalisés sur un total de six échantillons PECVD de couches minces de SiN_{1,3} et Si_xN_y qui sont divisés en deux catégories. La première catégorie SiN_{1,3} est composée des échantillons T = 450 °C et T = 300 °C, réalisés sur un système PECVD fabriqué pour étudier les couches dures. La deuxième catégorie Si_xN_y, comprend les échantillons PECVD RF, PECVD MW1, PECVD MW2 et PECVD MW3, réalisés sur un système développé pour étudier les propriétés optiques. La concentration de Si, N et H de ces échantillons a été variée pour obtenir des indices de réfraction allant de 2.9 à 1.6 [110]. Les résultats des tests d'indentation sont présentés à la figure 4.11 et aux tableaux 4.17 et 4.18.

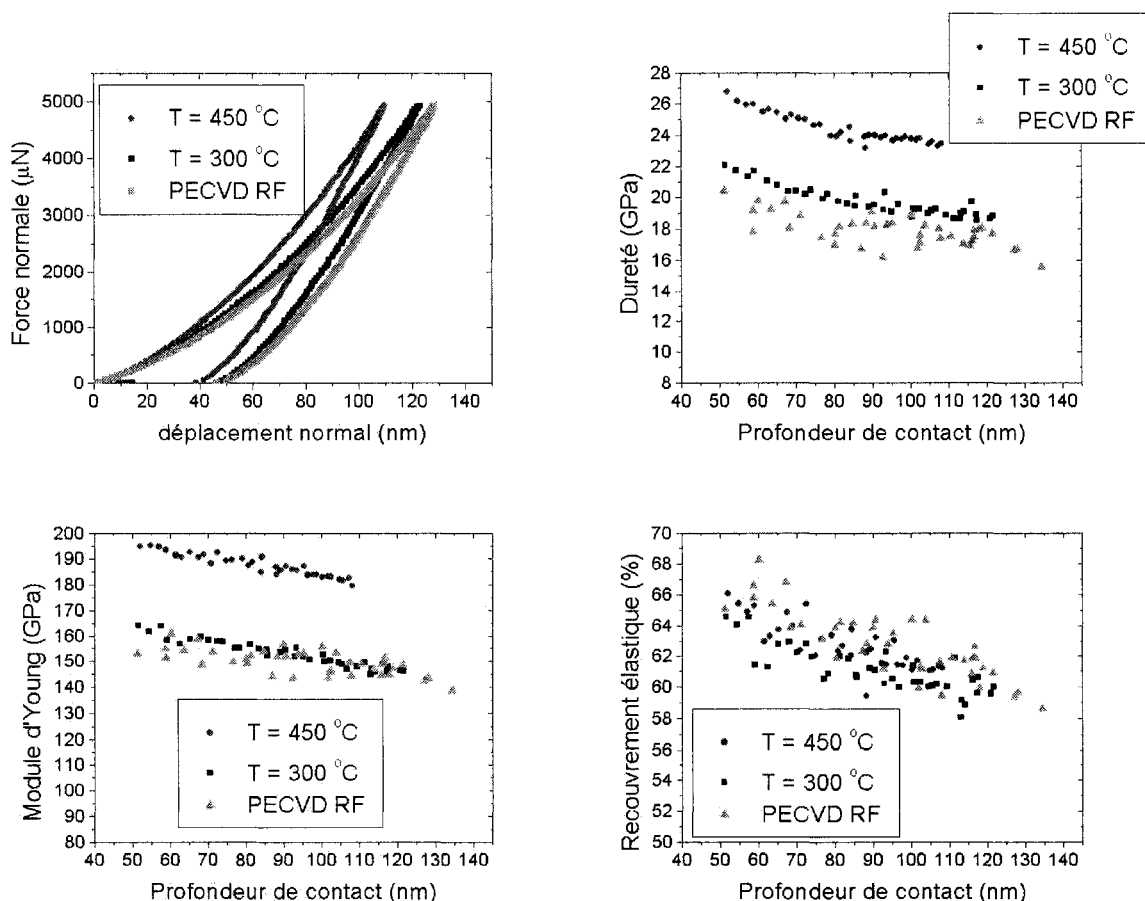


Figure 4.11 : Courbes de chargement en fonction du déplacement; dureté, module réduit et recouvrement élastique en fonction de la profondeur de contact pour les couches minces de $\text{SiN}_{1.3}$ et Si_xN_y .

Au tableau 4.17, on remarque que pour les échantillons Si_xN_y , le travail élastique varie très peu contrairement au travail plastique. Les résultats montrent que l'ajout d'une puissance micro-onde (RF/MW) durant la déposition de la couche augmente le comportement plastique de l'échantillon. En effet, plus la puissance micro-onde est élevée plus la portion plastique du travail d'indentation est grande.

Tableau 4.17 : Travail d'indentation pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y .

Échantillon	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
T = 450 °C	212	11	66	3	146	7
T = 300 °C	237	11	79	4	158	8
PECVD RF	241	17	82	6	159	11
PECVD MW1	255	17	97	6	158	11
PECVD MW2	291	22	118	13	173	13
PECVD MW3	391	16	222	9	169	7

Le tableau 4.18 présente les valeurs moyennes de H , E_r , et R . On observe une dépendance des propriétés mécaniques avec le mode de déposition. Pour le mode de déposition RF seulement, on obtient de meilleures propriétés mécaniques que pour RF/MW et MW seulement. Il a aussi été démontré par FTIR que plus la puissance MW est importante, plus il y a de l'hydrogène dans la couche et les échantillons sont plus poreux, ce qui provoque une diminution de H et E_r .

Tableau 4.18 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$ et Si_xN_y .

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
T = 450 °C	25	2	188	8	63	3
T = 300 °C	20	2	156	8	62	3
PECVD RF	18	2	152	9	64	4
PECVD MW1	15	2	135	7	61	3
PECVD MW2	12	2	119	7	58	4
PECVD MW3	4,5	0,9	60	6	54	6

La température de déposition a aussi un effet important sur les propriétés mécaniques, une augmentation de la température provoque une augmentation de H et E_r . Les résultats obtenus sont facilement comparables avec ceux publiés par U. Beck et al. [112], qui ont

caractérisé des revêtements de $\text{SiN}_{1,3}$ fabriqués par PECVD avec des duretés moyennes de 14,5 GPa et des modules d'Young de 145 GPa.

Rayure et usure

La résistance à la rayure et à l'usure a été évaluée pour les trois échantillons de $\text{SiN}_{1,3}$ présentés à la figure 4.11. Les taux moyens d'usure et de pénétration, sont présentés au tableau 4.19.

Tableau 4.19 : Taux de pénétration et d'usure pour les couches minces de $\text{SiN}_{1,3}$.

Échantillon	b (nm/ μN)	$\pm$ (nm/ μN)	ϕ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)	$\pm$ ($10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}$)	H (GPa)
T = 450 °C	0,025	0,001	21	4	25
T = 300 °C	0,028	0,002	31	5	20
PECVD RF	0,032	0,005	39	4	18

4.2.5 Échantillons de couches minces de TiN

Indentation

Les propriétés nano-tribo-mécaniques de deux échantillons de nitrure de titane ont été caractérisées. Les échantillons de TiN ont été déposés à deux températures différentes sur le système PECVD utilisé pour la déposition de couches dures de $\text{SiN}_{1,3}$. Les valeurs moyennes des tests de nanoindentation sont présentées au tableau 4.20 afin de pouvoir les comparer avec celles des nanocomposites présentées à la section 4.3.1.

Tableau 4.20 : Moyenne des résultats d'indentation pour les couches minces de TiN.

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
T = 450 °C	31	7	257	35	62	6
T = 300 °C	28	6	271	38	57	6

Les valeurs présentées au tableau 4.20 sont en accord avec celles publiées dans la littérature [114]. W. D. Sproul et al. ont caractérisé différents échantillons de TiN de dureté allant de 26 à 32 GPa [98]. Étant donné sa dureté très élevée et son excellente résistance à la rayure et à l'usure, les couches minces de TiN sont idéales pour les applications tribologiques.

Rayure et usure

Les taux de pénétration et d'usure sont présentés au tableau 4.21.

Tableau 4.21 : Taux de pénétration et d'usure pour les couches minces de TiN.

Échantillon	b (nm/ μ N)	$\pm$ (nm/ μ N)	ϕ (10^{-15} m ³ /N)	$\pm$ (10^{-15} m ³ /N)	H (GPa)
T = 450 °C	0,020	0,003	8	5	31
T = 300 °C	0,0220	0,0007	11	3	28

4.3 Résultats et discussion des propriétés nano-tribo-mécaniques de nanocomposites

Les structures nanocomposites présentent beaucoup d'intérêt pour l'étude des propriétés tribo-mécaniques [115-122]. Elles permettent d'obtenir des propriétés tribo-mécaniques jugées impossibles à atteindre auparavant. La structure nanocomposite étudiée (nc-TiN/SiN_{1,3}) est composée de nanocristaux de TiN dans une matrice amorphe de SiN_{1,3}.

4.3.1 Les nanocomposites

Indentation

Les propriétés mécaniques des nanocomposites ont été étudiées sur deux échantillons présentés à la section 3.3. Ces échantillons ont été déposés sur le même système PECVD ayant servi à la fabrication des échantillons SiN_{1,3} et TiN. Les résultats des travaux d'indentation sont inscrits au tableau 4.22. On remarque les très faibles valeurs du travail plastique s'expliquant par le fait qu'il est difficile de déformer plastiquement cette structure. On observe que le nanocomposite réalisé à la température de 450 °C résiste mieux à la force appliquée sur celui-ci. Son travail total, élastique et plastique, est plus petit que ceux de l'échantillon déposé à 300 °C.

Tableau 4.22 : Travail d'indentation pour les nanocomposites nc-TiN/SiN_{1,3}.

Echantillon	W_t (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_p (pJ)	$\pm$ (pJ)	W_e (pJ)	$\pm$ (pJ)
nc-TiN/SiN _{1,3} 450 °C	158	21	51	7	111	14
nc-TiN/SiN _{1,3} 300 °C	203	25	72	9	130	16

La structure amorphe de SiN_{1,3} est caractérisée par une plus faible dureté et est un milieu où les fissures peuvent plus facilement se propager lorsque le matériau est soumis à une contrainte. Toutefois, la propagation de ces fissures qui résulte en des déformations plastiques est bloquée par la haute densité de nanocristaux de TiN. Pour se propager, les

fissures doivent se diviser, dévier et contourner les nanocristaux ce qui arrête leur propagation [44].

Le tableau 4.23 présente les valeurs moyennes des résultats de nanoindentation. Comme on pouvait s'y attendre, le recouvrement élastique des échantillons nanocomposites est très grand en raison de leur résistance élevée aux déformations plastiques.

