



**HAL**  
open science

# Élaboration et caractérisation de revêtements type "Diamond-Like Carbon" déposés par un procédé chimique en phase vapeur assisté par un plasma basse fréquence

Caroline Chouquet

► **To cite this version:**

Caroline Chouquet. Élaboration et caractérisation de revêtements type "Diamond-Like Carbon" déposés par un procédé chimique en phase vapeur assisté par un plasma basse fréquence. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL096N . tel-01753026

**HAL Id: tel-01753026**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753026v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de Docteur de  
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

*École des Mines de Nancy*  
*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – UMR 7570*

École doctorale : *Énergie, Mécanique et Matériaux (EMMA)*  
Discipline : *Science et Ingénierie des Matériaux*

par

Caroline CHOUQUET

**Élaboration et caractérisation de revêtements type  
« Diamond-Like Carbon » déposés par un procédé  
chimique en phase vapeur assisté par  
un plasma basse fréquence.**

Soutenue publiquement le 4 décembre 2008 devant la commission d'examen

Composition du jury :

Rapporteurs :	Mr. Christophe DONNET Mr. Nicolas MARTIN
Examineurs :	Mr. Silvère BARRAT Mr. Alain BILLARD Mr. Cédric DUCROS Mr. Jean-Paul RIVIERE Mr. Frédéric SANCHETTE

Travaux réalisés au laboratoire des Technologies des Surfaces  
LITEN/DTNM/LTS du CEA GRENOBLE



# REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Mr Christophe Donnet et Mr Nicolas Martin pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi qu'à Mr Jean-Paul Rivière pour sa participation à ce jury de thèse.*

*Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire des Technologies des Surfaces du CEA Grenoble et je remercie Mr Guillaume Ravel de m'avoir permis d'y mener ces travaux.*

*Je remercie également Mr Alain Billard, directeur de cette thèse, pour la liberté qu'il m'a accordée au cours de ces trois années ainsi que Mr Silvère BARRAT pour sa gentillesse et pour le temps qu'il a su trouver aussi bien pour les analyses Raman que pour l'organisation administrative de cette fin de thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à Frédéric Sanchette pour la confiance qu'il a su me porter pendant ces trois années ainsi que pour ses précieux conseils notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Merci également à Cédric Ducros pour sa grande disponibilité tout au long de ce travail et pour son aide devant les appareils de caractérisation parfois récalcitrants...*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance aux personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années et qui ont permis la réalisation d'une grande partie de ce travail de thèse. Je pense en particulier à Michel Ignat et André Mézin pour les essais de traction et de flexion et pour les discussions très intéressantes que j'ai pu avoir avec chacun d'eux. Merci également à Bernard Humbert pour les essais Raman, à Etienne Quesnel et Viviane Muffato pour les caractérisations FTIR, à Guillaume Gerbaud et Michel Bardet pour les essais RMN ainsi qu'à Christelle Anglade et Fabrice Emieux pour leur sympathie et leur aide précieuse pour la caractérisation optique. Un grand merci aussi à Jérôme Gavillet et Olivier Dellea sans qui les essais de texturation de surface n'auraient pu avoir lieu.*

*Je ne voudrais surtout pas oublier ici « Titi » Krebs avec qui les heures passées en compagnie de « Zizou » restent étonnamment un bon souvenir, toute l'équipe du LTS ainsi que mes amis thésards Jitti et bien entendu Christophe. Ces trois années n'auraient effectivement pas été les mêmes sans mon collègue de bureau préféré toujours présent dans les bons moments comme dans les plus difficiles...*

*Enfin, je remercie chaleureusement ma famille et mes amis, notamment l'équipe de la colloc' en folie pour leurs encouragements et plus particulièrement Pascal pour le réconfort qu'il m'a apporté tout au long de ces trois années ainsi que pour la patience dont il a su faire preuve ces derniers mois.*



# TABLE DES MATIÈRES

Introduction.....	11
<b>CHAPITRE 1 : Revêtements DLC : généralités et évolution</b>	
I. GENERALITES SUR LES FILMS A BASE DE CARBONE.....	17
I.1. <i>Le carbone</i> .....	17
I.2. <i>Les films DLC</i> .....	19
I.2.1. Généralités.....	19
I.2.2. Elaboration et classification des DLC.....	20
I.2.3. Mécanisme de formation et structure.....	22
II. PROPRIETES MECANQUES ET TRIBOLOGIQUES.....	25
II.1. <i>Dureté et module d'Young</i> .....	26
II.1.1. Rappels.....	26
II.1.2. Cas des DLC.....	26
II.2. <i>Contraintes résiduelles</i> .....	27
II.2.1. Rappels théoriques.....	27
II.2.2. Cas des DLC.....	29
II.3. <i>Adhérence</i> .....	30
II.3.1. Rappels théoriques.....	30
II.3.2. Cas des DLC.....	32
II.4. <i>Comportement tribologique</i> .....	33
II.4.1. Rappels théoriques.....	33
II.4.2. Cas des DLC.....	34
III. EVOLUTION DES DLC.....	37
III.1. <i>Dopage</i> .....	37
III.2. <i>Empilements multicouches</i> .....	39
IV. CONCLUSIONS.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	42
<b>CHAPITRE 2 : Étude paramétrique de revêtements a-C:H et a-SiC:H élaborés en PECVD basse fréquence</b>	
I. INTRODUCTION.....	53
II. TECHNIQUE D'ELABORATION.....	53
II.1. <i>Généralités sur les plasmas</i> .....	53
II.1.1. Définition.....	53
II.1.2. Classification des plasmas.....	54
II.2. <i>Caractéristiques des plasmas basses (BF) et radio fréquences (RF)</i> .....	56
II.2.1. Définition des grandeurs électriques.....	56
a) Le potentiel plasma $V_p$ :.....	56
b) Le potentiel flottant $V_f$ :.....	56
c) Le potentiel d'autopolarisation $V_{dc}$ :.....	56
II.2.2. Energies ioniques.....	58
II.3. <i>Présentation du procédé d'élaboration utilisé dans cette étude</i> .....	61

II.3.1.	Réacteur .....	61
II.3.2.	Substrats.....	63
II.3.3.	Mode opératoire.....	63
III.	INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS a-C:H64	
III.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	64
III.2.	<i>Caractérisations des dépôts a-C:H</i> .....	67
III.2.1.	Vitesses de croissance .....	67
III.2.2.	Dureté et module d'Young .....	70
III.2.3.	Composition et Microstructure .....	72
a)	Analyses ERDA .....	72
b)	Analyses par spectrométrie Raman.....	74
c)	Détermination des contraintes résiduelles.....	79
d)	Analyses RMN .....	81
III.2.4.	Propriétés tribologiques .....	83
a)	Influence de la tension de polarisation .....	84
b)	Influence de la nature de la bille .....	87
c)	Résumé .....	89
III.3.	<i>Bilan</i> .....	90
IV.	INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS a-SiC:H	
	91	
IV.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	91
IV.2.	<i>Caractérisations des dépôts a-SiC:H</i> .....	93
IV.2.1.	Vitesses de croissance .....	93
IV.2.2.	Dureté et module d'Young .....	95
IV.2.3.	Composition et microstructure .....	97
a)	Analyses par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS).....	97
b)	Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	99
c)	Détermination des contraintes résiduelles.....	102
IV.2.4.	Propriétés tribologiques .....	102
a)	Influence de la tension de polarisation .....	103
b)	Influence de la nature de la bille : Alumine, acier .....	104
c)	Résumé et comparaison avec les dépôts a-C:H.....	105
IV.3.	<i>Bilan</i> .....	106
V.	CONCLUSIONS .....	107
	BIBLIOGRAPHIE.....	109

## CHAPITRE 3 : Dopage et élaboration de systèmes multicouches

I.	INTRODUCTION.....	115
II.	ETUDE DES REVETEMENTS a-C:H DOPES AU SILICIUM.....	115
II.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	115
II.2.	<i>Composition et microstructure</i> .....	117
II.2.1.	Analyse quantitative (XPS, ERDA) .....	117
II.2.2.	Analyses Raman.....	119
II.2.3.	Contraintes résiduelles .....	121
II.3.	<i>Propriétés mécaniques et tribologiques</i> .....	123
II.3.1.	Dureté et module d'Young .....	123
II.3.2.	Propriétés tribologiques .....	124
II.4.	<i>Bilan</i> .....	128



III.	ÉTUDE DES MULTICOUCHES a-C:H/a-SiC:H ET a-C:H/Si-DLC .....	129
III.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	129
III.2.	<i>Architecture des empilements</i> .....	132
III.3.	<i>Caractérisations mécaniques</i> .....	134
III.3.1.	Contraintes résiduelles .....	134
a)	Multicouches a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H <sup>b</sup> .....	134
b)	Multicouches a-C:H/Si-DLC .....	138
c)	Bilan .....	138
III.3.2.	Dureté et module d'Young .....	139
a)	Multicouches a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H <sup>b</sup> .....	139
b)	Multicouches a-C:H/Si-DLC .....	143
c)	Bilan .....	143
III.3.3.	Propriétés tribologiques .....	144
a)	Influence de la période .....	144
b)	Influence de la nature de la couche associée à la couche a-C:H .....	148
c)	Bilan .....	149
III.3.4.	Résistance de ces revêtements face à des sollicitations de traction uniaxiale et de flexion 4-points .....	150
a)	Objectifs .....	150
b)	Essais de flexion 4 points .....	151
c)	Essais de traction uniaxiale .....	155
d)	Bilan .....	159
IV.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	160
	BIBLIOGRAPHIE .....	163

## CHAPITRE 4 : Vers une solution industrielle : Optimisation de l'adhérence des revêtements et de leurs performances tribologiques en conditions lubrifiées

I.	INTRODUCTION .....	169
II.	ADHERENCE DES REVETEMENTS .....	170
II.1.	<i>Systèmes testés</i> .....	170
II.2.	<i>Présentation des résultats</i> .....	171
II.3.	<i>Bilan</i> .....	174
III.	LUBRIFICATION ET TEXTURATION .....	175
III.1.	<i>Contexte</i> .....	175
III.1.1.	Notions fondamentales de lubrification .....	175
III.1.2.	Introduction à la texturation de surface .....	178
III.2.	<i>Objectifs de l'étude et démarche suivie</i> .....	179
III.3.	<i>Présentation des résultats</i> .....	180
III.3.1.	1 <sup>ère</sup> étape : Approche lithographie grille .....	180
a)	Présentation du procédé de texturation .....	180
b)	Premiers essais tribologiques .....	182
c)	Conclusion .....	185
III.3.2.	2 <sup>ème</sup> étape : Approche lithographie laser .....	185
a)	Présentation du procédé de texturation .....	185
b)	Principaux résultats .....	186
III.4.	<i>Bilan</i> .....	196

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	197
BIBLIOGRAPHIE.....	199
Conclusion.....	203
ANNEXES.....	210

# **INTRODUCTION**



# Introduction

Le frottement et l'usure sont d'importants consommateurs d'énergie, de matières premières (matériaux, lubrifiants) mais également de main-d'œuvre (maintenance). De fait, ils ont un impact économique considérable.

Selon une étude réalisée par le Centre technique des industries mécaniques (CETIM) dans les années 1990, le coût de l'usure en France se chiffrerait à 25 milliards d'euros, soit près de 3 % du PIB (la corrosion, se situe à 4 % du PIB) **[Bel94]**. Les frais d'entretien et de maintenance représentent, à eux seuls, près de 50 % du coût global. Ce constat reste une réalité de nos jours et la recherche incessante de systèmes mécaniques toujours plus performants en termes d'efficacité et de durabilité positionne encore cette thématique de frottement et d'usure au cœur de nombreuses études.

Dans le domaine de l'automobile, la réduction des pertes mécaniques par frottement dans les composants moteurs constitue un défi permanent pour beaucoup de concepteurs. En effet, plusieurs études ont montré que selon le type de véhicule (diesel ou essence) et le régime moteur, les pertes par frottement peuvent représenter une perte d'énergie de 15 à 40 % de l'énergie totale disponible lors de la combustion du carburant **[Tay98] [Pri00]**.

L'industrie américaine, par exemple, a estimé à 0,7 % de la consommation énergétique totale des Etats-Unis, les pertes par frottement dans le système piston/segments/chemise des moteurs à combustion interne. Le contact came/poussoir ou came/linguet fait également l'objet de nombreuses études **[Led05]**. En effet, ce système tel qu'on le retrouve dans les moteurs à combustion de haute performance est considéré comme le plus sévère en termes de sollicitations puisqu'il regroupe simultanément les vitesses de glissement et les pressions de contact les plus élevées dans le domaine des composants mécaniques, associées à une alimentation réduite en lubrifiant **[Mau05]**.

Pour répondre à cette problématique de frottement et d'usure, l'étude de revêtements protecteurs, dits « lubrifiants solides », s'est révélée comme nécessaire. Un tel revêtement doit pouvoir assurer une double fonction de protection, à savoir, un comportement spécifique en termes de frottement, mais également en termes de résistance à l'usure. Pour cela, une très bonne adhérence vis-à-vis du substrat, ainsi qu'une très bonne résistance à la déformation plastique sous charge sont requises.

Les techniques d'élaboration utilisées sont extrêmement variées, mais les procédés de dépôts physiques (PVD) et chimiques (CVD) en phase vapeur offrent de grandes possibilités de composition et de structure des couches. Les dépôts les plus communs, réalisés par ces

techniques, sont actuellement **[Hog00]** : les nitrures (TiN, CrN, etc.), les carbures (TiC, CrC,  $W_2C$ , WC/C, etc.), les oxydes ( $Al_2O_3$ ) ou encore des combinaisons. On trouve également des matériaux à structure lamellaire, tels que le graphite ou le  $MoS_2$ .

Cependant, bien souvent, ces revêtements ne permettent de répondre qu'à une seule fonction de protection. En effet, ils vont soit présenter de faibles coefficients de frottement ( $MoS_2$  par exemple), soit posséder de faibles taux d'usure (carbures, nitrures), mais rarement pouvoir combiner ces deux propriétés. Seule une famille de dépôts à base carbone, découverte dans les années 1950, appelés Diamond-Like Carbon (DLC), permet de coupler une résistance à l'usure élevée avec d'excellents coefficients de frottement.

Ces revêtements connaissent de ce fait un grand succès depuis 25 ans et sont présents dans de multiples applications industrielles. Dans l'automobile par exemple, ils étaient à l'origine réservés à la compétition mais sont maintenant de plus en plus répandus sur des pièces destinées à la grande série. Les recherches consacrées à l'optimisation de leurs performances, par l'intermédiaire de dopage ou de systèmes multicouches, sont d'ailleurs aujourd'hui très nombreuses.

Au-delà des considérations liées aux frottements, le domaine de l'automobile est également concerné par l'augmentation du prix du pétrole ainsi que par l'accroissement des exigences réglementaires concernant les émissions à l'échappement. Ces normes européennes d'émission imposent aux constructeurs une amélioration continue des performances de leurs véhicules à moteur.

Ces améliorations passent bien entendu par le contrôle de la quantité et de la composition des lubrifiants et plus particulièrement de leurs additifs. Ainsi, des teneurs extrêmement basses en cendres phosphatées, en phosphore et en soufre doivent maintenant être utilisées. Ces nouvelles contraintes motivent les nombreuses études concernant les relations entre lubrifiant et surface. D'un point de vue chimique, ces études s'attachent à la compréhension des interactions ayant lieu entre ces nouveaux lubrifiants et les revêtements. D'un point de vue mécanique, on constate depuis quelques années l'apparition d'études concernant l'influence de la texture des surfaces sur les propriétés de lubrification.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer différentes voies d'amélioration des performances mécaniques et tribologiques de revêtements DLC hydrogénés élaborés par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). Une des particularités de ce travail correspond au fait que le procédé de dépôt utilisé ici est alimenté électriquement en régime de basses fréquences contrairement à la majorité des études réalisées sur les DLC qui mettent en œuvre une alimentation radio-fréquences.

Ces revêtements font déjà l'objet d'un intérêt scientifique important et le premier chapitre permet d'exposer les aspects fondamentaux concernant ces revêtements DLC depuis leur apparition jusqu'aux évolutions récentes.

Le manuscrit reprend ensuite les trois grandes étapes selon lesquelles s'est déroulé ce travail.

Le deuxième chapitre est alors consacré à la mise en place de l'étude avec la présentation de la technique de dépôt utilisée ainsi que la description du dispositif expérimental employé. Les résultats des études paramétriques concernant les deux revêtements de base de cette étude sont également présentés ici. Ces deux revêtements, monophasés amorphes, correspondent à un dépôt de carbone amorphe hydrogéné appelé a-C:H ainsi qu'à un dépôt de carbure de silicium amorphe hydrogéné désigné a-SiC:H. Ce chapitre permet de comprendre et de mesurer l'influence des paramètres de la phase plasmagène sur les propriétés microstructurales et mécaniques de ces deux dépôts qui serviront de référence pour la suite de ce travail.

Le troisième chapitre s'appuie sur les résultats du chapitre précédent pour présenter deux voies d'amélioration possibles des propriétés des dépôts a-C:H et a-SiC:H. Ces deux solutions sont basées sur une association de ces revêtements : la première sous forme de dopage en effectuant un mélange des deux précurseurs dont les deux dépôts sont issus ; la seconde, en élaborant des empilements successifs de ces dépôts sous forme de multicouches. Les évolutions en termes de propriétés mécaniques (contrainte résiduelle, dureté, module d'Young) et tribologiques (frottement et usure) de ces deux revêtements sont développées dans ce chapitre.

Enfin, en vue d'une application industrielle des revêtements élaborés dans les chapitres 2 et 3, des travaux visant à l'optimisation de leur adhérence et à l'amélioration de leurs propriétés tribologiques en conditions lubrifiées ont été menés dans ce dernier chapitre. Concernant l'adhérence des revêtements, la solution testée correspond à la mise en place d'un couplage de procédés et plus précisément à la réalisation de sous-couches d'accroche par des techniques PVD. Pour les propriétés tribologiques en conditions lubrifiées des procédés de texturation de surfaces ont été envisagés et leurs influences sur les performances tribologiques d'un revêtement a-C:H sont détaillées en deuxième partie de ce chapitre.

**[Bel94]** J.M. BELOT, B. RIGAUT, Marchés et prospective : importance économique de l'usure, CETIM informations 141, (1994), 29-32.

**[Hog00]** S. HOGMARK, S. JACOBSON, M. LARSSON, Design evaluation of tribological coatings, Wear 246, (2000), 20-33.

**[Led05]** F. LEDRAPPIER, Méthodologie d'étude pour optimiser la tenue en fatigue

superficielle de dépôts minces, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, (2005).

- [Mau05]** P. MAURIN-PERRIER, C. HEAU, R. RIAND, B. ENGELRIC, Nouvelles voies tribologiques pour l'industrie mécanique, Traitement Thermique 364, (2005), 41-44.
- [Pri00]** M. PRIEST, C. M. TAYLOR, Automobile engine tribology – approaching the surface, Wear 241, (2000), 193-203.
- [Tay98]** C. M. TAYLOR, Automobile engine tribology – design considerations for efficiency and durability, Wear 221, (1998), 1-8.



# CHAPITRE 1

## REVÊTEMENTS DLC : GÉNÉRALITÉS ET ÉVOLUTION

I.	GENERALITES SUR LES FILMS A BASE DE CARBONE .....	17
I.1.	<i>Le carbone</i> .....	17
I.2.	<i>Les films DLC</i> .....	19
I.2.1.	Généralités .....	19
I.2.2.	Elaboration et classification des DLC .....	20
I.2.3.	Mécanisme de formation et structure .....	22
II.	PROPRIETES MECANQUES ET TRIBOLOGIQUES .....	25
II.1.	<i>Dureté et module d'Young</i> .....	26
II.1.1.	Rappels.....	26
II.1.2.	Cas des DLC .....	26
II.2.	<i>Contraintes résiduelles</i> .....	27
II.2.1.	Rappels théoriques .....	27
II.2.2.	Cas des DLC .....	29
II.3.	<i>Adhérence</i> .....	30
II.3.1.	Rappels théoriques.....	30
II.3.2.	Cas des DLC .....	32
II.4.	<i>Comportement tribologique</i> .....	33
II.4.1.	Rappels théoriques.....	33
II.4.2.	Cas des DLC .....	34
III.	EVOLUTION DES DLC .....	37
III.1.	<i>Dopage</i> .....	37
III.2.	<i>Empilements multicouches</i> .....	39
IV.	CONCLUSIONS.....	40
	BIBLIOGRAPHIE.....	42



# 1. CHAPITRE 1 : Revêtements DLC : généralités et évolution

## I. Généralités sur les films à base de carbone

### I.1. Le carbone

L'atome de carbone dont la configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p^2$ , possède plusieurs formes allotropiques cristallines. Les deux principales sont le graphite (hybridation  $sp^2$ ) et le diamant (hybridation  $sp^3$ ) représentées sur la Figure 1.1.

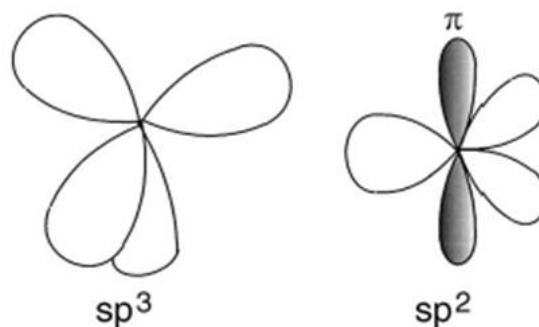


Figure 1.1 : Représentation schématique des hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone.

Le graphite possède une structure lamellaire constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes (énergie de cohésion moyenne : 7,4 eV), tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type Van der Waals (énergie de cohésion moyenne : 0,86 eV), ce qui explique le clivage et la faible dureté. A cause de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. En particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire. Les propriétés de frottement intéressantes du graphite proviennent de la possibilité de ses feuillets de s'aligner parallèlement à la direction du mouvement relatif et de glisser ainsi relativement facilement les uns sur les autres.

Le diamant est constitué d'un assemblage de carbone dont l'hybridation est de type  $sp^3$ . Il possède une structure cristalline cubique. Chaque atome est lié à quatre atomes de carbone par des liaisons covalentes fortes de type  $\sigma$ . Le diamant est pratiquement inerte chimiquement et ne possède qu'une adhérence limitée avec d'autres solides, ce qui lui confère ainsi un frottement et une usure relativement faible.

Ce comportement s'explique également par une forte conductivité thermique qui permet une dissipation de la chaleur créée lors du frottement mais aussi par la capacité des liaisons pendantes du carbone à réagir avec l'environnement pour former des composés hydrocarbonés qui constituent un excellent film lubrifiant.

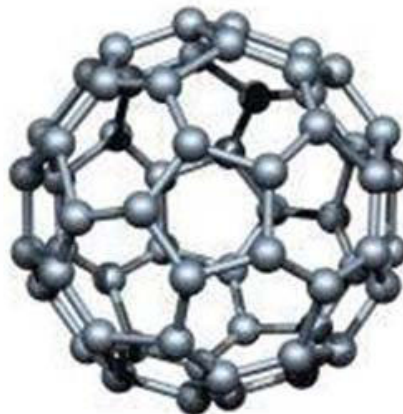
Les propriétés physico-chimiques du graphite et du diamant sont résumées dans le Tableau 1.1.

	Type de liaison	Densité	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Température de transformation ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Diamant</b>	$\text{sp}^3$	3,51	100	1000	$10^{-18}$	1800
<b>Graphite</b>	$\text{sp}^2$	2,26	1	30	$10^3$	stable

**Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques du diamant et du graphite.**

Les propriétés exceptionnelles du diamant expliquent la motivation des scientifiques et des industriels pour l'élaboration de dépôts de type diamant de synthèse [Gui07].

La troisième forme allotropique du carbone correspond à la famille des fullerènes découverte en 1985 par Smalley, Kroto et Curl [Kro85]. Cette structure de fullerène se présente sous forme de polyèdres fermés et creux composés de  $n$  atomes de carbones (avec  $n \geq 20$ ). Tous les fullerènes contiennent exactement 12 pentagones et  $(n/2-10)$  faces hexagonales. Le plus étudié est le fullerène  $\text{C}_{60}$  représenté sur la Figure 1.2. Il est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones.



**Figure 1.2 : Molécule  $\text{C}_{60}$  de la famille des fullerènes.**

Ces fullerènes (FL) ont permis l'obtention de composés avec des propriétés électriques, optiques mais également tribologiques spécifiques [Bhu08]. En effet, ces molécules  $\text{C}_{60}$  présentent des liaisons faibles avec les autres molécules et peuvent ainsi se détacher lors du frottement pour être soit transférées à la surface mise en contact soit jouer un rôle de « roulement à billes » limitant ainsi les phénomènes de frottement et d'usure.

Les revêtements de nitrure de carbone « fullerène-like » (FL-CN<sub>x</sub>), découverts plus récemment, se présentent d'ailleurs comme d'excellents candidats pour des applications tribologiques notamment pour la protection de disques durs ou encore dans le domaine du biomédical [Bro08].

Le carbone existe également sous forme amorphe dont les propriétés sont contrôlées par son ordre à courte distance. Dans ce cas il peut présenter plusieurs des trois configurations sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup>. La famille la plus connue de tels matériaux à base de carbone amorphe (a-C) correspond à celle des revêtements Diamond-Like Carbon (DLC).

Ces revêtements font l'objet de cette étude et le paragraphe suivant permet de résumer l'ensemble de leurs caractéristiques.

## I.2. Les films DLC

### I.2.1. Généralités

La première étude faisant référence à de tels films DLC remonte à 1953 [Sch53]. Il faudra ensuite attendre les années 1970 pour voir le développement des recherches et l'élaboration de ces films avec différentes techniques [Ais71] [Hol76]. Ces revêtements trouvèrent leur première application sur les supports d'enregistrement magnétique dans le début des années 1980 [Kin81]. Depuis, ils connaissent une popularité croissante comme l'illustre le graphique de la Figure 1.3 ci-après.

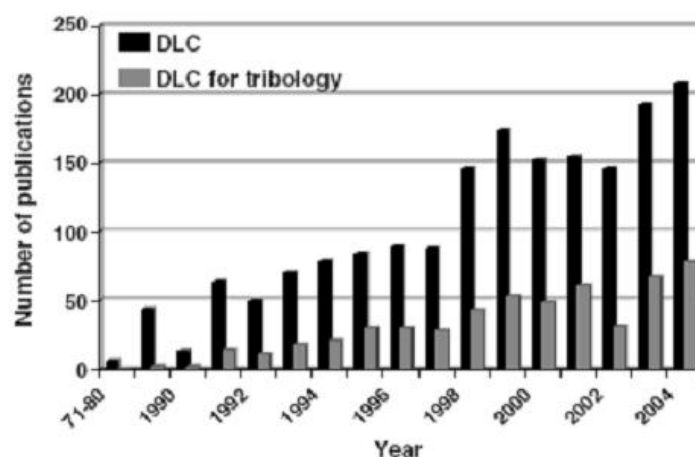


Figure 1.3 : Evolution du nombre de publications sur les revêtements DLC et leurs propriétés tribologiques depuis 1971 [Erd06].

Parmi les publications les plus complètes et les plus récentes consacrées aux DLC, il convient de citer en particulier la publication de Robertson [Rob02] datant de 2002 ainsi que l'ouvrage de Donnet et Erdemir publié en 2008 [Don08].

Les applications des DLC sont maintenant nombreuses et variées [Hau04]. Parmi celles-ci on peut mentionner les systèmes mécaniques tels que les engrenages, les roulements à billes ainsi que la protection d'un grand nombre de pièces de moteur (système d'injection diesel, came/linguets/poussoir, pistons, ...) [Mau05] [Kan06]. Dans ce domaine, ces dépôts ont tout d'abord été développés dans le cadre de la compétition automobile, où ils occupent toujours d'ailleurs une place centrale, mais ils apparaissent également de plus en plus sur des pièces de véhicules destinées à la grande série. Ainsi, plus de la moitié des systèmes d'injection et de pompes diesel dans le monde possèdent une ou plusieurs pièces revêtues en DLC.

On les trouve également sur certains moules destinés à l'extrusion, ou encore en tant que couche destinée à absorber la lumière sur des cellules solaires [Tin05]. Enfin, les DLC jouent également un rôle non négligeable dans le domaine biomédical, pour augmenter la durée de vie de broches ou de vis orthopédiques par exemple [Gri03].

Cette diversité provient notamment du développement constant des techniques de dépôt qui permettent d'obtenir aujourd'hui un éventail de DLC différents avec des coûts et des cadences de dépôts tout à fait compatibles avec un grand nombre d'applications industrielles [Fuß08] [Hea08] [Kol08].

Parmi les industriels les plus importants sur le marché du DLC on peut notamment citer les groupes :

- BALZERS OERLIKON avec leurs revêtements à base de DLC commercialisé sous le nom de BALINIT,
- BEKAERT avec leurs CAVIDUR,
- CEMECON avec leurs CC plusD,
- HEF avec leurs CERTESS DLC,
- IONBOND avec leurs TETRABOND,
- SULZERS METAPLAS,
- SCHAEFFLER GROUP avec leurs TRIONDUR.

Tous ces industriels proposent un ou plusieurs revêtements à base de DLC dont l'élaboration est basée le plus souvent sur le couplage de deux procédés de dépôt (PVD et PECVD). Cette association permet en effet d'optimiser l'adhérence des dépôts tout en présentant l'avantage d'adapter les propriétés de surface à l'application voulue.

### **I.2.2. Élaboration et classification des DLC**

La dénomination Diamond-Like Carbon (DLC), ou encore carbone « adamantin » en français, se rapporte à un grand domaine de matériaux aux propriétés très différentes dont certaines apparaissent même relativement éloignées de celle du diamant.

Il s'avérait donc nécessaire ici de dresser un bilan de l'ensemble des familles de matériaux regroupés sous le nom DLC.