La structure nanocomposite permet d'obtenir des valeurs de dureté plus élevées que pour une simple couche mince de TiN ou de $\text{SiN}_{1,3}$. L'augmentation de la dureté vient du fait qu'il est très difficile de propager les fissures dans la structure nanocomposite et qu'il n'y a presque pas de dislocations dans des cristaux de petite taille ~ 10 nm [115].

Tableau 4.23 : Moyenne des résultats d'indentation pour les nanocomposite nc-TiN/SiN_{1,3}.

Échantillon	H (GPa)	$\pm$ (GPa)	E_r (GPa)	$\pm$ (GPa)	R (%)	$\pm$ (%)
nc-TiN/SiN _{1,3} 450 °C	45	6	350	46	65	8
nc-TiN/SiN _{1,3} 300 °C	30	5	240	30	65	6

V Chapitre. Analyse des résultats

Dans ce travail, il est clairement démontré que les propriétés tribo-mécaniques des différentes couches minces dépendent de la méthode de fabrication. Cette section a pour but de tirer des relations générales entre les résultats obtenus à partir des courbes $P(h)$ et les propriétés tribo-mécaniques des matériaux étudiés. Ces mêmes propriétés sont aussi mises en relation avec les résultats des tests d'usure.

Dans ce chapitre, il est démontré que lorsque la dureté H augmente, le travail plastique W_p et la profondeur de pénétration maximale h_{max} diminuent et le recouvrement élastique R augmente. Même si la dureté est considérée depuis longtemps comme une caractéristique primaire que doivent posséder les matériaux résistants à l'usure, il y a des évidences qui suggèrent que le module d'Young a aussi une influence importante sur les propriétés tribo-mécaniques. Pour des échantillons de même dureté, plus le module d'Young est petit, plus le taux d'usure sera petit.

Les ratios H/E_r et H^3/E_r^2 qui correspondent dans l'ordre à la tension de défaillance élastique et à la résistance aux déformations plastiques sont présentés et des relations entre ces ratios et H et E sont démontrées.

5.1 Synthèse des résultats

La figure 5.1 présente la dureté, H en fonction de la profondeur maximale, h_{max} . Le deuxième graphique de cette figure présente H en fonction du recouvrement élastique R . On observe, que lorsque H augmente, h_{max} diminue et R augmente.

Des relations semblables à celles illustrées sur la figure 5.1 ont été énoncées par Karlsson et al. [124] qui ont observé une diminution de h_{max} , lorsque les contraintes mécaniques du film et H augmentent. De façon générale, on observe une augmentation

de H dans le matériau lorsque l'énergie des liaisons interatomiques et la densité augmentent et lorsque la quantité d'impuretés et de défauts diminue.

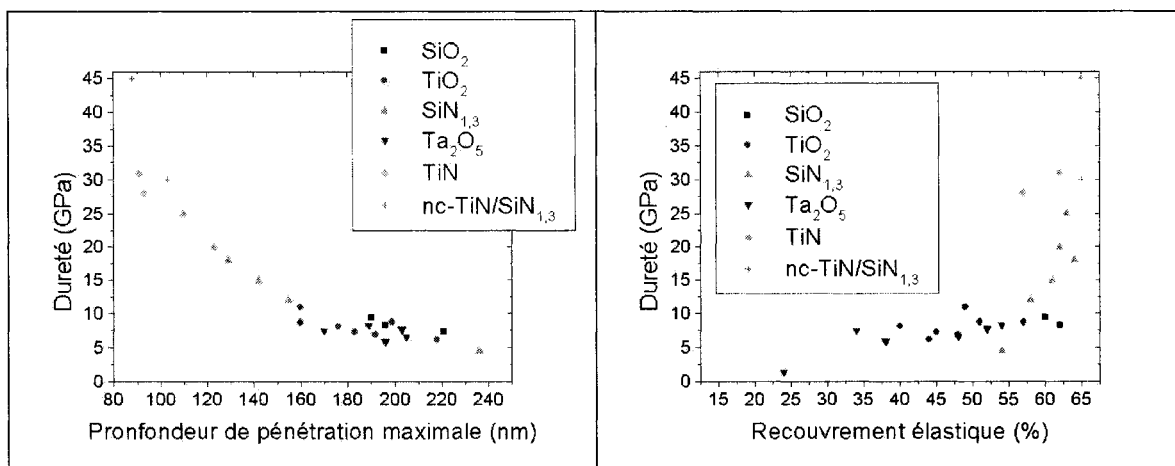


Figure 5.1 : Dureté en fonction : de la profondeur de la pénétration maximale à 5000 μN et du recouvrement élastique.

Le tableau 5.1 présente des résultats de même H et de E_r différents pour différents échantillons.

Tableau 5.1 : Échantillons de même dureté

Échantillon	Composition	H (GPa)	E_r (GPa)	R (%)	H/E_r	ϕ (10^{-15} m ³ /N)	H^3/E_r^2 (GPa)	W_c (pJ)
PVD IBS	TiO ₂	8,1	119	40	0,07	117	0,04	143
IAD 3A	Ta ₂ O ₅	8,3	101	54	0,08	109	0,06	202
No IAD	TiO ₂	8,7	93	57	0,09	98	0,08	221
PECVDHMSO	SiO ₂	8,3	66	62	0,13	69	0,13	233
PECVD RF	Ta ₂ O ₅	7,5	148	34	0,05	130	0,02	101
IAD 2A	TiO ₂	7,3	115	45	0,06	121	0,03	153
IAD 1A	Ta ₂ O ₅	7,7	101	52	0,08	Nd	0,04	200
PECVD SiCl ₄	SiO ₂	7,4	53	68	0,14	71	0,14	291

Les résultats du tableau 5.1 démontrent que des films avec la même dureté peuvent présenter différentes résistances aux déformations plastiques selon leur composition chimique et selon la méthode de fabrication choisie. Ces dernières observations nous permettent de concevoir les couches minces en fonction des propriétés tribo-mécaniques nécessaires aux diverses applications.

On observe au tableau 5.1 que le travail élastique W_e , le recouvrement élastique R et la résistance aux déformations plastiques H^3/E_r^2 diminuent lorsque E_r augmente.

Les effets de la variation du module d'Young sur les courbes de chargement et de déchargement pour une même dureté sont présentés sur le graphique de la figure 5.2. On observe sur ce graphique qu'une augmentation de E_r correspond à une diminution de la profondeur maximale d'indentation h_{max} et du travail élastique d'indentation W_e alors que la profondeur finale h_f augmente. Les mêmes évidences sont démontrées dans les travaux de Musil (2002) [13-125].

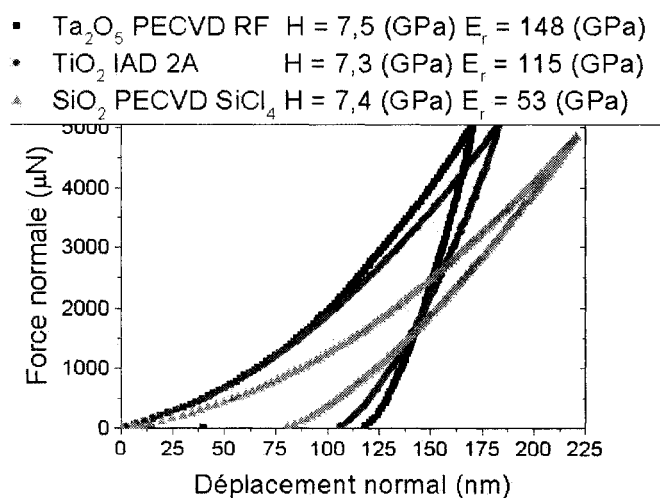


Figure 5.2 : Courbes de chargement en fonction du déplacement pour des couches minces de même dureté.

Ces résultats expérimentaux démontrent clairement que le comportement mécanique des couches minces dépend fortement de H et de E_r et que les différentes valeurs de H et E_r peuvent être obtenues selon le choix de la composition de la couche mince et selon la méthode de déposition.

Ratios H/E_r et H^3/E_r^2

Il est assez courant d'observer dans la littérature le classement des taux d'usure des matériaux de dureté semblable en fonction de leur ratio H/E_r [1]. La figure 5.3 illustre le taux d'usure en fonction du ratio H/E_r pour des échantillons de H compris entre 7,3 et 8,7 GPa. On observe sur ce dernier graphique ainsi qu'au tableau 5.1 que pour des échantillons de même H , le taux d'usure diminue lorsque E_r diminue, c'est-à-dire lorsque le ratio H/E_r augmente.

Notons qu'il faut être prudent lors de l'analyse des taux d'usure car plusieurs autres mécanismes peuvent faire augmenter ou diminuer le taux d'usure. Le ratio H/E_r , aussi appelé indice de plasticité, est reconnu par Leyland et Matthews [1] comme correspondant au comportement élastique limite lors d'un contact de surface. Le ratio H/E_r est défini comme la tension de défaillance élastique et pour une même dureté, plus ce ratio est élevé, meilleure est la résistance à l'usure.

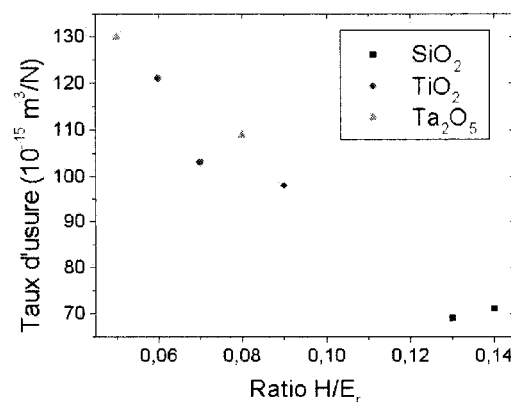


Figure 5.3 : Taux d'usure en fonction du ration H/E_r .

À l'aide des valeurs de H et E_r , il est facile de calculer le ratio H^3/E_r^2 qui est proportionnel à la résistance de la couche aux déformations plastiques [13,123]. On observe que plus le ratio est élevé, plus la résistance aux déformations plastiques est grande. Par conséquent, une faible valeur de E_r devient désirable en permettant de distribuer la charge sur une plus grande surface.

Les résultats expérimentaux obtenus sont tous en accord avec ces affirmations. Les graphiques de la figure 5.4 présentent l'évolution du recouvrement élastique, R et du travail plastique d'indentation, W_p , en fonction du ratio H^3/E_r^2 pour tous les échantillons étudiés. On observe que plus le ratio H^3/E_r^2 est élevé, plus la résistance aux déformations plastiques de la couche est grande, ce qui correspond à une augmentation de R et à une diminution de W_p .