Les deux caractéristiques principales permettant de classer ces différents revêtements sont : le rapport des hybridations du carbone  $Csp^3/Csp^2$  ainsi que le taux d'hydrogène incorporé dans la couche. La Figure 1.4 présente la classification, sous forme de diagramme ternaire, proposée pour la première fois par Jacob et Moller en 1993 [Jac93] et qui sert aujourd'hui de référence.

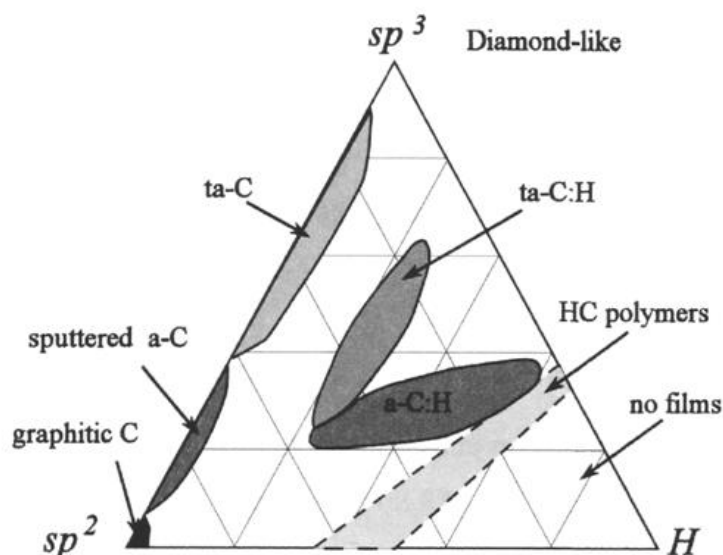


Figure 1.4 : Représentation sous forme de diagramme ternaire des différents films carbonés en fonction de leur composition [Rob02].

Cette figure met en évidence quatre grandes familles de revêtements. Deux correspondent à des dépôts hydrogénés nommés carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et carbone tétraédrique amorphe hydrogéné (ta-C:H) et les deux autres à des dépôts exempts d'hydrogène (a-C et ta-C). Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1.2

	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H
Hydrogène (% at.)	< 5		20 à 60	
Hybridation $Csp^3$ (%)	40 à 80	80 à 90	20 à 65	70
Densité ( $g.cm^{-3}$ )	1,3 à 3	1,9 à 3	1,2 à 2,2	2 à 2,5

Tableau 1.2 : Structure et composition des quatre principales familles de DLC.

Ces revêtements présentent donc, de par leur structure et composition, des propriétés mécaniques (contraintes internes, dureté, module d'Young) et tribologiques (frottement et usure) très variées. Ces propriétés seront explicitées dans le paragraphe II.

L'existence de ces différentes familles de DLC provient, en réalité, du nombre important de techniques d'élaboration pouvant être mises en œuvre pour leur réalisation [Rob02]. Ces techniques regroupent les procédés de dépôts chimiques ou physiques en phase vapeur (PVD et CVD) ainsi que des méthodes plus récentes d'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD). Les sources de carbone se présentent soit sous forme solide pour les techniques PVD (pulvérisation magnétron ou évaporation par arc) ou PLD, soit sous forme de gaz hydrocarbonés pour les procédés CVD mais aussi PVD si l'on travaille en réactif. Les films obtenus à partir de ces précurseurs gazeux contiennent en général une quantité importante d'hydrogène et correspondent aux familles a-C:H et ta-C:H. Inversement, les dépôts réalisés à partir de sources de carbone solides sans apport de gaz réactifs correspondent aux dépôts a-C et ta-C, exempts d'hydrogène. Ensuite, ce sont les valeurs des énergies ioniques impliquées dans le procédé de dépôt qui conditionnent la répartition des différentes hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone. Ce point sera détaillé dans le paragraphe suivant.

### I.2.3. Mécanisme de formation et structure

Seul le cas des revêtements a-C:H élaborés à partir d'un précurseur hydrocarboné avec une technique de PECVD sera explicité ici. Les précurseurs gazeux les plus fréquemment rencontrés sont :  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , et  $C_6H_6$ .

La compréhension globale du mécanisme de croissance de ce type de dépôt nécessite de prendre en compte à la fois les phénomènes chimiques liés aux différentes espèces présentes dans le plasma ainsi que les procédés physiques d'implantation ionique.

Les mécanismes intervenant sont nombreux et la plupart d'entre eux sont schématisés sur la Figure 1.5.

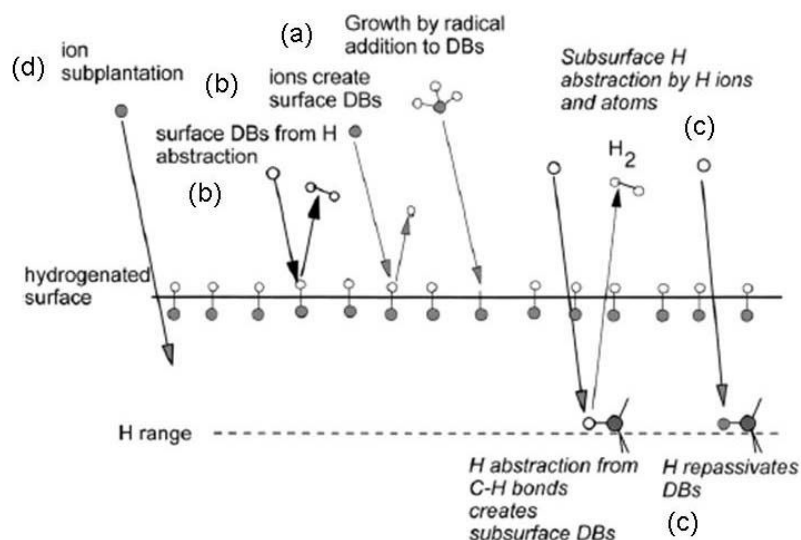


Figure 1.5 : Schéma représentant les principaux mécanismes (a), (b), (c) et (d) intervenant lors de la croissance d'un dépôt a-C:H [Rob02].



Cette figure met en évidence les espèces intervenant directement dans la croissance des dépôts à savoir les neutres et les ions [Rob02] :

- Les neutres peuvent être des molécules de gaz non dissociées, des radicaux simples tels que  $\text{CH}_3$ , doubles tels que  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$  ainsi que de l'hydrogène atomique. Leur contribution dépend de leur coefficient de collage sur la surface. En effet, la surface d'un dépôt a-C:H étant essentiellement recouverte de liaisons C-H, les différentes espèces n'auront pas toutes le même impact. Les radicaux doubles vont pouvoir réagir fortement avec la surface en formant des liaisons C-C ou C-H (cf. (a) Figure 1.5), leur coefficient de collage est alors proche de 1. D'autres espèces tels que  $\text{CH}_4$  vont avoir un coefficient de collage très faible ( $< 10^{-4}$ ) et leur effet sera négligeable. Enfin, concernant les radicaux simples, l'effet reste modéré, puisqu'ils ne pourront réagir avec le film uniquement en présence de liaisons pendantes (Dangling Bonds BDs), ces dernières étant créées par le départ d'un atome d'hydrogène d'une liaison C-H. Ce départ peut être dû, soit à l'impact d'un ion incident, soit à la formation d'une molécule d' $\text{H}_2$  sous l'effet d'un autre atome d'hydrogène (cf. (b) Figure 1.5). L'atome d'hydrogène, quant à lui, possède un mode d'action un peu différent. Sa petite taille lui permet de pénétrer à l'intérieur du film en croissance. Là, il va pouvoir également soustraire des atomes d'hydrogène de leur liaisons C-H créant ainsi des molécules  $\text{H}_2$  et des liaisons pendantes sous la surface (cf. (c) Figure 1.5).
- Les ions vont également pouvoir pénétrer dans la surface du film :
  - Les ions hydrogènes vont engendrer le même type de phénomène que les atomes d'hydrogène mais à des profondeurs plus importantes.
  - Les ions carbone ou hydrocarbonés, s'ils ont suffisamment d'énergie, peuvent créer des phénomènes de subplantation (cf. (d) Figure 1.5). Ils sont par exemple à l'origine du départ d'atome d'hydrogène au sein de liaisons C-H. Ces atomes d'hydrogène vont d'ailleurs pouvoir se recombinaison entre eux pour former des molécules  $\text{H}_2$  susceptibles de se désorber du film.

On remarque ainsi que l'énergie ionique joue un rôle capital puisque c'est elle qui va conditionner les deux principales caractéristiques d'une couche DLC, à savoir : la quantité d'hydrogène présente, mais également la nature de l'hybridation des atomes de carbone.

En effet, la présence de ces carbones hybridés  $\text{sp}^3$ , souvent à l'origine des propriétés mécaniques remarquables de ce type de dépôt, est liée à l'action des ions carbone les plus énergétiques mais le mécanisme de formation reste encore relativement vague. Plusieurs théories apparaissent dans la littérature à ce sujet :

McKenzie et al. [McK93] ont constaté qu'une liaison C-C  $\text{sp}^2$  (graphite) occupait un volume plus important qu'une liaison C-C  $\text{sp}^3$  (diamant).

Ceci a conduit à la création du diagramme de phase de Berman et Simon présenté sur la Figure 1.6 dans lequel on remarque que la forme diamant n'est stable que pour de fortes valeurs de contraintes compressives.

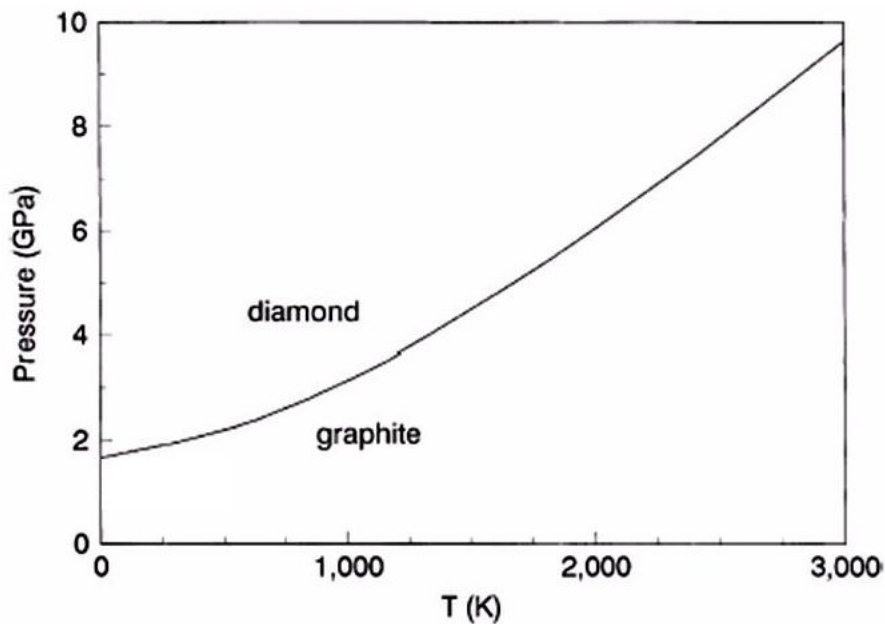
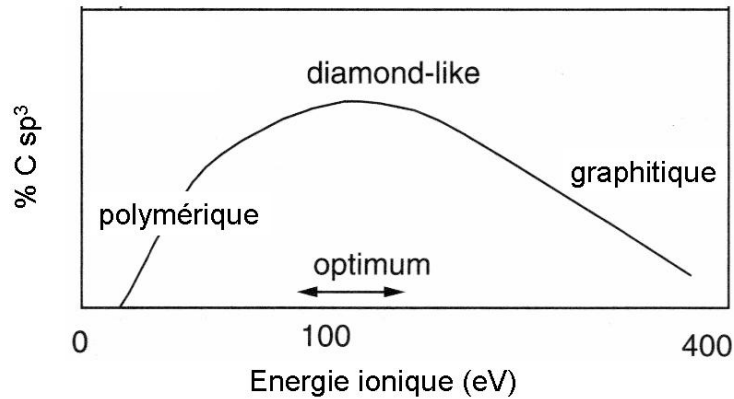


Figure 1.6 : Diagramme de phase de Berman et Simon [McK93]

Ainsi, McKenzie [McK93] et Davis [Dav92] supposent que la présence de carbone  $sp^3$  est liée à la création, sous l'effet du flux ionique, de contraintes compressives dans la couche ; et que ces dernières permettraient ainsi de faire passer les atomes de carbone au dessus de la ligne Berman-Simon dans le diagramme précédent (cf. Figure 1.6), stabilisant alors la phase diamant.

Robertson [Rob02] suppose lui, que l'augmentation de la densité des couches, liée à la subplantation ionique, entraîne une transformation des liaisons sous une forme  $sp^3$ . Selon lui, seule une croissance dans un volume réduit est nécessaire à la formation de liaisons  $sp^3$ .

Cependant, dans tous les cas, la transformation de ces liaisons  $sp^3$  en liaisons  $sp^2$  apparaît pour de plus fortes énergies ioniques. La Figure 1.7 permet d'ailleurs de mettre en évidence cet optimum d'énergie ionique dans le cas de revêtements a-C:H.



**Figure 1.7 : Influence de l'énergie des ions sur la structure des films  $a-C:H$  [Rob08].**

L'évaluation de ce rapport  $sp^2/sp^3$  s'avère très délicate et s'effectue le plus souvent de manière qualitative. Différentes techniques peuvent être utilisées :

- la spectrométrie Raman (cf. ANNEXE 3) qui apporte essentiellement des informations sur la composante  $sp^2$  (cf. chapitre 2 III.2.3.b)),
- la spectrométrie infra-rouge (cf. ANNEXE 7) par étude des bandes d'étirement des liaisons C-H. Des erreurs ont toutefois pu être relevées en comparant les résultats avec plusieurs autres techniques [Che99],
- la spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS) (cf. ANNEXE 6) par déconvolution du pic du carbone, en faisant le rapport des aires des 2 pics obtenus [Hua04] [Che05],
- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du  $^{13}C$  (cf. ANNEXE 5) qui semble d'ailleurs aujourd'hui être la technique la plus fiable pour remonter de manière quantitative au rapport  $sp^2/sp^3$  (cf chapitre 2 III.2.3.d)).

Enfin, malgré l'influence très importante de cette énergie ionique, d'autres paramètres tels que la nature et la quantité des gaz précurseurs et diluants utilisés, ou encore la température de dépôt jouent également un rôle non négligeable sur la structure des dépôts obtenus. Ces effets seront plus particulièrement détaillés dans le chapitre 2 lors de l'étude paramétrique des couches  $a-C:H$  et  $a-SiC:H$ .

## II. Propriétés mécaniques et tribologiques

L'objectif de ce paragraphe est double :

- rappeler les notions théoriques fondamentales concernant ces propriétés mécaniques et tribologiques,

- dresser un bilan du comportement général des revêtements DLC pour chaque caractéristique et donner les gammes de propriétés correspondantes aux différents types de dépôts.

## **II.1. Dureté et module d'Young**

### **II.1.1. Rappels**

La connaissance de ces deux propriétés est fondamentale dans le cadre d'une application mécanique. En plus de l'évaluation de la résistance à la pénétration pour la dureté  $H$  et du comportement élastique pour le module d'Young  $E$ , la détermination des valeurs de ces deux propriétés permet également d'évaluer d'autres caractéristiques du matériau.

Ainsi, Leyland et Matthews rapprochent la valeur du rapport  $H/E$  à la résistance à l'usure du matériau **[Ley00]**. De même, d'autres auteurs relient également le rapport  $H^3/E^2$  à la résistance d'un matériau à la déformation plastique sous charge **[Cha99]**. Ce rapport paraît alors proportionnel à la charge nécessaire pour générer la déformation plastique. Un rapport  $H^3/E^2$  élevé signifie que le matériau possède à la fois une résistance à l'abrasion lors de contact ainsi qu'une capacité à retarder la déformation plastique en distribuant en volume la charge appliquée.

La seule technique permettant d'obtenir à la fois les valeurs de dureté et de module d'Young de couches minces est la nanoindentation. Cette méthode présente cependant un certain nombre de limitations (cf. ANNEXE 1) qui peut rendre difficile, dans certains cas, la détermination des valeurs exactes de ces propriétés mécaniques.

Des modèles numériques ont été établis pour tenter de pallier à ces problèmes **[Kin87]** **[Bha88]** **[Lem08]** mais il est tout de même nécessaire d'en tenir compte lors de la comparaison de valeurs de duretés et de modules d'Young données dans deux études différentes.

### **II.1.2. Cas des DLC**

Les gammes de dureté et de module d'Young rencontrées dans la littérature varient fortement d'une famille de DLC à l'autre.

Les valeurs caractéristiques sont données dans le Tableau 1.3 et se situent entre celles du graphite et du diamant (cf. Tableau 1.1).

	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H
Dureté (GPa)	12 à 18	28 à 65	7 à 30	28 à 60
Module d'Young (GPa)	160 à 190	210 à 650	60 à 210	175 à 290
$H^3/E^2$	0,07 à 0,16	0,5 à 0,65	0,1 à 0,6	0,7 à 2,5

**Tableau 1.3 : Récapitulatif des valeurs de dureté et de module d'Young pour différents types de DLC [Fon08].**

Dans une première approche, les valeurs de ces propriétés ont été définies comme dépendant essentiellement du rapport  $Csp^3/Csp^2$ ; les valeurs les plus élevées correspondant aux duretés et modules d'Young les plus importants. Il a cependant été prouvé, par l'intermédiaire des revêtements à base de fullerène en particulier, qu'une structure uniquement composée d'un réseau de  $Csp^2$  pouvait également conduire à une dureté élevée. De même, l'introduction d'hydrogène peut effectivement entraîner une augmentation de la composante  $Csp^3$ , détectée par exemple par XPS, sans pour autant augmenter la dureté du dépôt. Ceci s'explique par le fait que les liaisons  $sp^3$  créées sont de nature C-H et non C-C, cette distinction ne pouvant pas être faite par une analyse telle que l'XPS.

## II.2. Contraintes résiduelles

### II.2.1. Rappels théoriques

L'état de contrainte d'une couche mince exprimé sous le nom de contraintes résiduelles  $\sigma_{res}$ , correspond en fait, à la superposition de plusieurs contributions selon l'Équation 1.1 suivante :

$$\sigma_{res} = \sigma_{int} + \sigma_{th} + \sigma_e \quad \text{Équation 1.1}$$

Avec,

$\sigma_{int}$ , *contraintes intrinsèques ou internes*, générées pendant l'élaboration du dépôt par tout processus qui tend à modifier le volume de la couche mince, pendant sa croissance, une fois que celle-ci est ancrée sur le substrat. La bibliographie montre une évolution des mécanismes de génération de ces contraintes intrinsèques en fonction de l'énergie des particules arrivant sur la surface du substrat. Pour des énergies relativement faibles (de 0,1 à quelques eV), on assiste à l'apparition de contraintes de tension [Hof96] [Mac95]. Au contraire pour des énergies plus importantes (de 1 à quelques centaines d'eV), on constate,

le plus souvent, l'apparition de contraintes de compression [Win87] [Dav92]. Enfin, la température et la vitesse de dépôt s'avèrent également jouer un rôle important sur la formation de ces contraintes intrinsèques.

$\sigma_{th}$ , *contraintes thermiques*, provenant de la différence des coefficients de dilatation de la couche et du substrat. Ces contraintes sont calculées théoriquement à partir de la relation ci-dessous (Équation 1.2).

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad \text{Équation 1.2}$$

Avec,

$E_f$  et  $\nu_f$ , le module d'Young et le coefficient de poisson de la couche,

$T_1$  la température de dépôt,

$T_2$  la température ambiante,

$\alpha_s$  et  $\alpha_f$ , les coefficients de dilatation du substrat et de la couche respectivement.

La difficulté dans l'évaluation de ces contraintes thermiques provient le plus souvent de l'obtention de valeurs fiables du module d'Young ainsi que du coefficient de dilatation thermique de la couche mince.

$\sigma_e$ , *contraintes extrinsèques*, générées par l'interaction du composant avec son environnement d'utilisation (rôle des impuretés, influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau en particulier).

Expérimentalement, c'est la mesure de la déformation globale du système couche/substrat qui permet, à partir des relations de la mécanique des milieux continus et moyennant un certain nombre d'hypothèses, le calcul des contraintes résiduelles. Cette mesure de variation de courbure d'un substrat suite au dépôt d'une couche mince peut être réalisée par évaluation :

- du déplacement mécanique d'une pointe ou de la déviation d'un faisceau laser à la surface d'un échantillon (profilométrie mécanique ou optique),
- du changement de capacité par rapport à une électrode de référence,
- de l'intensité de la force (magnétique ou électromagnétique) à appliquer pour rétablir la position plane du substrat,
- par diffraction des rayons X, de la variation de distance inter réticulaire d'une famille de plans cristallins,
- du rayon de courbure par interférométrie (statique, dynamique ou holographique).

Cependant, apparaissent à ce niveau, deux notions à ne pas confondre, à savoir, les contraintes normales présentes dans le volume de la structure généralement obtenues par la formule de Stoney (cf. ANNEXE 4), et les contraintes interfaciales, à l'interface entre la couche et le substrat. Ces dernières, jouent un rôle important pour les couches minces puisque c'est souvent au niveau de l'interface substrat/dépôt que se produisent les mécanismes de décollement ou de propagation des fissures. La résolution des conditions d'équilibre sur une tranche de couche permet d'établir que ces contraintes interfaciales sont proportionnelles à la contrainte normale de volume ainsi qu'à l'épaisseur de la couche et qu'elles sont concentrées près des bords de l'échantillon [Lep95]. Cette localisation explique d'ailleurs pourquoi une couche commence généralement à se détacher de son substrat au niveau des bords de l'échantillon.

### II.2.2. Cas des DLC

Dans le cas des revêtements DLC, la principale technique utilisée pour la détermination des contraintes résiduelles consiste à mesurer la courbure d'un substrat par profilométrie mécanique ou optique puis de remonter aux valeurs de contraintes par l'intermédiaire de la formule de Stoney. Une autre méthode, utilisant la spectroscopie Raman dans le visible (cf. ANNEXE 3) est également parfois utilisée. Les valeurs des contraintes résiduelles sont alors déduites du déplacement d'un pic significatif par rapport à une position de référence [Nar05]. Cette méthode nécessite toutefois une excellente définition des spectres.

Les techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration de revêtements DLC entraînent la formation de contraintes résiduelles de compression dans tous les cas. Cependant, les valeurs rencontrées ainsi que les facteurs influençant ces contraintes diffèrent en fonction de la famille de DLC. De façon générale, les contraintes résiduelles des dépôts exempts d'hydrogène sont plus élevées que celles des dépôts a-C:H par exemple.

Toutefois, pour ces derniers dépôts, l'introduction d'une proportion importante d'hydrogène non lié par rapport à la quantité d'hydrogène totale peut entraîner une expansion volumique de la structure à l'origine d'une augmentation des valeurs de ces contraintes résiduelles. Concernant les dépôts exempts d'hydrogène, une augmentation des contraintes compressives est généralement observée avec une augmentation du taux de  $Csp^3$ . McKenzie [McK93] expliquent ce phénomène par le fait que les contraintes compressives sont nécessaires pour stabiliser les phases de plus fortes énergies (cf. I.2.3.) et que l'énergie interne d'une phase  $sp^3$  est supérieure à celle d'une phase  $sp^2$ . Ce modèle justifie également le lien existant entre les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) définies précédemment et ces contraintes résiduelles.

Ainsi, généralement les dépôts possédant les meilleures propriétés mécaniques présentent également les contraintes résiduelles les plus élevées. Des études ont toutefois permis de démontrer que ces contraintes étaient uniquement nécessaires lors des premiers instants de croissance des dépôts et qu'elles pouvaient ensuite être diminuées sans pour autant altérer les valeurs de dureté et de module d'Young [Liu89] [Zha05/2]. L'étude de Ferrari et al. [Fer03] montre d'ailleurs, en considérant un grand nombre de résultats expérimentaux, qu'aucune corrélation directe n'apparaît entre les valeurs des contraintes compressives et les pourcentages de  $Csp^3$  au sein d'un revêtement ta-C. Selon eux, la création de cette phase  $sp^3$  provient d'un mécanisme d'origine essentiellement plastique qui ne nécessite pas la présence de contraintes élevées.

Pour tenter de limiter ces contraintes résiduelles, différentes solutions ont été testées comme l'ajout d'éléments au sein des dépôts ou encore l'élaboration de systèmes multicouches. Ces deux points seront détaillés dans le paragraphe III suivant. La dernière méthode également testée consiste à réaliser des recuits à haute température après dépôt. Cependant, des études ont montré que les températures permettant de relaxer ces contraintes étaient de l'ordre de 600-700 °C [Fri97]. Or, au-delà de 350-400 °C, on assiste à une graphitisation des couches néfaste pour leurs propriétés mécaniques.

Dans tous les cas, les travaux visant à optimiser ces niveaux de contraintes résiduelles sont nombreux car des valeurs trop élevées sont souvent à l'origine, comme il a été vu précédemment, d'une limitation d'adhérence des dépôts [Pau08].

## II.3. Adhérence

### II.3.1. Rappels théoriques

La tenue mécanique d'un dépôt sur un substrat est la conséquence d'une compétition entre les réactivités aux interfaces, les contraintes résiduelles et le comportement élastoplastique des constituants.

Pour qu'un dépôt, d'épaisseur  $h$  et de module d'Young  $E$ , ne se décolle pas spontanément de son substrat il faut que l'énergie élastique par unité de volume, liée aux contraintes  $\sigma$  soit inférieure à l'énergie des surfaces libres qui seraient créées par la rupture  $\gamma$ .

Soit,

$$2\gamma > \frac{\sigma^2 h}{E} \quad \text{Équation 1.3}$$

D'où,



$$h < \frac{2\gamma E}{\sigma^2}$$

Équation 1.4

Ces équations mettent en évidence l'apparition d'une épaisseur limite, très contraignante pour des dépôts souvent utilisés comme revêtements protecteurs dont l'augmentation de l'épaisseur pourrait permettre l'augmentation des durées de vie des composants revêtus.

Ces problèmes d'adhérence varient bien entendu en fonction des propriétés de la couche elle-même, de son épaisseur, ainsi que de la nature et de la rugosité du substrat. Cependant, compte tenu des applications mécaniques visées pour les dépôts DLC, cette problématique est souvent au cœur de la plupart des études.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour évaluer l'adhérence d'un revêtement **[Dup03] [Pau08]**. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont :

- Le Scratch test : ce test est utilisé de manière très courante, mais son interprétation reste délicate car il met en œuvre une sollicitation mécanique complexe **[Ste99] [Ran01]**. Il convient ici de distinguer les différents types de tests :

→ les tests de rayure dits conventionnels, qui correspondent à une rayure simple à charge linéairement croissante. L'enregistrement de l'émission acoustique émise pendant le test couplé à l'imagerie des rayures permet de mettre en évidence l'apparition des modes d'endommagement du revêtement (cf. ANNEXE 10) ;

→ les tests de rayure à charges constantes étagées. Ces derniers permettent d'étudier la distribution statistique des défauts de structure souvent à l'origine des phénomènes de fissuration ;

→ les tests de rayure multipasses à charge constante. Dans ce dernier cas on arrive à une caractérisation reproductible et réaliste de l'adhérence revêtement/substrat en déterminant, sous charge constante, le nombre de cycles conduisant à une délamination interfaciale. Les rayures peuvent être effectuées en mode unidirectionnel ou bien en mode va-et-vient.

- Le test d'indentation Rockwell C : dans ce cas, l'analyse de la fissuration après indentation permet de dégager qualitativement des paramètres caractérisant la tenue mécanique des dépôts **[Hei95]**. Le test Mercedes, qui correspond à une indentation Rockwell C sous forte charge (150 Kg) permet ainsi de classer les dépôts en fonction de la sévérité de l'endommagement (fissuration radiale, micro-écaillage, écaillage/délamination macroscopique) observé à l'endroit de l'empreinte résiduelle. Cette méthode reste cependant, au mieux, une première approche d'élimination de mauvais revêtements.

### II.3.2. Cas des DLC

En dehors des solutions citées précédemment permettant de réduire les contraintes des DLC (II.2.2), les méthodes rencontrées pour améliorer l'adhérence de ces dépôts se situent à deux niveaux : soit lors de la préparation des surfaces, soit en ajoutant entre le substrat et le dépôt une sous couche d'accroche adaptée.

#### Préparation de surface :

Cette préparation est, bien entendu, déterminante pour l'adhérence d'un dépôt quelle que soit sa nature. Elle se décompose en plusieurs étapes :

- un dégraissage chimique. Il peut être effectué à partir de solvants ou de lessives. Il correspond à un simple nettoyage des surfaces sans attaque du métal ;
- un décapage. Cette opération consiste à éliminer les oxydes formés naturellement ou lors de formages à haute température. Il existe trois types de décapage : chimique, mécanique et électrolytique. Concernant le décapage mécanique, Yamauchi et al. [Yam06] ont montré qu'un grenailage à l'aide de SiC permettait de déposer un film adhérent de DLC sur un alliage magnésium sans aucune sous-couche intermédiaire ;
- un décapage ionique. Deux types d'action peuvent intervenir séparément ou simultanément : une action mécanique par érosion ionique du matériau en atmosphère de gaz rare tel que l'argon et/ou une action chimique par l'utilisation d'un plasma oxydant ou réducteur. Les paramètres de décapage tels que la durée ou la température peuvent avoir une influence très marquée sur l'adhérence d'un revêtement DLC [Mor03].

Enfin, une dernière préparation de surface, plus spécifique, rencontrée pour améliorer l'adhérence d'un DLC, correspond à une nitruration plasma du substrat avant dépôt [Pod01] [Mor02] [Joi07]. Cette étape, suivie ensuite d'un décapage ionique classique, permet de modifier l'état de surface du substrat en créant des saillies, à l'origine de l'augmentation de l'aire de contact entre le dépôt et le substrat, et donc de l'amélioration de l'adhérence du dépôt.