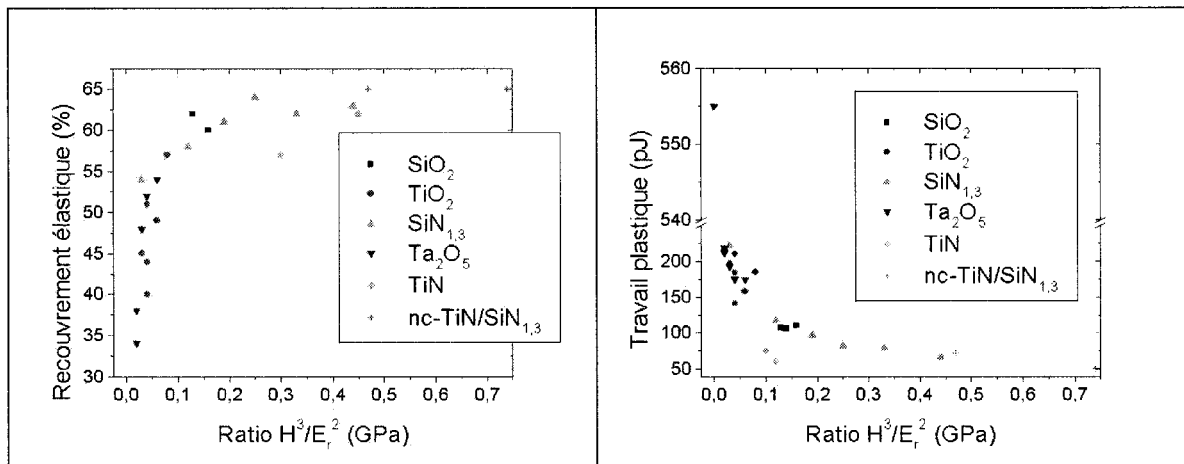


Figure 5.4 : Recouvrement élastique et travail plastique d'indentation en fonction du ratio H^3/E_r^2 .

Dureté

Le premier graphique de la figure 5.5 illustre l'effet de l'augmentation de H sur les courbes $P(h)$. On observe que l'aire entre les courbes et la profondeur finale h_f diminuent avec l'augmentation de H . On observe aussi que lorsque H augmente, la pente des courbes de chargement et de déchargement augmente.

Les trois graphiques suivants illustrent le comportement du travail plastique d'indentation W_p , de la profondeur finale d'indentation h_f et du ratio H^3/E_r^2 en fonction de la dureté H . L'analyse de l'effet de H sur W_p montre que pour des indentations faites avec la même force maximale, $P_{max} = 5000 \mu\text{N}$, W_p diminue lorsque H augmente. On observe la même relation entre h_f et H sur le troisième graphique. Pour une même charge, h_f diminue lorsque H augmente. Sur le quatrième graphique, on observe que la résistance aux déformations plastiques H^3/E_r^2 augmente lorsque H augmente.

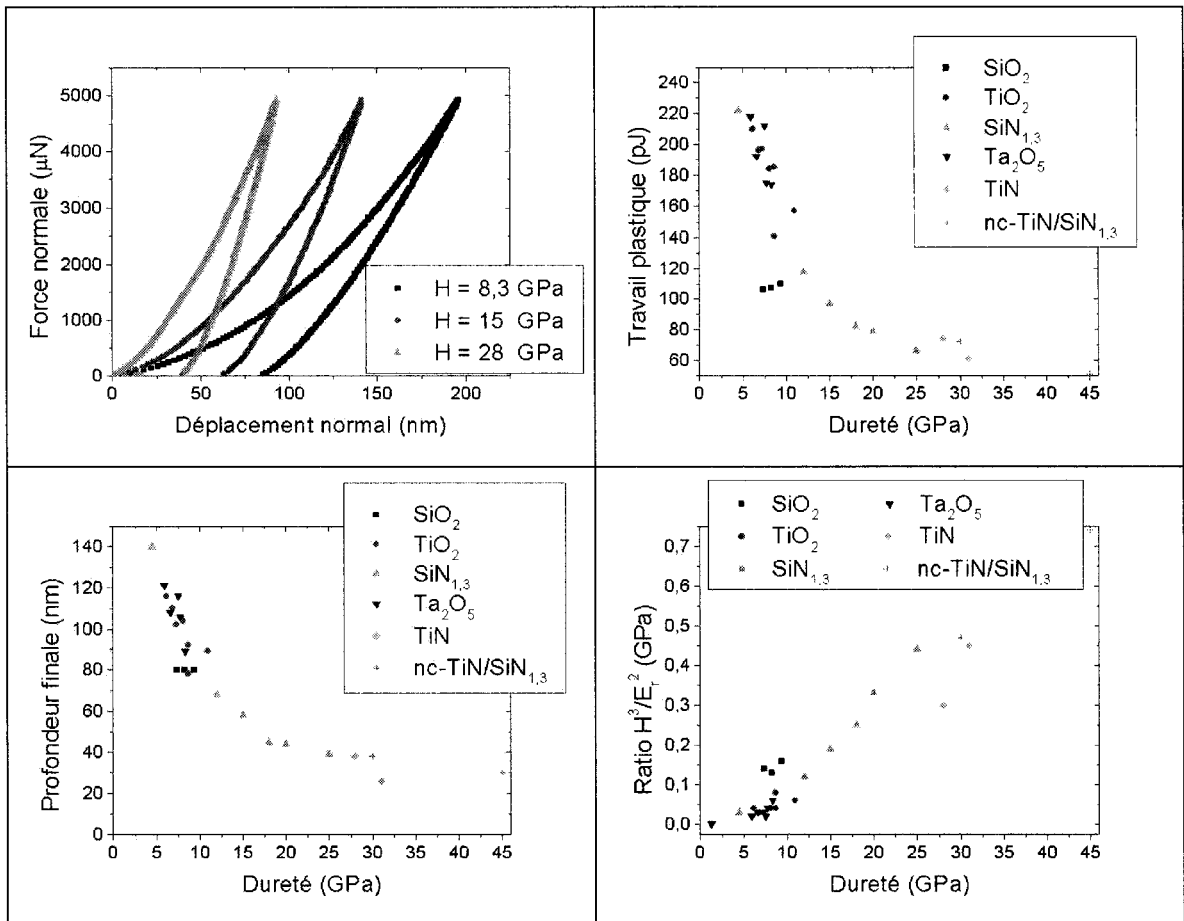


Figure 5.5 : Courbes de chargement en fonction du déplacement pour différents H ; travail plastique, profondeur finale d'indentation et ratio H^3/E_r^2 en fonction de la dureté.

Recouvrement élastique

L'analyse de l'effet du recouvrement élastique est faite en deux parties. Dans la première, on analyse le cas des films possédant un H différent et un R semblable et on analyse le cas inverse dans la seconde partie.

En général, E_r augmente si H augmente, c'est la situation la plus simple. La résistance aux déformations plastiques H^3/E_r^2 augmente avec H puisque le ratio H/E_r est approximativement constant pour les échantillons de même R , tel qu'illustré au tableau 5.2. Les résultats de ce tableau nous permettent d'affirmer que des films avec le même recouvrement élastique R peuvent posséder une résistance aux déformations plastiques H^3/E_r^2 très différente et que des couches minces de duretés différentes peuvent avoir le même recouvrement élastique R si leur tension de défaillance élastique H/E_r est approximativement constante.

Tableau 5.2 : Échantillons de même recouvrement élastique et de dureté différente.

Échantillon	Composition	R (%)	H (GPa)	E_r (GPa)	H/E_r	H^3/E_r^2 (GPa)
No IAD	TiO ₂	57	8,7	93	0,09	0,08
PECVD MW2	Si _x N _y	58	12	119	0,10	0,12
T = 300 C	TiN	57	28	271	0,10	0,30
PECVD HMDSO	SiO ₂	62	8,3	66	0,13	0,13
PECVD RF	Si _x N _y	64	18	152	0,12	0,25
T = 300 C	SiN _{1,3}	62	20	156	0,13	0,33
T = 450 C	SiN _{1,3}	63	25	188	0,13	0,44
T = 300 C	nc-TiN/SiN _{1,3}	65	30	240	0,13	0,47
T = 450 C	nc-TiN/SiN _{1,3}	65	45	350	0,13	0,74

La deuxième partie de cette analyse porte sur les films du tableau 5.1 possédant différentes valeurs de R et le même H . Pour une même dureté, une couche mince avec un R élevé permet des profondeurs maximales de pénétration plus grandes,

comparativement à une couche mince avec un R plus petit. Par conséquence, pour les couches minces de même H , le comportement élastique et la résistance aux déformations plastiques H^3/E_r^2 augmentent lorsque R augmente.

Conclusion

Ce projet a contribué à trois aspects de la méthodologie de caractérisation des propriétés tribo-mécaniques par (1) le développement d'une méthodologie robuste, (2) l'application de cette méthodologie à la caractérisation des couches minces de différentes compositions et (3) l'observation de relations entre les diverses propriétés tribo-mécaniques.

Pour la première fois dans l'histoire du laboratoire, ce travail décrit de façon très détaillée la méthodologie de mesure des propriétés élasto-plastiques et nano-tribo-mécaniques à l'aide de la technique d'indentation dynamique. Cette méthode est basée sur la compréhension de l'interaction de la pointe avec le matériau de la couche et sur l'analyse appropriée des effets externes (appareil de mesure) et internes (échantillon) sur la courbe $P(h)$.

La méthodologie de mesure a été appliquée à l'étude des propriétés tribo-mécaniques de différentes catégories de matériaux utilisés pour la fabrication de couches minces optiques, fonctionnelles, dures, isolantes, décoratives etc.

Dans ce travail, il a été démontré que les propriétés tribomécaniques des couches minces varient selon la composition, méthode de fabrication, pureté, densité et selon la rugosité de surface de la couche. Parmi toutes ces variables, il est mis en évidence que la méthode de fabrication possède un effet déterminant sur les propriétés tribo-mécaniques.

La méthodologie de caractérisation est un outil efficace pour étudier les effets de la méthode de déposition sur les propriétés des échantillons. Une de ses grandes forces est qu'elle permet l'optimisation des méthodes de fabrication en analysant l'effet sur les propriétés tribomécaniques de la variation de différents paramètres de déposition.

La validité des résultats de caractérisation des propriétés tribo-mécaniques obtenues pour les substrats et les couches minces a été vérifiée en comparant les résultats expérimentaux avec ceux rapportés dans différentes publications.

Cette approche nous permet de prédire le comportement des couches minces dans leurs différentes applications. Les valeurs mesurées de dureté H et du module réduit E_r permettent d'évaluer la résistance du revêtement aux déformations plastiques exprimée par le paramètre H^3/E_r^2 et la tension de défaillance élastique exprimée par le ratio H/E_r qui caractérisent le comportement tribo-mécanique des couches minces. Il a été démontré que l'augmentation de H entraîne une augmentation de H^3/E_r^2 . Nous avons observé au chapitre précédent que lorsque H^3/E_r^2 augmente, le recouvrement élastique R et le travail élastique W_e augmentent alors que la profondeur finale h_f , la profondeur maximale h_{max} et le travail plastique W_p diminuent ce qui correspond à une augmentation de la résistance aux déformations plastiques. Les effets de H et E_r sur la courbe $P(h)$ ont aussi été mis en évidence.

En plus des propriétés élasto-plastiques, la technique de nanoindentation a été utilisée pour l'évaluation des propriétés tribologiques. En effet, il a été prouvé que pour des échantillons de même H , plus la tension de défaillance élastique H/E_r est grande, meilleure est la résistance à l'usure. Il a aussi été montré que des échantillons de dureté différente peuvent présenter le même recouvrement élastique R si leur rapport H/E_r est approximativement égal. Pour ces échantillons de même R et de rapport H/E_r semblable, la résistance aux déformations plastiques des échantillons est fonction de H .

À la lumière des résultats présentés dans ce mémoire, il serait intéressant dans des travaux futurs d'appliquer la méthodologie de caractérisation des propriétés nano-tribo-mécaniques au développement de nouveaux types de matériaux possédant une dureté très élevée et un faible module d'Young, permettant ainsi d'optimiser la résistance aux déformations plastiques. Dans les différentes applications où des surfaces sont en

contact avec des couches minces, le futur appartient aux matériaux présentant des résistances aux déformations plastiques élevées combinées à des faibles taux d'usure. Les couches minces nanocomposites sauront sûrement remplir plusieurs attentes.

Comme il arrive souvent dans les projets de recherche, même si le travail est exhaustif, il reste encore plusieurs questions ouvertes. Les questions suivantes devraient être abordées dans des travaux futurs pour parfaire nos connaissances des propriétés tribomécaniques mais aussi pour permettre d'optimiser les revêtements en fonctions d'applications spécifiques. Dans ce contexte, il serait intéressant de poursuivre les travaux par une analyse théorique de la distribution des contraintes mécaniques autour de la pointe de façon à mieux comprendre son interaction avec l'échantillon. La méthodologie de caractérisation devrait être appliquée à la caractérisation de structures plus complexes comme les structures multicouches et les couches inhomogènes. Il sera aussi pertinent d'étudier plus à fond les liens entre la microstructure des couches minces et leurs propriétés élasto-plastiques.

Références

- [1] LEYLAND, A., MATTHEWS, A. 2000. « On the significance of the H/E ratio in wear control : a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour ». *Wear*. 246. 1-11.
- [2] WILSON, S., ALPAS, A.T. 1997. « Effect of temperature and sliding velocity on TiN coating wear ». *Surface and Coating Technology*. 94-95. 53-59.
- [3] TERHECI, M. 2000. « Microscopic investigation on the origin of wear by surface fatigue in dry sliding ». *Materials Characterization*. 45. 1-15.
- [4] WEI, G., SCHARF, T.W., ZHOU, J.N., HUANG, F., WEAVER, M.L., BARNARD, J.A. 2001. « Nanotribology studies of Cr, Cr₂N and CrN thin films using constant and ramped load nanoscratch techniques ». *Surface & Coating Technology*. 146-147. 357-362.
- [5] BURNETT, P.J., RICKERBY, D.S. 1987. « The mechanical properties of wear-resistant coatings I : modelling of hardness behaviour ». *Thin solid films*. 148. 41-50.
- [6] BURNETT, P.J., RICKERBY, D.S. 1987. « The mechanical properties of wear-resistant coatings II : experimental studies and interpretation of hardness ». *Thin solid films*. 148. 51-65.
- [7] MATTHEWS, A., LEYLAND, A., HOLMBERG, K., RONKAINEN, H. 1998. « Design aspects for advanced tribological surface coatings ». *Surface & Coating Technologies*. 100-101. 1-6.

- [8] LANDHEER, D., GEE, A.W.J. 1991. « Adhesion Friction and Wear ». *MRS Bulletin*. October. 36-40.
- [9] LOVEL, M.R., DENG, Z., KHONSARI, M.M. 2000. « Experimental characterization of sliding friction : crossing from deformation to plowing contact ». *Journal of tribology*. 122. 856-863.
- [10] HOLMBERG, K., MATTHEWS, A. 1994. *Coatings tribology, properties, techniques and applications in surface engineering*. Oxford : D. Dowson, ed. 442.
- [11] DYRDA, K., SAYER, M. 1999. « Critical loads and effective frictional force measurements in the industrial scratch testing of TiN on M2 tool steel ». *Thin Solid Films*. 355-356. 277-283.
- [12] MARTINU, L. 1997. « Plasma deposition and testing of hard coatings on plastics ». *Plasma Processing of Polymers*. Netherlands : R. d'Agostine et al. Kluwer Academic Publishers. 247-272.
- [13] MUSIL, J., KUNC, F., ZEMAN, H., POLAKOVA, H. 2000. « Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings ». *Surface and Coatings* . 154. 304-313.
- [14] TUCK, J.R., KORSUNSKY, A.M., BULL, S.J., DAVIDSON, R.I. 2001. « On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems ». *Surface & Coating Technology*. 137. 217-224.
- [15] BULL, S.J., JONES, A.M. 1996. « Multilayer coatings for improved performance ». *Surface & Coatings Technology*. 78. 173-184.

- [16] CHIANG, S.S., MARSHALL, D.B., EVANS, A.G. 1981. « The response of solid to elastic/plastic indentation. I. Stresses and residual stresses ». *Journal of Applied Physics*. 53 :1. 298-311.
- [17] MISIANO, C. 2001. « Cost-effective high performance coatings by Ion Plating ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 116-119.
- [18] KLOCKE, F., KRIEG, T. 1999. « Coated tools for metal cutting – Features and applications ». *Annals of the CIRP*. 48/2. 1-11.
- [19] TABOR, D. 1950. *Hardness of metals*. Oxford : University Press. 342p.
- [20] MOTT, B.W. 1956. *Micro-indentation hardness testing*. Butterworths : London. 721p.
- [21] JOHNSON, K.L. 1970. « The correlation of indentation experiments ». *Journal of Materials Research*. 18. 115.
- [22] ANTON, R.J., SUBHASH, G. 2000. « Dynamic vickers indentation of brittle materials ». *Wear*. 239. 27-35.
- [23] QUINN, G.D., PATEL, P.J., LLOYD, I. 2002.). « Effect of loading rate upon conventional ceramic microindentation hardness ». *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 107. May-June. 299-306.
- [24] DOERNER, M.F., NIX, W.D. 1986. « A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments ». *Journal of Materials Research*. 1 : 4. 601-609.

- [25] OLIVER, W.C., HUTCHINGS, R., PETHICA, J.B. 1986. « Measurements of hardness at indentation depths as low as 20 nanometers ». *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*. 889. 90-108.
- [26] PHARR, G.M., OLIVER, W.C., BROTZEN, F.R. 1991. « On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation ». *Journal of Materials Research*. 7 : 3. 613-617.
- [27] PHARR, G.M., OLIVER, W.C. 1992. « Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation ». *MRS Bulletin*. 17 : 7. 28-33.
- [28] BOLSHAKOV, A., PHARR, G.M. 1998. « Influences of pile-up on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation technique ». *Journal of Materials Research*. 13. 1049-1058.
- [29] TUCK, J.R., KORSUNSKY, A.M., DAVIDSON, R.I. 2001. « On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems ». *Surface and Coatings Technology*. 137. 197-204.
- [30] YANG-TSE, C., ZHIYONG, L., CHENG, C.-M. 2001. « A scaling approach to modeling indentation measurements ». *Materials Research Society Symposium*. 649.
- [31] ZABINSKI, J.S., VOEVODIN, A.A. 1998. « Recent developments in the design, deposition, and processing of hard coatings ». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 16(3). 1890-1900.

- [32] BULL, S.J. 2001. « Interface engineering and graded films : Structure and characterization ». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 19(4). 1404-1414.
- [33] MADOU, M. 1997. *Fundamentals of Microfabrication*. Oxford : CRC Press. 912p.
- [34] TAECHUNG, Y., KIM, C.-J. 1999. « Measurement of mechanical properties for MEMS materials ». *Measurements Science and Technology*. 10. 706-717.
- [35] ESPINOSA, H.D., PENG, B., KIM, K.-H., PROROK, B.C., MOLDOVAN, N. X., XIAO, C., GERBI, J.E., BIRRELL, J., AUCIELLO, O., CARLISLE, J.A., GRUEN, D.M., MANCINI, D.C. 2003. « Mechanical properties of ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS applications ». *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2002 Fall MRS Meeting. 741-756.
- [36] HIEKE, A., BEWILOGUA, K., BIALUCH, I., WEIGEL, K. 2001. « Multifunctional amorphous carbon based coatings ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 63-65.
- [37] STRONDL, C., VAN DER KOLK, G.J., HURKMANS, T., FLEISCHER, W. 2001. « Mechanical and tribological properties of metal containing diamond-like Carbon coatings (Me-DLC) deposited under different plasma confinement conditions ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 63-65.
- [38] HOVSEPIAN, P.E., MUNZ, W.-D. 2001. « PVD CrN/NbN superlattice coatings to protect component used in the textile industry ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 63-65.

- [39] HAY, J.L., WHITE, R.L., LUCAS, B.N., OLIVER, G.M. 1997. « Mechanical characterization of ultra-thin, hard-disk overcoats using a reciprocating wear test and depth-sensing indentation ». *MRS fall meeting*.
- [40] HAJEK, V., RUSNAK, K., VLCEK, J., MARTINU, L., GUJRATHI, S.C. 1999. « Influence of substrate bias voltage on the properties of CN_x films prepared by reactive megnetron sputtering ». *Journal of Vacuum Science and Technology*. American Vacuum Society. A17(3). 899-908.
- [41] REINKE, P., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 1994. « Effect of amorphous carbon layers on the growth of diamond in dual-frequency plasma ». *Journal of Applied Physics*. 76(10). 5754-5758.
- [42] BULL, S.J. 2001. « Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings ». *Thin Solid Film*. 398-399. 291-298.
- [43] PAWEL, J.E., McHARGUE, C.J., WERT, J.J. 1990. « The influence of ins bombardment on the adhesion of thin films to substrates ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B46. 392-396.
- [44] JEDRZEJOWSKI, P., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 2003. « Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite $TiN/SiN_{1,3}$ coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemicl vapor deposition ». *Thin Solid Films*. 426. 150-159.
- [45] PRUITT, B., PARTRIDGE, A., BARTSCH, M., et al. 2000. « Design of piezoresistive cantilevers for low force electrical contact measurements ». *International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 114-127.