#### Incorporation d'une sous-couche intermédiaire :

L'incorporation d'une sous-couche semble en effet inévitable, dans la plupart des cas, pour assurer l'adhérence de ces dépôts. Cette sous-couche intermédiaire doit agir comme un tampon entre les propriétés du dépôt de carbone amorphe et du substrat. Son rôle est d'absorber l'effet des contraintes de compression permettant ainsi d'augmenter l'épaisseur de dépôt sans qu'il n'y ait de problème de décohésion interfaciale.

Différents matériaux apparaissent dans la littérature pour jouer ce rôle tels que le silicium [Mes06], le chrome [Che05], le tungstène, le tantale [And98] ou encore le titane. Des revêtements à gradient de composition ou multicouches composés de carbures ou de nitrures (TiC, SiC, TiN, CrN) ont également apporté des améliorations significatives pour l'adhérence de dépôts DLC [Cha01].

## II.4. Comportement tribologique

### II.4.1. Rappels théoriques

Lorsque deux corps appuient l'un sur l'autre avec une force  $F_N$  et se déplacent l'un par rapport à l'autre tout en restant en contact, intervient la notion de coefficient de frottement. Si l'on désigne par  $F_T$  la force tangentielle parallèle au plan tangent commun aux deux corps, le coefficient de frottement  $\mu$  est un nombre sans dimension défini par :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad \text{Équation 1.5}$$

Les manifestations gouvernant le frottement, dans le cas de revêtements, sont nombreuses et complexes, néanmoins trois phénomènes permettent d'apporter une compréhension globale des systèmes [Sin92]. Ces trois phénomènes correspondent aux trois contributions de la force tangentielle  $F_T$  (Figure 1.8) à savoir : l'abrasion, le cisaillement et l'adhésion.

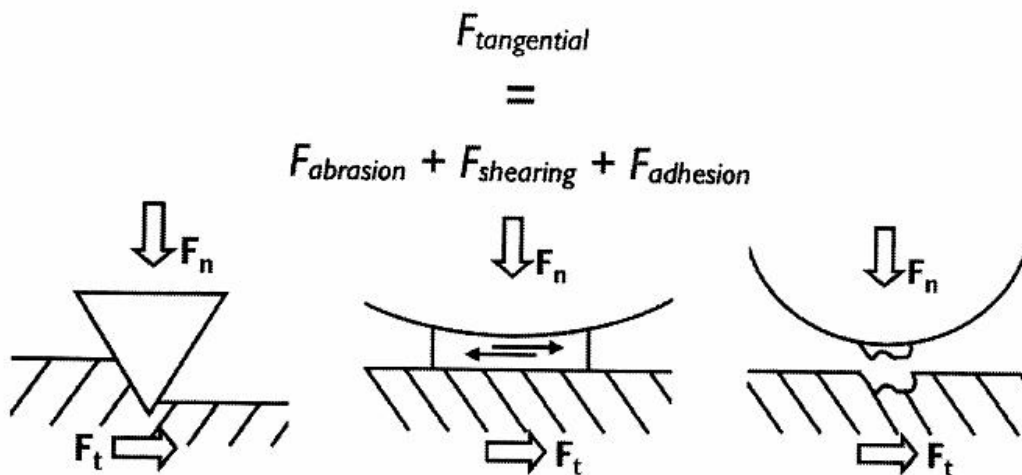


Figure 1.8 : Schéma représentant les trois principales contributions de la force tangentielle  $F_T$  lorsqu'une force  $F_N$  est appliquée [Fon08].

Une publication récente de Fontaine et al. [Fon08] détaille les rôles joués par chacune de ces contributions :

- l'abrasion intervient lorsque des débris d'usure sont présents dans le contact et que leur dureté est supérieure à au moins l'une des surfaces en contact. Les forces de frottement proviennent dans ce cas des déformations mécaniques des surfaces créées par ces débris ;

- le cisaillement est lié aux phénomènes d'écoulement de matière (couche de contamination, tribofilm, débris d'usure) confinée entre les deux surfaces. Ces effets sont à l'origine de dissipation d'énergie ;
- l'adhésion résulte d'interactions entre les surfaces. Les forces d'interaction ainsi créées peuvent alors être de différentes natures : électrostatique, de Van der Waals, de capillarité ou encore correspondre à des liaisons chimiques.

Ces trois contributions n'occupent pas toujours la même importance dans un système donné et la prépondérance de l'une ou l'autre dépend de la nature et des propriétés des surfaces (dureté, rugosité,...) mais également des paramètres de contact (charge, vitesse, température, environnement,...). Le coefficient de frottement n'est donc pas une propriété intrinsèque des matériaux. Il peut même être amené à évoluer fortement au cours du temps, pour une situation donnée, en fonction des diverses transformations des surfaces et de l'interface. Ces fluctuations peuvent d'ailleurs être à l'origine d'instabilités entraînant des imprécisions de mouvement ainsi que la création de vibrations ou de bruits.

Les conséquences directes du frottement sur les surfaces peuvent se manifester par :

- des évolutions dimensionnelles, géométriques des pièces, telles que l'accroissement des jeux dû à une perte de cote ou au contraire, le colmatage des interfaces par l'accumulation de débris,
- des phénomènes de dégradation des surfaces (rayures, fissures, cavités, excroissances..) dont les effets peuvent être diverses : perte d'étanchéité, altération des propriétés mécaniques des composants, ou encore détérioration de l'aspect...

#### II.4.2. Cas des DLC

Dans le cas des revêtements DLC, les trois contributions du frottement précédemment définies, n'ont pas la même importance relative [Fon08].

Compte tenu de leur dureté élevée, de leur forte résistance à la déformation ainsi que de leur faible rugosité, les phénomènes d'abrasion sont souvent négligeables.

Concernant la composante liée au cisaillement de matière présente dans le contact, les phénomènes sont plus complexes.

En effet, de nombreuses études font référence à la formation de couches de transfert appelées aussi tribofilm dans la zone de contact entre un DLC et différents types de surface [Mem86] [Hir90] [Kim91] [Mel95] [Erd96] [Ron96] [Liu97] [Gri97] [Don98/1]. Ce tribofilm peut donc subir un cisaillement lors du frottement et entraîner ainsi une dissipation d'énergie. Cependant, le comportement mécanique de ce tribofilm dépend des conditions de test et plus particulièrement des interactions pouvant être créées entre les surfaces.

Ces phénomènes d'adhésion semblent donc gouverner majoritairement le frottement de revêtements DLC.

Pour chaque type de DLC, les principaux paramètres présentant une influence importante sur ces phénomènes d'adhésion et donc sur le frottement sont :

- la nature de la surface mise en contact avec le DLC,
- la température à laquelle est réalisé l'essai,
- la présence ou non de vapeur d'eau,
- l'atmosphère de test (ultravide, air, présence d'azote,...),
- le type de sollicitation imposé au revêtement (glissement, roulement,...) et les conditions de test (pression, vitesse, présence de lubrifiant,...).

L'élaboration d'un bilan exhaustif des propriétés tribologiques des DLC s'avère être très difficile si l'on considère en plus que :

- chaque nature de DLC possède un comportement propre vis-à-vis des paramètres cités précédemment,
- les tests tribologiques ne sont pas standardisés. Ainsi, les propriétés annoncées pour un revêtement ne sont représentatives que de l'essai réalisé dans les conditions données. Les comparaisons de performances sont alors souvent délicates voire même impossibles d'une publication à une autre.

La publication réalisée par Ronkainen et Holmberg **[Ron08]** permet cependant de mettre en évidence et de résumer les principaux comportements tribologiques de revêtements DLC (hydrogénés ou non), sans lubrification, en fonction de leur environnement d'analyse.

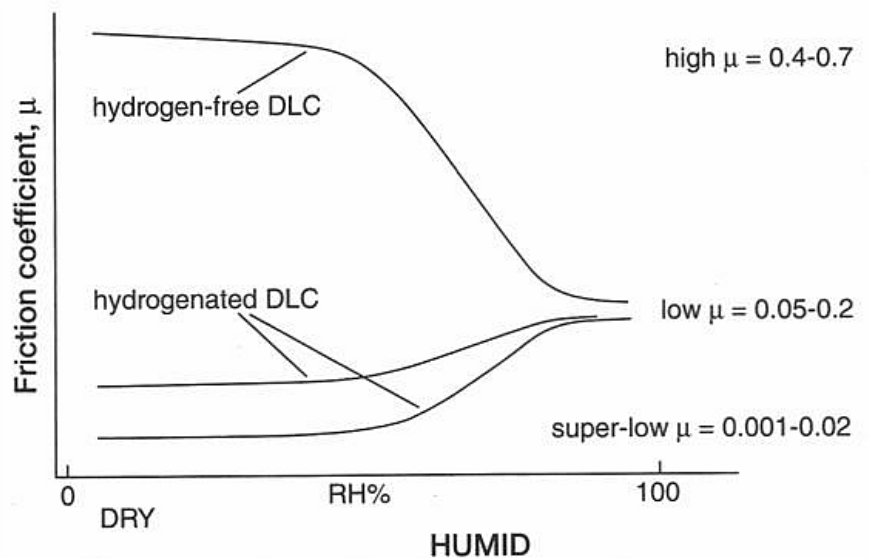
Ainsi, les résultats montrent que dans un milieu sec ou inerte, les DLC hydrogénés présentent un faible coefficient de frottement contrairement aux DLC exempts d'hydrogène pour lesquels on observe un coefficient de frottement plus élevé ainsi qu'une usure importante.

Sous vide poussé ou en présence d'hydrogène, le faible frottement observé pour les dépôts hydrogénés peut même conduire, dans le cas des dépôts les plus hydrogénés, à des phénomènes de supra-glissement. Les coefficients de frottement peuvent alors atteindre des valeurs inférieures à 0,01.

Ces performances sont attribuées à une combinaison de nombreux facteurs (chimie de surface, viscoplasticité des dépôts, interactions entre les surfaces en contact, environnement de test,...) **[Erd08]**. Le contrôle de ce phénomène reste pour le moment complexe et délicat mais les premières études consacrées au supra-glissement de revêtements DLC laissent toutefois présager des améliorations possibles de performance, efficacité et durabilité pour un grand nombre de systèmes mécaniques **[Don98/1]** **[Erd04]**.

Dans un environnement humide, les coefficients de frottement des deux types de DLC sont similaires (entre 0,05 et 0,2). La résistance à l'usure est souvent supérieure dans le cas des revêtements ta-C.

La Figure 1.9 résume ces différents comportements.



**Figure 1.9 : Effet de l'humidité sur le coefficient de frottement de revêtements DLC hydrogénés et non hydrogénés [Ron08].**

Enfin, concernant l'influence de la température, on remarque également que les comportements ne sont pas identiques pour ces deux familles de DLC.

En effet, pour des températures élevées (comprise entre 300°C et 600°C en fonction des propriétés du dépôt) les DLC hydrogénés subissent des phénomènes de désorption d'hydrogène à l'origine de la détérioration des propriétés de frottement et notamment d'une augmentation importante de l'usure [Erd05]. Les résultats concernant les DLC exempts d'hydrogène sont plus disparates mais ces dépôts semblent toutefois supporter des températures plus élevées que les DLC hydrogénés, avant la dégradation de leurs propriétés tribologiques.

Ainsi, le choix d'un revêtement DLC pour une application donnée doit être effectué en fonction de ces différents paramètres. Le nombre, ainsi que l'interdépendance de ces derniers, rend parfois la sélection difficile.

C'est d'ailleurs dans le but de faciliter ce travail que Sedlacek et al. ont entrepris de réaliser une base de données regroupant un grand nombre de comportements tribologiques pour les différents types de DLC [Sed08].

### III. Évolution des DLC

#### III.1. Dopage

Le dopage des couches de DLC a été envisagé pour plusieurs raisons :

- réduire les niveaux de contraintes internes des revêtements,
- optimiser les propriétés électrique, thermique, de biocompatibilité, d'adhérence, ou encore tribologique des dépôts dans certaines conditions.

Différents éléments dopants, apparaissent dans la littérature en fonction de l'effet recherché. Ils peuvent être classés en deux catégories : les éléments légers tels que le bore, l'azote, le silicium, l'oxygène, le fluor ou encore le phosphore et les métaux tels que le titane, le cuivre, le tungstène, le chrome et le tantale. Les techniques d'élaboration utilisées pour l'élaboration de ces DLC dopés sont relativement variées. On trouve parmi celles-ci : la PECVD, la co-évaporation, l'implantation ionique, les dépôts par faisceau ionique, l'ablation laser, la co-pulvérisation, la pulvérisation réactive ou encore des techniques hybrides combinant des procédés de PECVD et de pulvérisation cathodique.

Des articles reprenant l'ensemble des principaux résultats rencontrés dans la littérature sur ce dopage de revêtements DLC ont été publiés notamment par Donnet en 1998 **[Don98/2]** puis très récemment par Sánchez-López et al. **[San08]**

Le Tableau 1.4 ci-dessous permet de résumer ces principaux résultats rencontrés pour les éléments dopants les plus fréquemment utilisés à savoir le silicium, le fluor et l'azote pour les éléments légers et le titane, le chrome, le tungstène et le cuivre pour les métaux.

Élément dopant	Procédé de dépôt utilisé	Principales influences observées		Réf.
<b>Si</b>	<b>PECVD</b> avec silane ou tétraméthylsilane	→ Réduction des contraintes compressives, → Réduction des duretés et modules d'Young.	→ Diminution de l'influence de l'humidité sur les propriétés tribologiques, → Augmentation de la stabilité thermique.	[Zha00] [Pap02] [Kim05] [Tot05] [Ise06]
<b>F</b>	<b>PECVD</b> avec précurseurs fluorés	→ Réduction des contraintes compressives, → Diminution de la densité du réseau et de la dureté.	→ Obtention de surfaces hydrophobes, → Propriétés tribologiques comparables à celles d'un DLC non dopé (avec $F/(F+C) < 0,2$ ).	[Miy93] [Don97] [Hat99]
<b>N</b>	- <b>PVD</b> réactif avec $N_2$ , - <b>PECVD</b> avec $N_2$ ou précurseurs azotés	→ Diminution des vitesses de dépôt, → Réduction des contraintes compressives, → augmentation de la stabilité thermique, → amélioration des propriétés optiques, électriques et de biocompatibilité.	→ Propriétés tribologiques dépendent fortement de la technique de dépôt et de la teneur en N, → Réduction du frottement et de l'usure par rapport à un DLC non dopé (avec 10%at. de N).	[Adh06] [Yan06] [Fra94] [Khu96]
<b>Métal</b>	- <b>PVD</b> (Pulvérisation magnétron avec cibles métalliques et précurseurs hydrocarbonés, ou Arc) - <b>PLD</b>	→ Réduction des contraintes compressives, → Augmentation du rapport dureté/module d'Young, → Amélioration de l'adhérence (Cr, Ti, W), → Amélioration de la biocompatibilité et de la conductivité électrique (Ti).	→ Propriétés tribologiques dépendent fortement des conditions de test, → Meilleure résistance à l'usure dans certains cas pour Cu, Ti, Cr et W (avec teneur en métal <30-40%), → Amélioration des performances tribologiques avec certains lubrifiants (Ti, W).	[Gri96] [Sch00] [Wan00] [Yao04] [Gul05] [Kal06]

Tableau 1.4 : Influence du dopage par des éléments légers ou des métaux sur les propriétés des revêtements DLC.