- [46] BULL, S.J., SHARKEEV, Yu.P., FORTUNA, S.V., SHULEPOV, I.A, PERRY, A.J. 2001. « On the mechanism of improvements of TiN-coated tool life by nitrogen implantation ». *Journal of Materials Research*. 16. 3293-3303.
- [47] TONSHOFF, H.-K. et al. 1997. « Wear mechanisms of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings in dry drilling ». *Surface and Coatings Technology*. 94-95. 603-609.
- [48] YAMANDA, Y. 1996. « High speed cutting performance of (Al, Ti)N coated Endmills ». *Proceedings 3rd International Conference on Progress of Cutting and Grinding*. 19-22. 211-216.
- [49] WANG, J., YU, Y.-H., LEE, S.C., CHUNG, Y.-W. 2001. « Tribological and optical properties of cristalline and amorphous alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter-deposition ». *Surface & Coatings Technology*. 146-147. 189-194.
- [50] RAYMOND, M.-A., LAROUCHE, S., ZABEIDA, O., MARTINU, L., KLEMBERG-SAPIEHA, J.-E. 2001. « Tribological properties of PECVD optical coatings ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 301-305.
- [51] RATS, D., POITRAS, D., SORO, J.M., MARTINU, L., VON STEBUT, J. 1999. « Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings ». *Surface & Coatings Technology*. 111. 220-228.
- [52] KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., DAHL, S., MARTINU, L. 2000. « Nano- and micromechanical characterization of optical coatings fabricated by PECVD ».

43th Annual Technical Conference Proceedings. Society of Vacuum Coaters. 234-238.

- [53] BERRICHE, R. 1994. « Evaluation of advanced aerospace materials by depth sensing indentation and scratch methods ». *Canadian Aeronautics and Space Journal*. 40 :4. 163-170.
- [54] REINHOLD, E., BOTZLER, P., DEUS, C. 1999. « EB-PVD process management for highly productive zirconia thermal barrier coating of turbine blades ». *Surface & Coatings Technology*. 120-121. 77-83.
- [55] MIKHAEL, M.G., YIALIZIS, A. 2001. « Decorative colored films for high-speed vacuum web coating ». *44th Annual Technical Conference Proceedings*. Society of Vacuum Coaters. 455-457.
- [56] OHRING, M. (1992). *The Materials Science of Thin Films*. 2nd edition. Boston: Academic Press. 654p.
- [57] MALLORY, G.O., ALEKSINAS, M.J., PARKER, K., WEIL, R., KUCZMA, J.J., STAPLETON, P., HAJDU, J., COLARUOTOLO, J., TRAMONTANA, D., DUFFEK, BAUDRAND, D.W., DONALDSON, J.G. 1990. *Electroless Plating Fundamentals and Applications*. Mallory, G.O., Hajou J.B., American Electroplaters and Surface Finishers Society. 230-354.
- [58] DATTA, M. 1998. « Applications of electrochemical microfabrication : An introduction ». *IBM J. Res. Develop.* 42 :5. 563-566.
- [59] O'SULLIVAN, E.J., SCHROTT, A.G., PAUNOVIC, M., SAMBUCETTI, C.J., MARINO, J.R., BAILEY, P.J., KAJA, S., SEMKOW, K.M. 1998 « Electrolessly

deposited diffusion barriers for microelectronics ». *IBM J. Res. Develop.* 42 :5. 607-620.

- [60] LANDOLT, D. 2002. « Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century ». *Journal of the Electrochemical Society*. 149 (3). S9-S20
- [61] JAMTING, A.K., BELL, J.M., SWAIN, M.V. WIELUNSKI, L.S., CLISSOLD, R. 1998. « Measurement of the micro mechanical properties of sol-gel TiO₂ films ». *Thin solid films*. 332. 189-194.
- [62] QUE, W., SUN, Z., ZHOU, Y., LAM, Y.L., CHAN, Y.C., KAM, C.H. 2000. « Optical and mechanical properties of TiO₂/SiO₂/organically modified silan composite films prepared by sol-gel processing ». *Thin Solid Films*. 359. 177-183.
- [63] VALLI, J. 1986. « A review of adhesion test methods for thin hard coatings ». *Journal of Vacuum Science and Technology*. 4 :6. 3007-3014.
- [64] AKIYAMA, K. et al. 1997. « A study of the adhesion between CVD layers and a cemented carbide substrate by AEM analysis ». *Surface and Coatings Technology*. 94-95. 328-332.
- [65] CHOLLET, L., LAUFENBURGER, A., BISELLI, A. 1988. « Relation between residual stresses and adhesion of hard coatings ». *Second Int. Conf. On Residual Stresses*. Société Française de de metallurgie. 23.-25.11. 901-906.
- [66] VIJGEN, R.O.E., DAUTZENBERG, J.H. 1995. « Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films ». *Thin Solid films*. 270. 264-269.

- [67] SAWA, T., TANAKA, K. 2000. « Simplified method for analysing nanoindentation data and evaluating performance of nanoindentation instruments ». *Journal of Materials Research*. 16 : 11. 3084-3096.
- [68] CHENG, Y.-T., CHENG, C.-M. 2000. « What is indentation hardness? ». *Surface & Coatings Technology*. 133-134. 417-424.
- [69] OLIVER, W.C. 2001. « Alternative technique for analyzing instrumented indentation data ». *Journal of Materials Research*. 16 :11. 3202-3206.
- [70] KELLY, A. 1966. *Strong solids*, Oxford : Clarendon Press. 212p.
- [71] ANONYMOUS. 1987. « Standard test method for Vickers hardness of Metallic Materials ». *ASTM*.
- [72] FISCHER-CRIPPS, A.C. 2002. *Nanoindentation*. New-York : Springer. 194p.
- [73] HAJEK, V., RUSNAK, K., VLCEK, J. MARTINU, L., HAWTHORNE, H.M. 1997. « Tribological study of CN_x films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering ». *Wear*. 213. 80-89.
- [74] ZEHNDER, T., PATSCHEIDER, J. 2000. « Nanocomposite TiC/a-C :H hard coatings deposited by reactive PVD ». *Surface and Coatings Technology*. 133-134. 138-144.
- [75] JARDRET, V., ZAHOUANI, H., LOUBET, J.-L., MATHIA, T.-G. 1998. « Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test ». *Wear*. 218(1). 8-14.

- [76] SAKA, N. 1980. « Effect of microstructure on friction and wear of metals ». *Fundamentals of tribology*. 135-141.
- [77] BHUSHAN, B. 1995. *Handbook of Micro/Nano Tribology*, CRC Press. 786p.
- [78] HOLMBERG, K. 1992. « A concept for friction mechanisms of coated surfaces ». *Surface and Coating Technology*. 56. 1-7.
- [79] ANONYMOUS. 1997). « Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus ». *American Society for Testing and Material*. G99 – 95a.
- [80] CHEN, X., VLASSAK, J.J. « A numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation ». *Journal of materials research*. 16 : 10. 2974-2982.
- [81] NIX, W.D., GAO, H. 1998. « Indentation size effects in crystalline materials : A law for strain gradient plasticity ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 46. 411-425.
- [82] ZIMMERMAN, J.A., KELCHNER, C.L., KLEIN, P.A., HAMILTON, J.C., FOILES, S.M. 2001. « Surface step effects on nanoindentation ». *Physical Review Letters*. 87 :16. 165507. 1-4.
- [83] OLIVER, W.C., PHARR, G.M. 1992. « An improved technique for determining hardness and elastic modules using load and displacement sensing indentation experiment ». *Journal of Materials Research*. 7 : 6. 1564-1583.

- [84] SIMMONS, G., WANG, H. 1971. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties : A Handbook*. 2nd ed. Cambridge : The M.I.T. Press. 878p.

- [85] ANONYMOUS. 1985. *General Electric Fused Quartz Products Technical Data* . General catalog number 7705-7725. April.

- [86] GOULDSTONE, A., KOH, H.-J., ZENG, K.-Y., GIANNAKOPOULOS, A. E., SURESH, S. 2000. « Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films ». *Acta Metallurgica Inc.* 2277-2295.

- [87] STEPHENSON, R.J. 1960. *Mechanics and Properties of Matter 2nd Edition*. New York : Jhon Willey and sons. 294p.

- [88] DORLOT, J.-M., BAILON, J.-P., MASOUNAVE, J. 1986. *Des matériaux*. Montréal : Éditions de l'école Polytechnique de Montréal. 698p.

- [89] SUNDGREN, J.E., HENTZELL, H.T.G. 1986. *Journal of Vacuum Science and Technology*. A4. 2259-2271.

- [90] POLLOCK, H.M., MAUGIS, D., BARQUINS, M. 1986. *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering* . 2nd edition. Philadelphia: ASTM American Society for Testing and Materials. 552p.

- [91] CHEN, X., VLASSAK, J. 2001. « A numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation ». *Journal of materials research*. 16 : 10. 2974-2982.

- [92] SNEDDON, I.N. 1965. « The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile ». *International Journal of Materials Research* 7 :3. 47.
- [93] BULYCHEV, S.I., ALEKHIN, V.P., SHORSHOROV, M.K.H. 1976. « Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression ». *Strenght of Materials*. 8. 1084-1097.
- [94] PETHICA, J.B. 1982. *Ion Implantation into Metals*. Oxford :Ashworth, V., Grant, W., Procter, R., Pergamon Press. 344p.
- [95] OLIVER, W.C., PHARR, G.M. 1992. « An improved technique for determining hardness and elastic modules using load and displacement sensing indentation experiment ». *Journal of Materials Research*. 7 : 6. 1564-1583.
- [96] PETHICA, J.B., OLIVER, W.C. 1989. « Thin Films : Stresses and Mechanical Properties ». *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 130. 13-19.
- [97] JIANNING, D., YONGGANG, M.M SHIZHU, W. 2000. « Mechanical properties and fracture toughness of multilayer hard coatings using nanoindentation ». *Thin Solid Films*. 371. 178-182.
- [98] LJUNGCRANTZ, H., ENGSTROM, C., HULTMAN, L., OLSSON, M. CHU, X. WONG, M.S., SPROUL, W.D. 1998. « Nanoindentation hardness, abrasive wear, and microstructure of TiN/NbN polycrystalline nanostructured multilayer films grown by reactive magnetron sputtering ». *Journal of Vacuum Science and Technology*. A16(5). 3104-3112.