L'ensemble de ces revêtements dopés, avec des éléments métalliques ou non, ont permis d'offrir des propriétés complémentaires aux revêtements DLC non dopés et d'élargir ainsi la gamme d'applications potentielles de ces revêtements.

### III.2. Empilements multicouches

De même que pour les couches dopées, les systèmes multicouches se sont présentés comme une solution intéressante permettant d'optimiser les caractéristiques de revêtements DLC monocouches.

De nombreux systèmes multicouches à base de DLC ont déjà fait l'objet d'études [Voe08]. Une proportion importante de ces revêtements fait intervenir une couche de DLC dopée avec un métal dont les caractéristiques ont été citées précédemment (cf. Tableau 1.4). Un exemple de ces systèmes correspond aux revêtements multicouches WC/C commercialisés sous le nom de Balinit C par la société Balzers. Ces dépôts ont montré une diminution importante du frottement par rapport à une DLC monocouche.

Concernant les multicouches élaborées exclusivement en PECVD, puisque c'est la technique de dépôt qui nous intéresse dans cette étude, les trois principaux systèmes apparaissant dans la littérature sont les suivants :

- Le premier concerne l'empilement alternatif d'une couche a-C:H « dure » et d'une couche a-C:H « molle ». Plusieurs études ont été menées sur ce sujet [Kno99] [Qi01] [Gup04] [Zha05/1]. Cette solution permet en effet de combiner les avantages des deux types de couches a-C:H, à savoir les duretés élevées et les faibles coefficients de frottement des couches dures avec les valeurs inférieures de contraintes internes des couches plus molles. Ces deux natures de couches a-C:H sont obtenues en variant le pourcentage d'argon dans le mélange et/ou en ajustant la tension de polarisation. De manière générale, les propriétés mécaniques des empilements sont comprises entre celles des deux couches utilisées, mais sont souvent supérieures à celles que donnerait la « loi des mélanges ». Des taux d'usure inférieurs à ceux des couches dures ont été obtenus dans certains cas. Enfin, l'influence de l'épaisseur des couches n'est pas bien définie et varie d'une publication à l'autre.
- Le deuxième système correspond aux multicouches a-C:H/a-SiC:H. Même si les premiers résultats publiés concernant ces revêtements datent d'une dizaine d'années, peu d'étude complète existe sur cet empilement. Les travaux publiés [Men96] [Ber01] font référence à des systèmes dans lesquels la couche a-SiC:H est réalisée en dopant une couche a-C:H au moyen de silane.

Les résultats indiquent que les propriétés de dureté et d'élasticité sont dans la plupart des cas de l'ordre de celle de la couche de a-C:H voire même parfois supérieure. Au niveau tribologique, les résultats sont difficilement comparables compte tenu des différentes techniques de caractérisation utilisées, mais les performances obtenues semblent toutefois inférieures à celles généralement rencontrées dans la littérature pour une monocouche a-C:H excepté en atmosphère humide. Ces empilements semblent également présenter des niveaux de contraintes compressives réduits permettant ainsi l'obtention de dépôts avec des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de microns alors que les couches de DLC sont en général limitées à 2 ou 3  $\mu\text{m}$ . Aucune valeur de contraintes résiduelles n'a cependant été trouvée dans la littérature pour ce type d'empilement.

Ce système fait l'objet d'un brevet déposé en 2006 par le CEA [Pli03].

- Enfin, le dernier dépôt est un empilement multicouches composé de couches a-C:H et de couches a-Si:O. Ces dépôts sont commercialisés par la société Bekaert sous le nom de Dylun (DLN). Ils ont été étudiés par Dekempeneer et al. [Dek01] et semblent présenter une meilleure stabilité en frottement que les multicouches à base de Si-DLC. Les duretés mesurées sur ces revêtements sont dans la gamme 12-17 GPa et les contraintes internes sont significativement réduites de l'ordre de 0,5 à 1 GPa. Une meilleure résistance à la température a également été constatée. Concernant les propriétés tribologiques, le comportement des DLN semble identique à celui d'un DLC dans l'air avec une humidité relative de 50 %.

#### IV. Conclusions

Les revêtements Diamond-Like Carbon, de par leur combinaison de propriétés exceptionnelles, occupent une place très importante dans le milieu scientifique et industriel.

Dresser un bilan exhaustif des caractéristiques et propriétés de ces matériaux est un challenge difficile à relever tant le nombre d'études publiées à leur sujet est grand.

Ce premier chapitre permet toutefois de résumer les aspects fondamentaux de leur structure, propriétés mécaniques et tribologiques.

Concernant leur élaboration, l'énergie ionique est apparue comme le facteur clé permettant de contrôler les deux propriétés déterminantes des DLC, à savoir, le pourcentage d'hydrogène incorporé ainsi que le ratio des  $\text{Csp}^3/\text{Csp}^2$ . Ces deux caractéristiques servent d'ailleurs de base à la classification des DLC et permettent de différencier les revêtements a-C, a-C:H, ta-C et ta-C:H.

Les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young, niveau de contraintes internes, adhérence) et tribologiques (coefficient de frottement et taux d'usure) de ces différentes

familles ont ainsi pu être mises en évidence. Une attention particulière a également été portée sur les difficultés de caractérisation de ces matériaux. Ces difficultés proviennent notamment de la sensibilité et de la complexité des techniques utilisées telles que la nanoindentation par exemple mais également du manque de standardisation des différents essais tribologiques existants.

Les principaux inconvénients des DLC, concernant notamment leurs fortes contraintes internes, ont ensuite été soulignés et la présentation des solutions existantes pour pallier à ces limitations telles que le dopage (par des éléments métalliques ou non) ou encore l'élaboration de systèmes multicouches fait l'objet du dernier paragraphe.

Ces évolutions en termes de structure et de composition des revêtements DLC ont déjà permis d'améliorer considérablement les performances d'un grand nombre de systèmes mécaniques et restent d'ailleurs toujours au cœur de nombreuses études.

Les résultats des travaux menés dans le cadre de cette étude, et qui sont exposés dans les chapitres suivants, s'inscrivent dans cette optique d'amélioration des performances de ces revêtements DLC. Les solutions envisagées permettent en effet, pour certaines, d'approfondir et d'optimiser quelques un des aspects abordés dans ce premier chapitre.

En particulier, le dopage des couches ainsi que l'élaboration de systèmes sous forme de multicouches seront exploités dans le troisième chapitre.

Enfin, un dernier point manque certainement à cette synthèse, il concerne le comportement tribologique de ces DLC en atmosphère lubrifiée. Ce sujet sera traité dans le dernier chapitre de ce rapport avec une synthèse des derniers résultats publiés sur ce thème ainsi qu'une présentation d'un procédé visant à optimiser ces propriétés de lubrification.

## Références bibliographiques du chapitre 1

- [Adh06]** S. ADHIKARI, S. ADHIKARY, A.M.M. OMER, M. RUSOP, H. UCHIDA, T. SOGA, M. UMENO, Optical and structural properties of amorphous carbon thin films deposited by microwave surface-wave plasma CVD, *Diamond and Related Materials* 15, (2006), 188-192.
- [Ais71]** S. AISENBERG, R. CHABOT, Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond like Carbon, *Journal of Applied Physics* 42, (1971), 2953.
- [And98]** M. ANDRIEUX, M. DUCARROIR, M. IGNAT, P. MAZOT, C. ANGELELIS, Modification de la tenue mécanique d'un dépôt type Si-C sur acier par incorporation d'une intercouche métallique, *Annales de Chimie Sciences des Matériaux* 23, (1998), 847-861.
- [Ber01]** E. BERTRAN, E. MARTINEZ, G. VIERA, J. FARJAS, P. ROURA, Mechanical properties of nanometric structures of Si/SiC, C/SiC and C/SiN produced by PECVD, *Diamond and Related Materials* 10, (2001), 1115-1120.
- [Bha88]** A.K. BHATTACHARYA, W.D. NIX, Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation tested of thin films on substrate, *International Journal of Solid Structure* 24, (1988), 1287.
- [Bhu08]** B. BHUSHAN, Nanotribology of Ultrathin and Hard Amorphous Carbon Films, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 510-570.
- [Bro08]** E. BROITMAN, J. NEIDHARDT, L. HULTMAN, Fullerene-like Carbon Nitride: A New Carbon-based Tribological Coating, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 620-653.
- [Cha99]** C. CHARITIDIS, S. LOGOTHETIDIS, P. DOUKA, Nanoindentation and nanoscratching studies of amorphous carbon films, *Diamond and related materials* 8, (1999), 558-562.
- [Cha01]** C.L. CHANG, D.Y. WANG, Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates, *Diamond and Related Materials* 10, (2001), 1528-1534.
- [Che99]** Y. CHENG, Y. WU, J. CHEN, D. XU, X. QIAO, C. XIE, Influence of deposition parameters on the internal stress in a-C:H films, *Surface and Coatings Technology* 111, (1999), 141-147.
- [Che05]** C.C. CHEN, F.C.N. HONG, Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel, *Applied Surface Science* 243, (2005), 296-303.
- [Dav92]** C.A. DAVIS, A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment, *Thin Solid Films* 226, (1992), 30-34.

- [Dek01]** E. DEKEMPENEER, K. VAN ACKER, K. VERCAMMEN, J. MENEVE, D. NEERINCK, S. EUFINGER, W. PAPPAERT, M. SERCU, J. SMEETS, Abrasion resistant low friction diamond-like multilayers, *Surface and Coatings Technology* 142-144, (2001), 669-673
- [Don97]** C. DONNET, J. FONTAINE, A. GRILL, V. PATEL, C. JAHNES, M. BELIN, Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films, *Surface and Coatings Technology* 94/95, (1997), 531-536.
- [Don98/1]** C. DONNET, T. LE MOGNE, L. PONSONNET, M. BELIN, A. GRILL, V. PATEL, C. JAHNES, The respective role of oxygen and water vapour on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings, *Tribology Letter* 4, (1998), 259-265.
- [Don98/2]** C. DONNET, Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review, *Surface and Coatings technology* 100-101, (1998), 180-186.
- [Don08]** C. DONNET, A. ERDEMIR, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008).
- [Dup03]** M. DUPEUX, mesure des énergies de rupture interfaciale : problématique et exemples de résultats d'essais de gonflement-décollement, *Mécanique et Industrie* 5, (2003), 441-450.
- [Erd96]** A. ERDEMIR, C. BINDAL, GR FENSKE, C. ZUIKER, P. WILBUR, Characterization of transfer layers forming on surfaces sliding against diamond-like carbon, *Surface and Coatings Technology* 86-87, (1996), 692-697.
- [Erd04]** A. ERDEMIR, Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures, *Tribology International* 37, (2004), 577-583.
- [Erd05]** A. ERDEMIR, C. DONNET, Tribology of diamond and diamond-like carbon films: an overview. In *Wear - Materials, Mechanisms and Practice*, G.W. Stachowiak (ed), Wiley, London (2005).
- [Erd06]** A. ERDEMIR, C. DONNET, Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, *Journal of Applied Physics* 39, (2006), 311-327.
- [Erd08]** A. ERDEMIR, J. FONTAINE, C. DONNET, An overview of Superlubricity in Diamond-like Carbon Films, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 237-262.
- [Fer03]** A.C. FERRARI, S.E. RODIL, J. ROBERTSON, W.I. MILNE, Is stress necessary to stabilise  $sp^3$  bonding in diamond-like carbon ? *Diamond and Related Materials* 12, (2002), 944-999.
- [Fon08]** J. FONTAINE, C. DONNET, A. ERDEMIR, Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 139-154.

- [Fra94]** D.F. FRANCESCHINI, C.A. ACHETE, F.L. FREIRE, W. BEYER, G. MARIOTTO, Structural modifications in a-C:H films doped and implanted with nitrogen, *Diamond and Related Materials* 3, (1994), 88-93.
- [Fri97]** T.A. FRIEDMANN, J.P. SULLIVAN, J.A. KNAPP, D.R. TALLANT, D.M. FOLLSTAEDT, D.L. MEDLIN, P.B. MIRKARIMI, Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond, *Applied Physics Letter*, (1997), 71-3820.
- [Fuß08]** H.G. FUß, M. FRANK, Industrial Production of DLC Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 457-468.
- [Gri96]** M. GRISCHKE, K. BEWILOGUA, K. TROJAN, H. DIMIGEN, Application-oriented modification processes for diamond-like-carbon-based coatings, *Surface and Coatings Technology* 74/75, (1996), 739-745.
- [Gri97]** A. GRILL, Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review, *Surface and Coatings Technology* 94-95, (1997), 507-513.
- [Gri03]** A. GRILL, Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview, *Diamond and Related Materials* 12, (2003), 166-170.
- [Gui07]** A. GUISE, S. BARRAT, E. BAUER-GROSSE, Quantitative study of epitaxial CVD diamond deposits: Correlations between nucleation parameters and experimental conditions, *Diamond and related materials* 16, (2007), 695-700.
- [Gul05]** W. GULBINSKI, S. KUKIELKA, Y. PAULEAU, F. THIERY, Phase composition and tribological properties of copper/carbon composite films, *Surface and Coatings Technology* 200, (2005), 2146-2151.
- [Gup04]** P. GUPTA, E.I. MELETIS, Tribological behaviour of plasma-enhanced CVD a-C:H films. Part II: multilayers, *Tribology International* 37, (2004), 1031-1038.
- [Hat99]** R. HATADA, K. BABA, Preparation of hydrophobic diamond like carbon films by plasma source ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods B148*, (1999), 655-658.
- [Hau04]** R. HAUERT, An overview on the tribological behaviour of diamond-like carbon in technical and medical applications, *Tribology International* 37, (2004), 991-1003.
- [Hea08]** C. HEAU, DLC Films in Mechanical and Manufacturing Industry, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 469-483.
- [Hei95]** W. HEINKE, A. LEYLAND, A. MATTHEWS, G. BERG, C. FRIEDRICH, E. BROSZEIT, Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films* 270, (1995), 431-438.