- [99] LAUGIER, M. 1980. « The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings ». *Thin Solid Films*. 289-294.
- [100] SARIN, V.K. 1993. « Micro-scratch test for adhesion evaluation of thin films ». *Jouranal of Adhesion Science and Technology*. 7 :12. 1265-1278.
- [101] BULL, S.J., RICKERBY, D.S.1990). « New developments in the modeling of the hardness and scratch adhesion of thin films ». *Surface and Coatings Technology*. 42 149-164.
- [102] McELHANEY, K.W, VLASSAK, J.J., NIX, W.D. 1998. « Determination of indneter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments ». *Journal of Materials Research*. 13(5). 1300-1306.
- [103] HERRMANN, K., JENNETT, N.M., WEGENER, W., MENEVE, J., HASCHE, K., SEEMANN, R. 2000. « Progress in determination of the area function of indenter used for nanoindentation ». *Thin Solid Films*. 377-378. 394-400.
- [104] FIELD, J.E., TELLING, R.H. 1999. *The Young Modulus and Poisson Ratio of Diamond*. Research Note. Cavendish Laboratory. Cambridge.
- [105] MENCİK, J., SWAIN, M.V. 1995. « Errors associated with depth-sensing microindentation tests ». *Journal of Materials Research*. 10 : 6. 1491-1501.
- [106] MARTINU, L., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. 2003. « Optical Coatings on Plastics ». *Optical Interference Coatings*. Berlin : N. Keiser and H.K. Pulker editors Springer.

- [107] LAROUCHE, S., SZYMANOWSKI, H., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L., SUBHASH, C. 2004. « Microstructure of plasma-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ optical films ». *Submitted to the Journal of Vacuum Science and Technology A*.
- [108] LAROUCHE, S., SZYMANOWSKI, H., AMASSIAN, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 2000. « Microstructure of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ coatings and thier use in inhomogeneous optical filters ». *46th Annual Technical Conference Proc. Society of Vacuum Coaters*. 334-338.
- [109] LAROUCHE, S., AMASSIAN, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 2002. « Plasma-deposited inhomogeneous optical filters ». *Opto-Canada, SPIE Regional Meeting on Optoelectronics Photonics and Imaging*. TD01. 488-490.
- [110] VERNHES, R., ZABEIDA, O., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 2004. « Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride ». *Applied Optics*, 43 : 1. 1-7.
- [111] SJÖSTRÖM, H., HULTMAN, L., SUNDGREN J.-E., HAINSWORTH, S.V., PAGE, T.F. 1996. « Structural and Mechanical Properties of Carbon Nitride CN_x ($0.2 \leq x \leq 0.35$) Films ». *Journal of Vacuum Science and Technology*. A.14(1). 56-58.
- [112] BECK, U., SMITH, D.T., REINERS, G., DAPKUNAS, S.J. 1998. « Mechanical properties of SiO_2 and Si_3N_4 coatings : a BAM/NIST co-operative project ». *Thin Solid Films*. 332. 164-171.

- [113] STOIBER, M., BADISCH, E., LUGMAIR, C., MITTERER, C. 2003. « Low-friction TiN coatings deposited by PACVD ». *Surface and Coatings Technology*. 163-163 :30. 451-456.
- [114] CLEMENS, B.M., KUNG, H., BARNETT, S.A. 1999. « Structure and strength of multilayers ». *MRS bulletin*, February, 20-26.
- [115] WEERTMAN, J.R., FARKAS, D., HEMKER, K., KUNG, H., MAYO, M., MITRA, R., Van SWYGENHOVEN, H. 1999. « Structure and mechanical behavior of bulk nanocrystalline materials ». *MRS Bulletin*. February. 44-50.
- [116] PATSCHEIDER, J., ZEHNDER, T., DISERENS, M. 2001. « Structure-performance relations in nanocomposite coatings ». *Surface and Coatings Technology*. 146-147. 201-208.
- [117] DISERENS, M., PATSCHEIDER, J., LÉVY, F. 1999. « Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films ». *Surface and Coatings Technology*. 120-121. 158-165.
- [118] CHEN, Y.-H., LEE, K.W., CHIOU, W.-A., CHUNG, Y.-W., KEER, L.M. 2001. « Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure ». *Surface and Coatings Technology*. 146-147. 209-214.
- [119] NIEDERHOFER, A., NESLADEK, P., MANNLING, H.-D., MOTO, K., VEPREK, S., JILEK, M. 1999. « Structural properties , internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond ». *Surface and Coatings Technology*. 120-121. 173-178.

- [120] NIEDERHOFER, A., BOLOM, T., NESLADEK, P., MOTO, K., EGGS, C., PATIL, D.S., VEPREK, S. 2001. « The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites ». *Surface and Coatings Technology*. 146-147. 183-188.
- [121] VEPREK, S., ARGON, A.S. 2001. « Mechanical properties of superhard nanocomposites ». *Surface and Coatings Technology*. 146-147. 175-182.
- [122] HOLUBAR, P., JILEK, M., SIMA, M. 2000. « Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings ». *Surface and Coatings Technology*. 133-134. 145-151.
- [123] MUSIL, J., VLAEK, J. 2001. « Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and thier properties ». *Surface and Coatings Technology*. 142-144. 557-566.
- [124] KARLSSON, L. HULTMAN, L. SUNDGREN, J.-E. 2000. « Influence of residual stresses on the mechanical properties of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x=0, 0.15, 0.45$) thin films deposited by arc evaporation ». *Thin Solid Films*. 371. 167-177.
- [125] MUSIL, J., KARVANKOVA, P., KASL, J. 2001. « Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films ». *Surface and Coatings Technology*. 139. 101-109.

Annexe I

**Image 3D d'une indentation de force de 10000 μN sur l'échantillon PECVD
HMDSO**

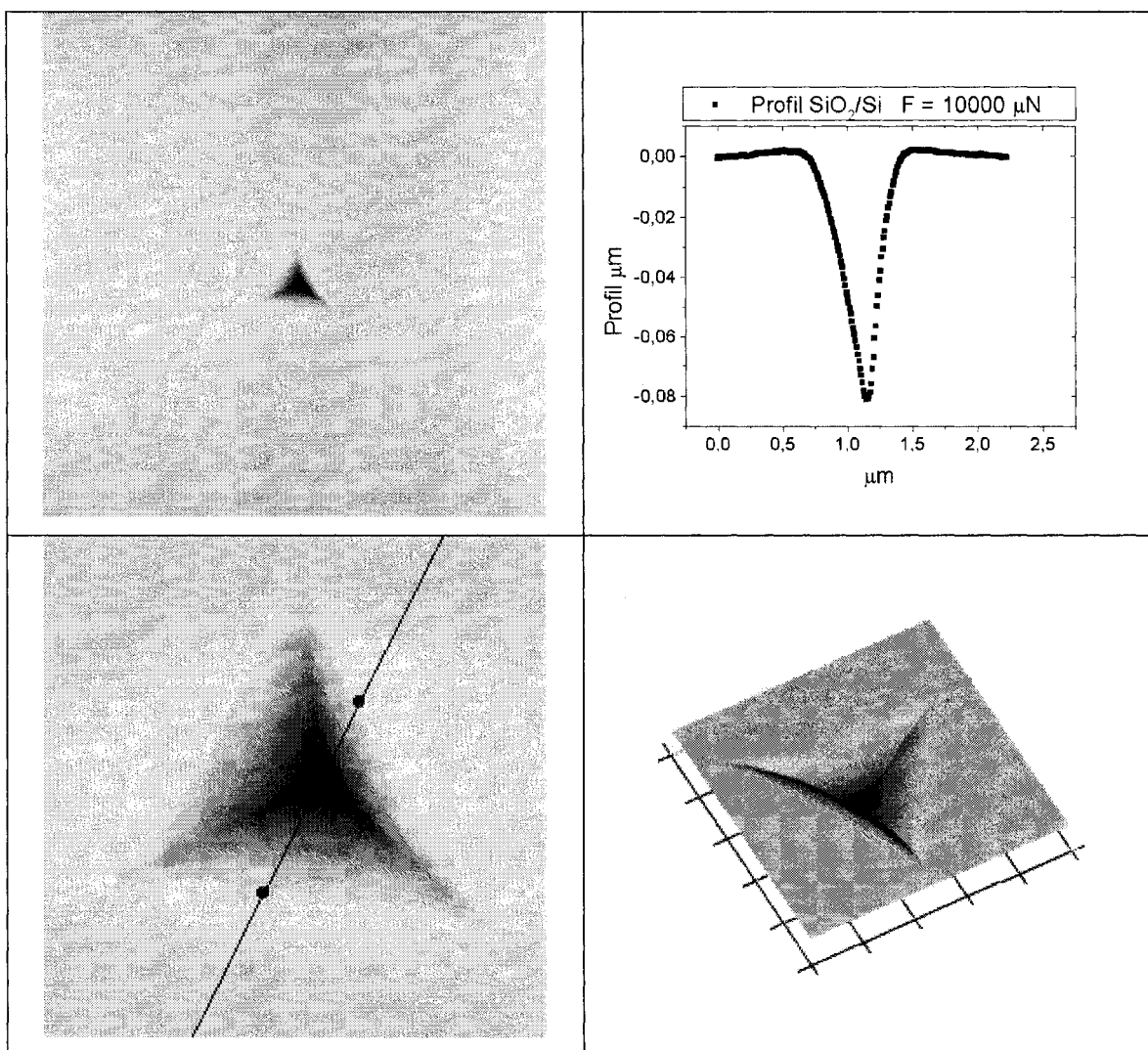


Figure A.2 : Image de la surface 10µm X 10µm; profil de la surface; image de la surface 2µm X 2µm et image 3D de la surface 2µm X 2µm pour un test d'indentation de force maximale de 10000 μN sur PECVD HMDSO.

Annexe II**Tribological Properties of PECVD Optical Coatings**

M.-A. Raymond, S. Larouche, O. Zabeida, L. Martinu, and J.E. Klemberg-Sapieha,
Groupe de Recherche en Physique et Technologies des Couches Minces (GCM),
Department of Engineering Physics, École Polytechnique,
C.P. 6079, Succ. Centre-ville, H3C 3A7, Montreal, Quebec, Canada

ABSTRACT

Beside their optical performance, the optical coatings must frequently satisfy numerous requirements regarding their mechanical characteristics. This includes active functional tribological properties such as scratch-, wear-, and abrasion resistance in different environments. In the present work, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was applied to fabricate high index (TiO_2), intermediate index ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixtures) and low index (SiO_2) single layer materials, as well as more complex multilayer and inhomogeneous optical filters. Tribological properties were evaluated using the pin-on-disc tribometer and “nano-tribological” testing, followed by scanning electron microscopy and profilometry analysis of the wear track. The film systems are compared with the behavior of different optical substrates, such as glass, fused silica, polycarbonate and c-Si. We show that inhomogeneous coatings provide a higher wear resistance than their multilayer counterparts.

INTRODUCTION

In numerous optical coating applications the surface of the coating is subjected to a static or dynamic contact. In this case, control of friction and wear plays an important role. Such situation arises during handling of optical components (transfer or mounting), and in many applications related to optical filters, screens, ophthalmic lenses, windows for energy control, OLEDs, decorative coatings, automotive parts, and others.

Inadequate tribological properties can represent a limiting factor for optical coating applications.

To meet the tribological requirements, the coatings have to possess a suitable combination of properties in terms of hardness, Young's modulus, stress, adhesion and thermal stability. These properties depend on the composition and microstructure, as well as on the material homogeneity. The interface between the coating and the substrates is decisive for the adhesion and the shear strength; roughness or texture, chemical reactivity and shear strength must be considered for optimizing the film surface properties [1-3].

The basic tribological properties are friction and wear, which are both the result of the same process that takes place between two contacting surfaces in relative motion. However, because of the complexity of the tribological contact, which should be considered as a three body system, their interrelationships are not yet well understood. Often, low friction corresponds to low wear, and high friction to high wear, however, there exist numerous exceptions [4-6]. The way in which the removal of material from the surface takes place is determined by several wear mechanisms; the basic ones are adhesive, abrasive, fatigue and chemical wear. In "real" tribological conditions, it is common that several wear mechanisms act at the same time [7]. There exists a wide variety of methods for tribological evaluation, such as sliding or abrasive tests. The one most frequently used is the pin-on-disc test, which is very suitable for materials screening and for friction and wear mechanism analysis [2,8].

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has become a very attractive technique for the fabrication of optical coatings due to a fact that their optical and mechanical properties can be controlled in a wide range (for review, see ref. 9). The "static" mechanical characteristics of different high index (n_H), medium index (n_M) and low index (n_L) materials were presented in our previous work [10]; this includes TiO_2 ,

SiN_{1.3}, and SiO₂. Their respective typical mechanical properties are as follows: (i) hardness 11 GPa, 18 GPa, and 9 GPa, (ii) Young's modulus 100 GPa, 150 GPa, and 90 GPa, (iii) compressive stress 100 - 200 MPa, 200 - 500 MPa, and 50 - 100 MPa, depending on the ion energy applied during the deposition process.

In the present work, we systematically study the tribological properties of n_H , n_L and n_M , films, namely, TiO₂ SiO₂ and TiO₂/SiO₂ mixtures. The films appear as single layers or as more complex multilayer, homogeneous and inhomogeneous optical systems.

EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Film deposition

The optical coatings were deposited in an RF plasma system described earlier [11]. During the deposition, fused silica (FS), glass, c-Si, and polycarbonate (PC) substrates were placed on the RF-powered (13.56 MHz) substrate holder-electrode. The coatings evaluated in this work were TiO₂, SiO₂ and TiO₂/SiO₂ mixtures obtained from TiCl₄/O₂/Ar and SiCl₄/O₂/Ar gas mixtures at a typical working pressure of 80 mTorr. Optical behavior of these TiO₂/SiO₂ multilayer and inhomogeneous filter systems is described in more detail in another article in this volume [12].

Tribological characterization

Most of our tribological evaluations were performed using a home-made pin-on-disc tribometer schematically illustrated in Fig. 1. In this set-up, a spherical ball, 3 mm radius, was pressed against the substrate mounted on a rotating disc (10 - 200 rpm). Four types of balls were used, namely 440 c high speed steel (HSS) with a hardness $H = 900$ MPa, Al₂O₃ ($H = 17$ GPa), Si₃N₄ ($H = 17$ GPa), and ruby sapphire ($H = 18$ GPa). The applied normal force, F , ranged from 0.3 to 10.0 N. The friction coefficient, f , was then obtained as F/F_T , where F_T is the frictional force measured in parallel to the disc, using a load cell. Typical sliding velocity, v , used in this work was $v = 1.3$ m/min.

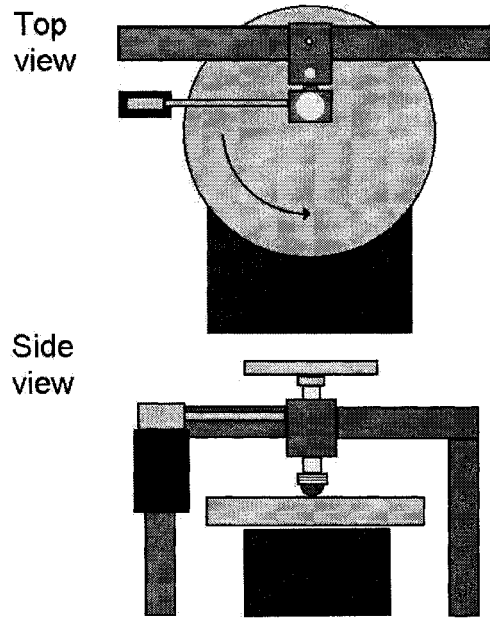


Figure 1: Schematic illustration of a pin-on-disc tribometer.

The wear rate, K , was calculated as $K = V/F$ for a constant number of revolutions, while the volume, V , of material removed from the sample was determined from the wear track profile obtained by profilometry (Sloan DEKTAK 3030). The results presented in this work consider a ruby sapphire ball, and a speed of rotation of 100 rpm during 30 min. for a total of 3000 revolutions.

Complementary tribological measurements were performed using the “Nano-triboindenter” (Hysitron, Inc.). In these experiments, a diamond cono-spherical tip with a $3\text{ }\mu\text{m}$ radius and a cone angle 60° was scanned 100 times following a raster pattern ($4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$) across the sample surface with a $30\text{ }\mu\text{N}$ applied load. The load parameters for both systems were chosen so as to keep a comparable Hertzian pressure.

In addition, film stress was calculated using the Stoney formula [8], and the radius of substrate curvature was measured by profilometry.

RESULTS AND DISCUSSION

A: Optical substrate materials

Before analyzing the tribological characteristics of different coatings, we evaluate the properties of substrate materials. Tribological data for FS, glass, PC and c-Si are summarized in Fig. 2. At a low applied force, $F = 0.3$ N (Fig 2a), the f values are very low for FS and glass; these samples, investigated under the microscope and by the profilometer, did not show any trace of wear. A more pronounced change in f can be observed for $F = 0.5$ N (Fig 2b). The accommodation period of 50, 100, 400 and 1000 revolutions for PC, c-Si, glass and FS, respectively, can be attributed to plastic deformation of asperities in the contact area, while the wear is due to material flow and formation of wear debris. These debris participate in further scratching and removal of material, resulting in abrupt changes and in larger scatter of the f values. Wear data for different substrates are compared in Fig 2c. K is highest for PC, the softest material ($H = 200$ MPa), FS and glass are more resistant ($H = 11$ GPa and $H = 10$ GPa, respectively), while c-Si ($H = 11$ GPa) is a very brittle material forming hard particles sliding in the contact zone and participating in the wear process.

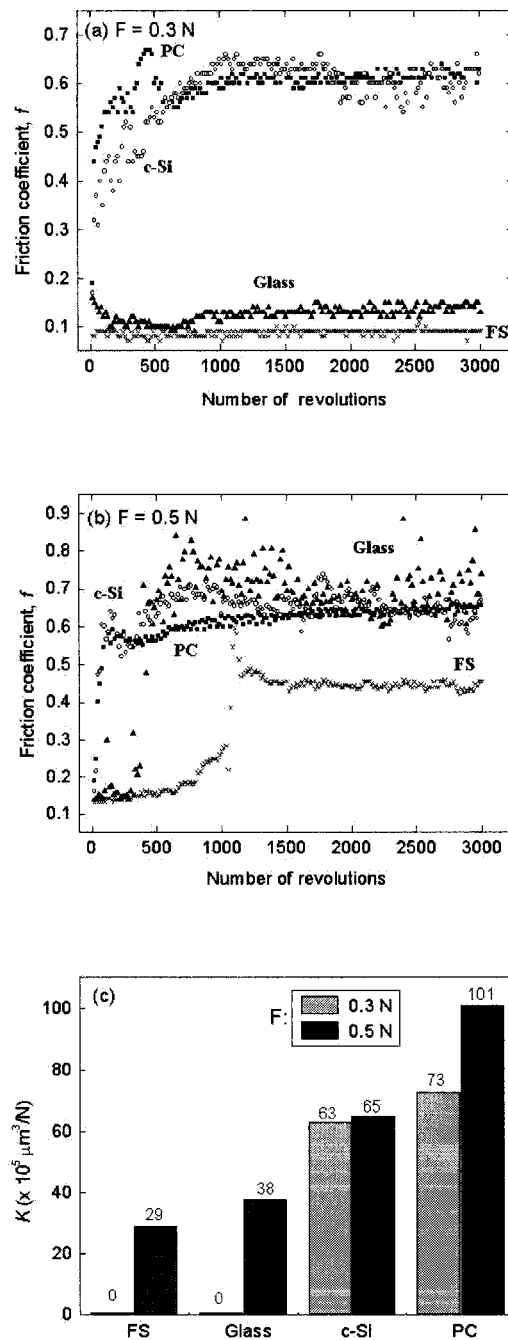


Figure 2: Tribological data for different substrates using a sapphire ball: Friction coefficient, f , vs. the number of revolutions at two applied forces, (a) $F = 0.3$ N, (b) $F = 0.5$ N, and (c) wear rate.

B: PECVD optical coatings

In the second series of experiments we evaluated the tribological properties of the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixed materials with different refractive indices (see Fig. 3). The lowest and most stable f values were found for SiO_2 . We observed that f increases with the TiO_2 content in the films (subsequently increasing n). The highest f value is found for pure TiO_2 , where important changes of f can be related to defect formation, material transfer and surface roughness. In fact, the RMS roughness value measured by AFM for SiO_2 was 0.8 nm, and 2.4 nm for TiO_2 . Even if f stabilizes beyond 2000 revolutions and the f values for all materials are comparable, K appears to be substantially different (Fig. 3b). The most wear resistant coating is SiO_2 ($K = 0 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{N}$), while K subsequently increases with the TiO_2 content. It is interesting to note that the wear rate follows the trend of the intrinsic stress in the coatings, which in turn depends on the deposition process parameters. For SiO_2 , the compressive stress varies from 20 to 60 MPa, while it changes from 50 to 200 MPa for TiO_2 . Higher wear for TiO_2 -rich coatings can be explained in terms of asperity deformation and crack growth mechanisms.