- [Hir90]** J.P. HIRVONEN, R. LAPPALAINEN, J. KOSKINEN, A. ANTILLA, T.R. JERVIS, M. TRKULA, Tribological characteristics of diamond-like films deposited with an arc-discharge method, *Journal of Materials Research* 5, (1990), 2524-2530.
- [Hof96]** R. W. HOFMANN, The mechanical properties of thin condensed films, *Physics of thin films*, edited par G. Hass and R.E. Thun, Academic Press, N.Y., Vol. 3, (1996), 211.
- [Hol76]** L. HOLLAND, S.M. OJHA, Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an r.f. target in a butane plasma, *Thin Solid Films* 38, (1976), 17-19.
- [Hua04]** L.Y. HUANG, J. LU , K.W. XU, Investigation of the relation between structure and mechanical properties of hydrogenated diamond-like carbon coatings prepared by PECVD, *Materials Science and Engineering A* 373, (2004), 45-53.
- [Ise06]** T. ISEKI, H. MORI, H. HASEGAWA, H. TACHIKAWA, K. NAKANISHI, Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon, *Diamond and Related Materials* 15, (2006), 1004-1010.
- [Jac93]** W. JACOB, W. MOLLER, On the structure of thin hydrocarbon films, *Applied Physics Letter* 63, (1993), 1771-1773.
- [Joi07]** M. JOINET, O. BORROD, L. THOMAS, C. PICARD, V. LUCAS, F. TEYSSANDIER, Effect of plasma treatments on the adhesion properties of PACVD a-SiC:H coatings on TA6V alloy, *Diamond and Related Materials* 16, (2007), 1254-1258.
- [Kal06]** M. KALIN, J. VIZINTIN, Differences in the tribological mechanisms when using non doped, metal doped (Ti, WC), and non-metal doped (Si) against steel under boundary lubrication, with and without oil additives, *Thin Solid Films* 515, (2006), 2734-2747.
- [Kan06]** M. KANO, DLC Coating Technology Applied to Sliding Parts of Automotive Engine, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 16, (2006), 201-210.
- [Khu96]** A. KHURSHUDOV, K. KATO, S. DAISUBE, Comparison of tribological properties of carbon and carbon nitride protective coatings over magnetic media, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14, (1996), 2935-2939.
- [Kim91]** D.S. KIM, T.E. FISHER, B. GALLOIS, The effects of oxygen and humidity on friction and wear of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 49, (1991), 537-542.
- [Kim05]** H. G. KIM, S.H. AHN, J.G. KIM, S.J. PARK, K.R. LEE, Effect of Si-incorporation on wear-corrosion properties of diamond-like carbon films, *Thin Solid Films* 482, (2005), 299-304.
- [Kin87]** R.B. KING, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *International Journal Solids Structure* 23, (1987), 1657-1664.
- [Kin81]** F.K. KING, *IEEE Trans. Magn.* 17, (1981), 1376.

- [Kno99]** L. KNOBLAUCH-MEYER, R. HAUERT, Tribological properties of a-C:H multilayer structures, *Thin Solid Films* 338, (1999), 172-176.
- [Kol08]** G.J. VAN DER KOLK, Wear Resistance of Amorphous DLC and Metal Containing DLC in Industrial Applications, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 484-493.
- [Kro85]** H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL, R.E. SMALLEY, C60 Buckminsterfullerene, *Nature* 318, (1985), 162-163.
- [Lem08]** P. LEMOINE, J.P. QUINN, P.D. MAGUIRE, J.A. McLAUGHLIN, Mechanical Characterisation and Properties of DLC Films, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 83-101.
- [Lep95]** H. LEPLAN, Les contraintes dans les couches minces optiques, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, (1995).
- [Ley00]** A. LEYLAND, A. MATTHEWS, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246, (2000), 1-11.
- [Liu89]** A.Y. LIU, M.L. COHEN, Prediction of new low compressibility solids, *Science* 245, (1989), 841-842.
- [Liu97]** Y. LIU, E.I. MELETIS, Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear, *Journal of Materials Science* 32, (1997), 3491-3495.
- [Mac95]** E.S. MACHLIN, The relationships between thin film processing and structure, *Materials Science in Microelectronics*, (1995), Giro Press, N.Y.
- [Mau05]** P. MAURIN-PERRIER, C. HEAU, R. RIAND, B. ENGELRIC, Nouvelles voies tribologiques pour l'industrie mécanique, *Traitement Thermique* 364, (2005), 41-44.
- [Mck93]** D.R. MCKENZIE, Generation and applications of compressive stress induced by low energy ion beam bombardment, *Journal of vacuum Science and Technology B* 11, (1993), 1928-1935.
- [Mel95]** E.I. MELETIS, A. ERDEMIR, G.R. FENSKE, Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatment, *Surface and Coatings Technology* 73, (1995), 39-45.
- [Mem86]** R. MEMMING, H.J. TOLLE, P.E. WIERENGA, Properties of polymeric layers of hydrogenated amorphous carbon produced by a plasma-activated chemical vapour deposition process, II: Tribological and mechanical properties, *Thin Solid Films* 143, (1986), 31-41.
- [Men96]** J. MENEVE, E. DEKEMPENEER, W. WEGENER, J. SMEETS, Low friction and wear resistant a-C:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>H multilayer coatings, *Surface and Coatings Technology* 86-87, (1996), 617-621.



- [Mes06]** S. MESKINIS, M. ANDRULEVICIUS, S. TAMULEVICIUS, V. KOPUSTINSKAS, K. SLAPIKAS, J. JANKAUSKAS, B. CIZIUTE, XPS study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces, *Vacuum* 80, (2006), 1007-1011.
- [Miy93]** S. MIYAKE, Microtribology evaluation of carbonaceous films by FTIR and SPM. In: *Surface diagnostics in tribology, Series in modern tribology, Vol 1*, K. Miyoshi, Y.W. Chung (eds), World Scientific (1993), Singapore, 183-204.
- [Mor02]** H. MORI, H. TACHIKAWA, Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties, *Surface and Coatings Technology* 149, (2002), 225-230.
- [Mor03]** M.M. MORSHED, D.C. CAMERON, B.P. McNAMARA, M.S.J. HASHMI, Pre-treatment of substrates for improves adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable metals deposited by saddle field neutral beam source, *Surface and Coatings Technology* 174-175, (2003), 579-583.
- [Nar05]** R.J. NARAYAN, Laser processing of diamond-like carbon-metal composites, *Applied Surface Science* 245, (2005), 420-430.
- [Pap02]** P. PAPAKONSTANTINOOU, J.F. ZHAO, P. LEMOINE, E.T. McADAMS, J.A. McLAUGHLIN, The effects of Si incorporation on the electromechanical and nanomechanical properties of DLC thin films, *Diamond and Related Materials* 11, (2002), 1074-1080.
- [Pau08]** Y. PAULEAU, Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 102-136.
- [Pli03]** Commissariat Energie atomique, Coating for a mechanical part, comprising at least one hydrogenated amorphous carbon, and method of depositing one such coating, M. PLISSONIER, F. GAILLARD, S. THOLLON, France, Brevet n° 0007221, 2003-06-16.
- [Pod01]** B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings, *Diamond and Related Materials* 10, (2001), 2232-2237.
- [Qi01]** J. QI, K.H. LAI, C.S. LEE, I. BELLO, S.T. LEE, J.B. LUO, S.Z. WEN, Mechanical properties of a-C:H multilayer films, *Diamond and Related Materials* 10, (2001), 1833-1838.
- [Ran01]** N.X. RANDALL, G. FAVARO, C.H. FRANKEL, The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method, *Surface and Coatings Technology* 137, (2001), 146-151.
- [Rob02]** J. ROBERTSON, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37, (2002), 129-281.
- [Rob08]** J. ROBERTSON, Classification of Diamond-like Carbons, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 13-24.

- [Ron96]** H. RONKAINEN, J. LIKONEN, J. KOSKINEN, S. VARJUS, Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings, *Surface and Coatings Technology* 79, (1996), 87-94.
- [Ron08]** H. RONKAINEN, K. HOLMBERG, Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 155-200.
- [San08]** J.C. SANCHEZ-LOPEZ, A. FERNANDEZ, Doping and Alloying Effects on DLC Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 311-338..
- [Sch00]** A. SCHROEDER, G. FRAN CZ, A. BRUININK, R. HAUERT, J. MAYER, E. WINTERMANTEL, Titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti): Surface analysis and evaluation of cellular reactions using bone marrow cell cultures in vitro, *Biomaterials* 21, (2000), 449-456.
- [Sch53]** H. SCHMELLENMEIER, *Experimentelle Technik der Physik* 1, (1953), 49.
- [Sed08]** M. SEDLACEK, B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, Tribological properties of DLC coatings and comparison with tests results: Development of a database, *Materials Characterization* 59, (2008), 151-161.
- [Sin92]** I.L. SINGER, Solid lubrication processes, in: *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, I.L. Singer and H. M. Pollock (eds), NATO ASI Series E Vol. 220, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, (1992).
- [Ste99]** J. Von STEBUT, F. LAPOSTOLLE, M. BUSCA, H. VALLEN, Acoustic emission monitoring of single cracking events and associated damage mechanism analysis in indentation and scratch testing, *Surface and Coatings Technology* 116-119, (1999), 160-171.
- [Tin05]** S.S. TINCHEV, P.I. NIKOLOVA, J.T. DYULGERSKA, G. DANEV, Tz. BABEVA, a-C:H absorber layer for solar cells matched to solar spectrum, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2005), 421-426.
- [Tot05]** A. TOTH, M. MOHAI, T. UJVARI, I. BERTOTI, Surface and nanomechanical properties of SiC:H films prepared by RF plasma beam CVD, *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 954-958.
- [Voe08]** A.A. VOEVODIN, Hard DLC Growth and Inclusion in Nanostructured Wear-protective Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 263-281.
- [Wan00]** D.Y. WANG, K.W. WENG, Ch.L. CHANG, X.J GUO, Tribological performance of metal doped diamond like carbon films deposited by cathodic arc evaporation, *Diamond and Related Materials* 9, (2000), 831-837.
- [Win87]** H. WINDISCHMANN, An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering, *Journal of Applied Physics* 62, (1987), 1800-1807.

- [Yam06]** N. YAMAUCHI, K. DEMIZU, N. UEDA, T. SONE, M. TSUJIKAWA, Y. HIROSE, Effect of peening as pretreatment for DLC coatings on magnesium alloy, *Thin Solid Films* 506-507, (2006), 378-383.
- [Yan06]** P. YANG, N. HUANG, Y.X. LENG, Z.Q. YAO, H.F. ZHOU, M. MAITZ, Y. LENG, P.K. CHU, Wettability and biocompatibility of nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon films: Effect of nitrogen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242, (2006), 22-25.
- [Yao04]** N. YAO, A.G. EVANS, C.V. COOPER, Wear mechanism operating in W-DLC coatings in contact with machined steel surfaces, *Surface and Coatings Technology* 179, (2004), 306-313.
- [Zha00]** J.F. ZHAO, P. LEMOINE, Z.H. LIU, J.P. QUINN, J.A. McLAUGHLIN, The effects of Si incorporation on the microstructure and nanomechanical properties of DLC thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12, (2000), 9201-9213.
- [Zha05/1]** ZHANG, A. TANAKA, B.S. KOGA, Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application, *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1361-1367.
- [Zha05/2]** Y.B. ZHANG, S.P. LAU, D. SHEEJA, B.K. TAY, Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed biasing , *Surface and Coating Technology* 195, (2005), 338-343.



# CHAPITRE 2

## ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DE REVÊTEMENTS a-C:H ET a-SiC:H ÉLABORÉS EN PECVD BASSE FRÉQUENCE

I.	INTRODUCTION.....	53
II.	TECHNIQUE D'ÉLABORATION.....	53
II.1.	<i>Généralités sur les plasmas</i> .....	53
II.1.1.	Définition.....	53
II.1.2.	Classification des plasmas.....	54
II.2.	<i>Caractéristiques des plasmas basses (BF) et radio fréquences (RF)</i> .....	56
II.2.1.	Définition des grandeurs électriques.....	56
a)	Le potentiel plasma $V_p$ :.....	56
b)	Le potentiel flottant $V_f$ :.....	56
c)	Le potentiel d'autopolarisation $V_{dc}$ :.....	56
II.2.2.	Energies ioniques.....	58
II.3.	<i>Présentation du procédé d'élaboration utilisé dans cette étude</i> .....	61
II.3.1.	Réacteur.....	61
II.3.2.	Substrats.....	63
II.3.3.	Mode opératoire.....	63
III.	INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR LES PROPRIÉTÉS DES DÉPÔTS a-C:H64	
III.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	64
III.2.	<i>Caractérisations des dépôts a-C:H</i> .....	67
III.2.1.	Vitesses de croissance.....	67
III.2.2.	Dureté et module d'Young.....	70
III.2.3.	Composition et Microstructure.....	72
a)	Analyses ERDA.....	72
b)	Analyses par spectrométrie Raman.....	74
c)	Détermination des contraintes résiduelles.....	79
d)	Analyses RMN.....	81
III.2.4.	Propriétés tribologiques.....	83
a)	Influence de la tension de polarisation.....	84
b)	Influence de la nature de la bille.....	87
c)	Résumé.....	89
III.3.	<i>Bilan</i> .....	90
IV.	INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR LES PROPRIÉTÉS DES DÉPÔTS a-SiC:H	
91		
IV.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	91
IV.2.	<i>Caractérisations des dépôts a-SiC:H</i> .....	93
IV.2.1.	Vitesses de croissance.....	93
IV.2.2.	Dureté et module d'Young.....	95
IV.2.3.	Composition et microstructure.....	97
a)	Analyses par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS).....	97
b)	Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	99
c)	Détermination des contraintes résiduelles.....	102
IV.2.4.	Propriétés tribologiques.....	102
a)	Influence de la tension de polarisation.....	103
b)	Influence de la nature de la bille : Alumine, acier.....	104
c)	Résumé et comparaison avec les dépôts a-C:H.....	105
IV.3.	<i>Bilan</i> .....	106
V.	CONCLUSIONS.....	107
	BIBLIOGRAPHIE.....	109



## **2. CHAPITRE 2 : Étude paramétrique de revêtements a-C:H et a-SiC:H élaborés en PECVD Basse Fréquence**

### **I. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est l'étude de deux revêtements type « Diamond-Like Carbon » (a-C:H et a-SiC:H) élaborés par un procédé PECVD alimenté en basse fréquence (40 kHz).

Il se décompose en deux principales parties :

- la première est consacrée à la présentation de la méthode d'élaboration. Elle permet de rappeler les notions fondamentales concernant la classification des plasmas ainsi que les principales caractéristiques des alimentations basse fréquence et radiofréquence d'un procédé PECVD. Les propriétés du réacteur employé dans ce travail ainsi que les descriptifs des substrats utilisés et du mode opératoire suivi font également l'objet de cette partie ;

- la seconde partie présente les résultats des études paramétriques menées sur les revêtements a-C:H et a-SiC:H. Différents moyens de caractérisation ont été mis en œuvre afin d'établir les principales relations entre les paramètres de dépôts, les microstructures et les propriétés mécaniques et tribologiques de chacune de ces deux couches. Le but est ici de mettre en évidence d'une part les propriétés des couches obtenues par ce procédé PECVD basse fréquence et d'autre part les avantages et inconvénients relatifs à chacun de ces deux types de revêtements. Ces résultats serviront en effet de référence pour la suite de ce travail.

### **II. Technique d'élaboration**

#### **II.1. Généralités sur les plasmas**

##### **II.1.1. Définition**

Le plasma est un milieu ionisé conducteur contenant des espèces chargées (ions mono- et polyatomiques, électrons) et des particules neutres (molécules et radicaux libres à l'état fondamental ou dans un état excité). Les interactions entre particules chargées positivement et négativement conduisent à une neutralité du milieu à l'échelle macroscopique. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière, avec les états solide, liquide et gazeux.