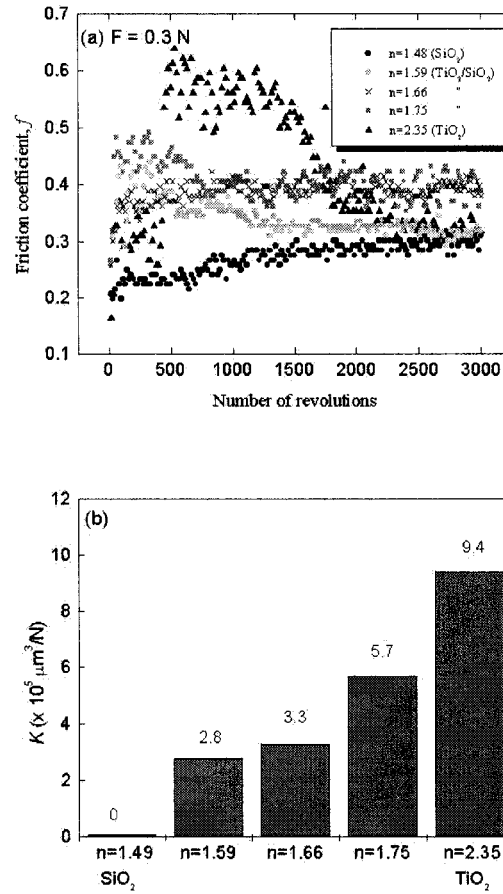


Figure 3: Tribological data for TiO₂/SiO₂ films (thickness $d \sim 1 \mu\text{m}$) with different refractive indices: (a) Friction coefficient, f , vs. the number of revolutions, and (b) wear rate, K .

C: Multilayer and inhomogeneous optical systems

Tribological properties strongly depend on the coating microstructure, which in the case of optical coatings follows the optical design. Our particular objective is to compare an inhomogeneous (graded index) system, with no abrupt interfaces present, with a multilayer optical stack. Examples of such systems are illustrated in Fig.4a: (i) the first one consists of a sinusoidal n depth profile with 2.5 periods, a total thickness of $\sim 1 \mu\text{m}$, in which n varies between 1.59 and 2.14, (ii) the second system is a 5 layer stack of TiO₂ ($n = 2.20$) and SiO₂ ($n = 1.46$) with a comparable total thickness [12].

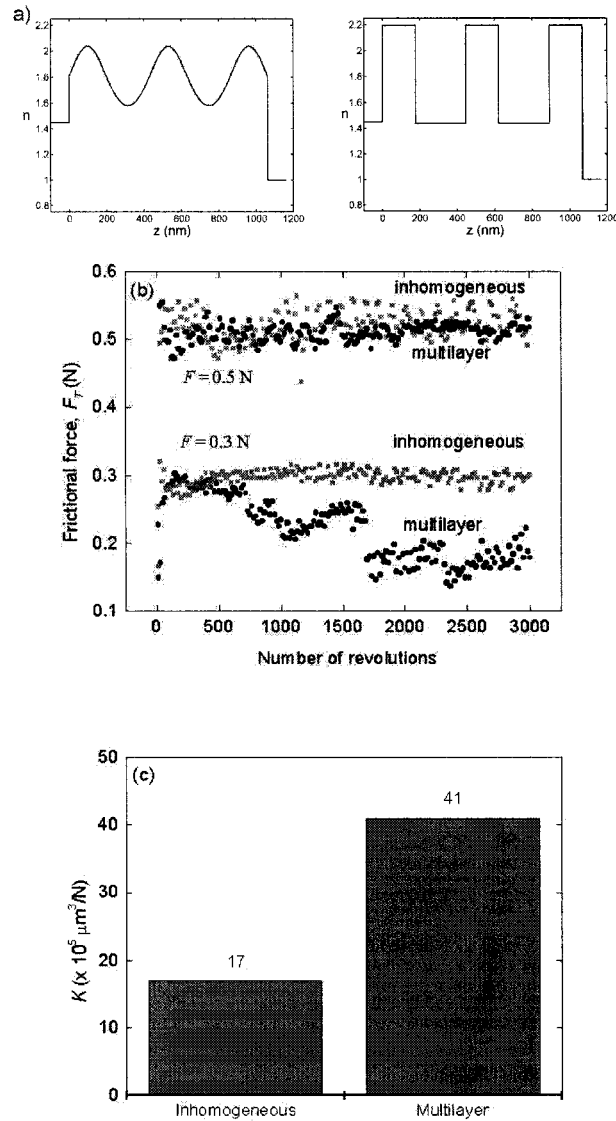


Figure 4: Tribological data for multilayer and inhomogeneous optical systems at different forces using a sapphire ball: (a) corresponding refractive index depth profiles, (b) frictional force, F_T , vs. the number of revolutions, and (c) wear rate, K .

Comparison of the tribological behavior for these two systems, (i) and (ii), is shown in Figs. 4b and 4c. At a higher force ($F = 0.5$ N), the f values are comparable. However, for $F = 0.3$ N, the measurements of f are more sensitive, and they exhibit distinct changes when the ball possibly penetrates the multilayer system, and the effect of individual layers can be observed.

SEM observations show that the inhomogeneous coating (i) behaves as a block of compact material with already compensated stresses, unlike the multilayer (ii) with abrupt interfaces. The wear mechanisms are very different for these two systems: the wear track for (ii) shows delamination and adhesive wear (Fig. 5b), compared to fracture cavitation and abrasive wear for (i) (Fig. 5a). The wear rate ratio, $R = K_{\text{(multilayer)}}/K_{\text{(inhomogeneous)}}$, is 2.4.

These results were also confirmed by a more detailed study using the “Nano-triboindenter” where a smaller force and a smaller area, but a comparable Hertzian pressures, are used. The profile across the worn area is shown in Fig. 6. We find that $R = 2.5$, which is in excellent agreement with the pin-on-disc measurements.

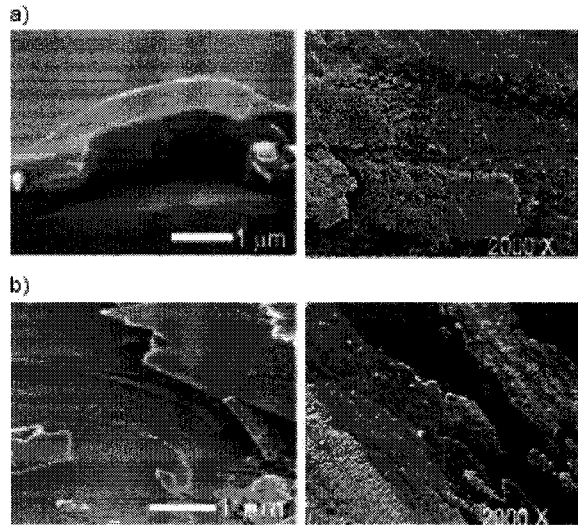


Figure 5: SEM analysis for (a) inhomogeneous system (2.5 optical periods) and (b) multilayer (5 layers).

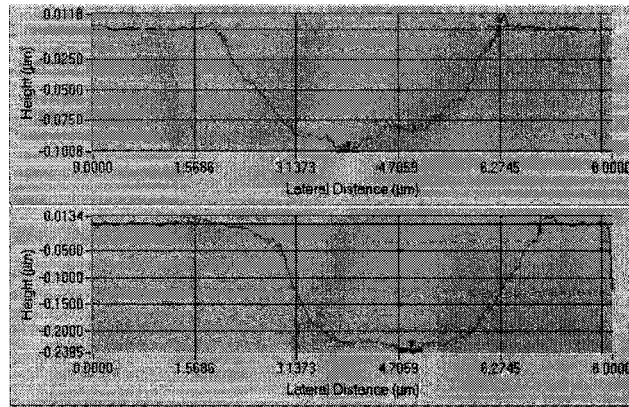


Figure 6: Line profiles of worn area for inhomogeneous (top) and multilayer (bottom) optical system.

CONCLUSIONS

In the present work we systematically evaluated the tribological properties of different PECVD coating materials with high, low and medium refractive indices (TiO_2 , SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixtures) on various technologically relevant substrates. We found that SiO_2 exhibits a very low wear, while the latter one increases with the TiO_2 content, possibly related to a higher stress and roughness. Inhomogeneous (graded index) coatings show improved tribological properties (2.5 times higher wear resistance in the particular case of this study) compared to multilayer systems, since they behave like a compact block of material with no abrupt interfaces.

In general, the methodology of tribo-mechanical analysis of optical coatings is very important for the evaluation of the performance of optical systems; it allows one to simulate the working environment for which the optical coatings are destined, it provides quantitative and semi-quantitative wear data for the comparisons of different optical materials, and the results can be used for the optimization of the fabrication process.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Mr. Gilles Jalbert and Jiri Cerny for expert technical assistance. This work was supported in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and by JDS Uniphase - OCLI.

References

1. B. Bhushan, "Handbook of micro/nano tribology," *CRC Press*, Ohio State University, 1995.
2. K. Holmberg, and A. Matthews, "Coatings tribology, properties, techniques and applications in surface engineering" Vol. 28, D. Dowson, ed., Elsevier, New York, 1994.
3. D.A. Melford, "Future of surface engineering in the UK", London, CEST, p.2, 1991.
4. N. Saka, "Effect of microstructure on friction and wear of metals", *Fundamentals of Tribology*, The MIT Press, London, p.135, 1980.
5. K. Holmberg, "A concept for friction mechanisms of coated surfaces", *Surface and Coating Technology*, 56, p.1, 1992.
6. D. Landheer, and A.W.J. de Gee, "Adhesion, friction and wear", *MRS Bulletin*, October, 1991.
7. K. Holmberg, "Tribological bases for accelerated testing", *Operational reliability and systematic maintenance*, Elsevier, London, 31, 1991.

8. M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press, New-York, NY, 1992.
9. L. Martinu, and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: a review", *J. Vac. Sci. Technol*, A18 (6), 2619, 2000.
10. J.E. Klemberg-Sapieha, S.Dahl, and L. Martinu, "Nano- and micromechanical characterization of optical coatings fabricated by PECVD", Proc. 43rd Ann. Tech. Conf., Society of Vacuum Coaters, Denver, p.234, April 2000.
11. J.E. Klemberg-Sapieha, O.M. Küttel, L. Martinu, and M.R. Wertheimer, "Dual microwave/RF plasma deposition of functional coatings", *Thin Solid Films*, 193/194, 965, 1990.
12. S. Larouche, A. Amassian, S.C. Gujrathi, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Multilayer and inhomogeneous optical filters fabricated by PECVD using titanium dioxide and silicon dioxide," Proc 44th Ann. Tech. Conf., Society of Vacuum Coaters, Philadelphia