Les plasmas se rencontrent dans la nature (étoiles, milieu interstellaire, flammes, ..) mais ils peuvent également être générés artificiellement par décharge électrique dans un gaz. Les propriétés du plasma dépendent du gaz utilisé (nature, débit, pression), des énergies des espèces (liées à leur concentration et à leur température) ainsi que des caractéristiques électromagnétiques de la décharge (tension, intensité, fréquence, champ magnétique). Parmi ces décharges on distingue essentiellement deux catégories :

- les plasmas thermiques tels que les arcs électriques à la pression atmosphérique. Ils sont traversés par des courants de forte intensité et contiennent des espèces lourdes (ions, atomes, molécules, radicaux) dont la température est proche de celle des électrons.
- les plasmas « froids » tels que les décharges entretenues (alternatives) à basse pression. La température du gaz est alors voisine de la température ambiante tandis que les électrons possèdent suffisamment d'énergie cinétique pour permettre la rupture des liaisons interatomiques ainsi que l'ionisation des atomes et/ou molécules au cours de collisions électron-molécule.

### II.1.2. Classification des plasmas

Pour les plasmas créés en laboratoire, une classification est faite suivant la valeur de la fréquence  $f$  de l'excitation électrique. On a d'une part la décharge continue (cas où  $f$  est nulle) et d'autre part les décharges alternatives.

Si un plasma est soumis à une brève perturbation électrique, une séparation momentanée des charges apparaît, créant en son sein des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre.

Ce phénomène provoque l'oscillation des espèces chargées et en particulier des électrons qui, étant plus légers, sont les premiers à répondre à la perturbation : dans un plasma les électrons et les ions oscillent respectivement à des fréquences caractéristiques appelées fréquences plasma électronique ( $f_{pe}$ ) et ionique ( $f_{pi}$ ). Ainsi, le fonctionnement des décharges en mode alternatif dépend de la valeur de la fréquence  $f$  de l'excitation électrique par rapport à ces deux valeurs de fréquences plasmas  $f_{pe}$  et  $f_{pi}$ .

La Figure 2.1 représente les différents types de décharge alternative en fonction des fréquences plasmas.



Figure 2.1: Types de décharges en fonction des fréquences plasmas.

La décharge basses fréquences (BF), correspond au cas où  $f < f_{pi} < f_{pe}$ . Ce qui délimite un domaine de fréquences variant de quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz. Dans ce type de décharge, les ions et les électrons suivent instantanément les variations du



champ électrique. L'entretien de la décharge se fait en grande partie grâce à l'émission des électrons secondaires de la cathode.

C'est le type de décharge qui est utilisé dans cette étude puisque le générateur fonctionne à 40 kHz.

La décharge radiofréquences (RF) ou hautes fréquences (HF) correspond au cas où  $f_{pi} < f < f_{pe}$ . Ceci définit un domaine allant d'environ 1 MHz à une centaine de MHz. La fréquence utilisée couramment dans l'industrie est de 13,56 MHz : elle est fixée par la réglementation internationale des télécommunications. A de telles fréquences, les ions ne peuvent pas suivre l'évolution du champ électrique appliqué contrairement aux électrons qui oscillent à la fréquence d'excitation de la décharge. Les ions ne sont sensibles qu'à la valeur moyenne temporelle du champ de la gaine. Mais il faut tenir compte du fait que  $f_{pi}$  est inversement proportionnelle à la masse de l'ion. Ainsi, les ions « légers » seront assez sensibles au champ RF alors que les ions « lourds » seront pratiquement gelés. L'utilisation de telles décharges nécessite l'emploi d'un adaptateur d'impédance entre le générateur et le plasma. Cet adaptateur permet de transmettre une puissance maximale à la décharge et de protéger le générateur en ramenant l'impédance vue par celui-ci à  $50 \Omega$ , correspondant à l'impédance de sortie d'un générateur RF. Ceci se fait par l'intermédiaire d'un circuit (adaptateur d'impédance ou boîte d'accord) représenté sur la Figure 2.2.

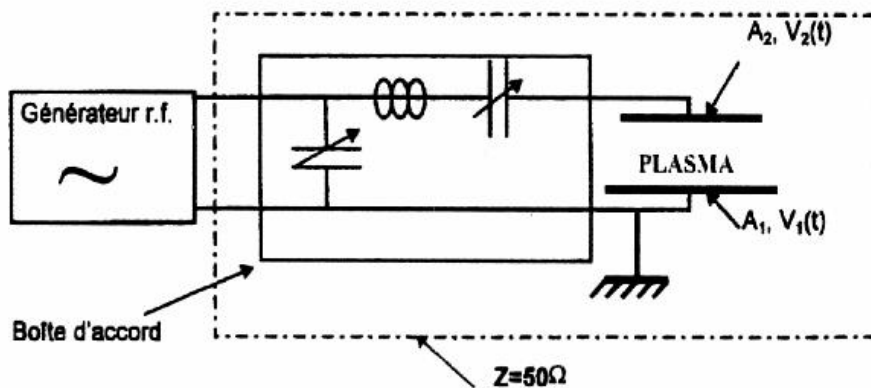


Figure 2.2 : Adaptateur d'impédance utilisé dans le cas d'un couplage capacitif à un générateur à 13,56 MHz.

Cet adaptateur d'impédance se caractérise par la présence de capacités qui empêchent la circulation des charges dans le circuit et il en résulte ainsi l'apparition sur l'électrode active d'une tension continue nommée tension d'autopolarisation ( $V_{dc}$ ). On parle alors de couplage capacitif en opposition au couplage direct qui est réalisé au travers d'un transformateur (sans capacité).

La valeur et le signe de cette tension d'autopolarisation dépendent du rapport des aires entre les deux électrodes. Ce phénomène sera décrit ultérieurement.

La décharge micro ondes (MW) correspond au cas où  $f_{pi} < f_{pe} < f$ . Les fréquences d'excitation vont de quelques centaines de MHz à quelques GHz. Le comportement d'une décharge micro ondes est équivalent à celui des décharges continues. Les ions sont soumis au champ moyen et ne répondent pratiquement pas aux variations instantanées du champ, alors que la réponse des électrons dépend de la valeur de la densité électronique. Il existe différents systèmes de production de plasmas micro ondes. Parmi ceux-ci, on trouve le système à résonance cyclotronique électronique (RCE) qui utilise un champ magnétique superposé au champ électrique de l'onde incidente. La densité des espèces actives est beaucoup plus élevée et permet d'obtenir des taux de dissociation et d'ionisation importants.

## II.2. Caractéristiques des plasmas basses (BF) et radio fréquences (RF)

L'objectif de ce paragraphe est double : redonner tout d'abord les définitions des différentes grandeurs électriques entrant en jeu dans un procédé de PECVD, puis rappeler les différences existantes entre un procédé alimenté en BF et en RF, notamment au niveau des énergies ioniques directement liées aux propriétés des matériaux élaborés.

### II.2.1. Définition des grandeurs électriques

#### a) Le potentiel plasma $V_p$ :

Au voisinage d'une surface, le plasma interagit avec celle-ci. Du fait de leur masse, la vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions. Ainsi, à l'instant initial, le flux d'électrons sur une paroi est beaucoup plus grand que celui des ions.

Le plasma acquiert alors une concentration de charges résiduelles positives due à l'excès d'ions positifs, c'est le potentiel plasma noté  $V_p$ . Il est donc positif par rapport aux parois et sert souvent de référence.

#### b) Le potentiel flottant $V_f$ :

Il correspond au potentiel auquel se fixe un corps isolé plongé dans un plasma. Son existence est due au fait que ce corps se charge d'abord négativement à cause de la plus grande mobilité des électrons. Le corps se stabilise à  $V_f$  lorsque l'équilibre entre les flux électroniques et ioniques est atteint.

#### c) Le potentiel d'autopolarisation $V_{dc}$ :

Comme il a été vu au paragraphe II.1.2, une tension d'autopolarisation apparaît sur l'électrode active avec l'introduction d'une capacité de blocage entre le générateur et la cathode.

Lors de la première demi-période positive d'un cycle, des électrons sont attirés à la cathode, provoquant une accumulation de charges négatives du fait de l'existence de la capacité de blocage. On obtient un phénomène identique mais de sens opposé pour les ions lors de la

demi-période négative suivante. Cependant, du fait de la différence de mobilités des ions et des électrons, cette variation de potentiel de l'électrode est plus importante lors de l'alternance positive. Ainsi, au bout de quelques périodes, un équilibre sera atteint entre les courants électronique et ionique et la tension au niveau de la cathode se stabilise à la valeur continue  $V_{dc}$ . La valeur de cette tension dépend en particulier du rapport des aires entre l'électrode portée à la masse (ou le réacteur) et l'électrode active. Elle est donnée par Turban [Tur87] comme suit :

$$V_{dc} = \left[ 1 - \left( \frac{A_a}{A_c} \right)^n \right] \cdot \overline{V_p} \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec,  $A_a$  : aire de l'anode ;  $A_c$  : aire de la cathode ;  $\overline{V_p}$  : potentiel plasma moyen ;  
 $n$  : exposant dépendant de la pression

Pour un signal appliqué du type  $V(t) = V_M \cdot \sin(\omega t)$ ,  $\overline{V_p}$  est donné par :

$$\overline{V_p} = \frac{(V_M + V_{dc})}{2} \quad \text{Équation 2.2}$$

La Figure 2.3 présente l'influence du rapport des aires de l'électrode active à celle de la masse sur les allures du potentiel plasma  $V_p(t)$  et du signal d'excitation  $V(t)$  pour un couplage direct et capacitif.

Cette figure met en évidence l'évolution de la tension  $V_{dc}$  (positive, négative ou nulle) suivant les valeurs des deux aires. Les gaines sont supposées ici purement résistives. Cet aspect sera explicité dans le paragraphe suivant.

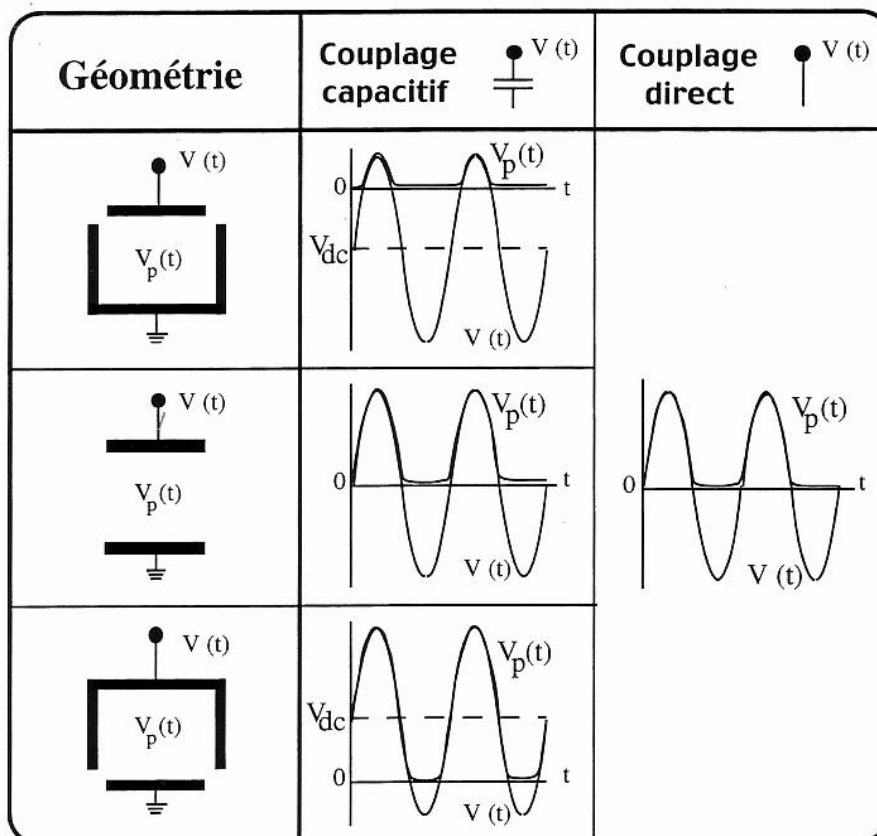


Figure 2.3 : Influence de la géométrie des électrodes sur l'allure des tensions  $V_{dc}$ ,  $V_p(t)$  dans le cas d'un couplage capacitif ou résistif (les gaines sont supposées purement résistives) [Koh85/2]

### II.2.2. Energies ioniques

L'énergie des ions est répartie suivant des fonctions de distribution, dont l'allure dépend essentiellement de la fréquence du champ électrique appliqué et de la pression.

Si la fréquence du champ est élevée, les ions mettront plusieurs cycles pour traverser la gaine. L'énergie de la quasi majorité des ions sera alors fixée par la valeur moyenne du potentiel plasma dans le cas de gaines non collisionnelles. La fonction de distribution des ions correspondra à une distribution monoénergétique. Inversement, si la fréquence du champ est moins élevée, le temps de transit des ions dans la gaine est plus court que la période du cycle et les énergies des ions reflètent les variations temporelles de  $V_p(t)$ . L'énergie maximale atteinte par quelques un de ces ions de charge  $q$  correspond à  $q \cdot (V_p)_{max}$ . Les Figures 2.4 et 2.5 illustrent ce phénomène dans le cas d'une décharge diode à 100 kHz et à 13,56 MHz pour un bombardement ionique de surfaces reliées à la masse [Köh85/2].

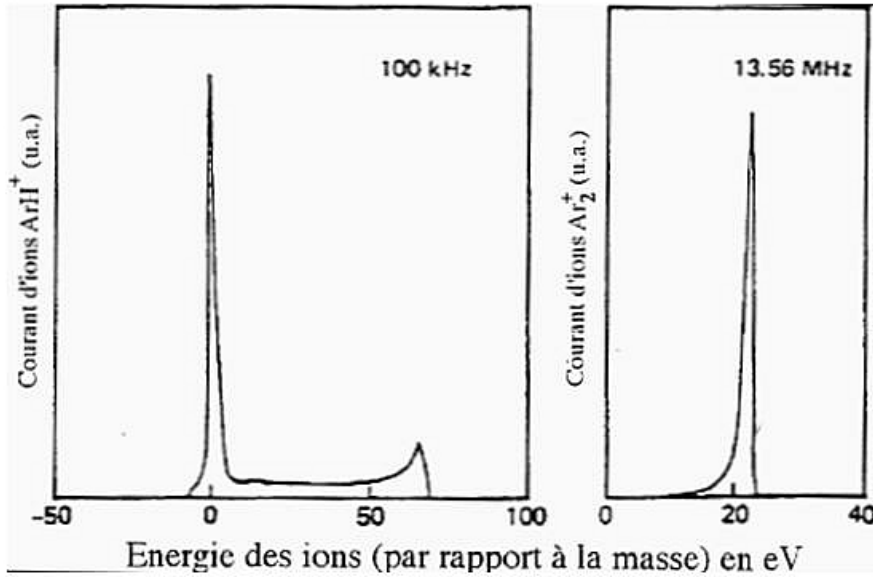


Figure 2.4 : Distribution en énergie d'ions arrivant sur l'électrode reliée à la masse d'un système diode coplanaire pour des fréquences d'excitation de 100 kHz et de 13,56 MHz [Köh85/2].

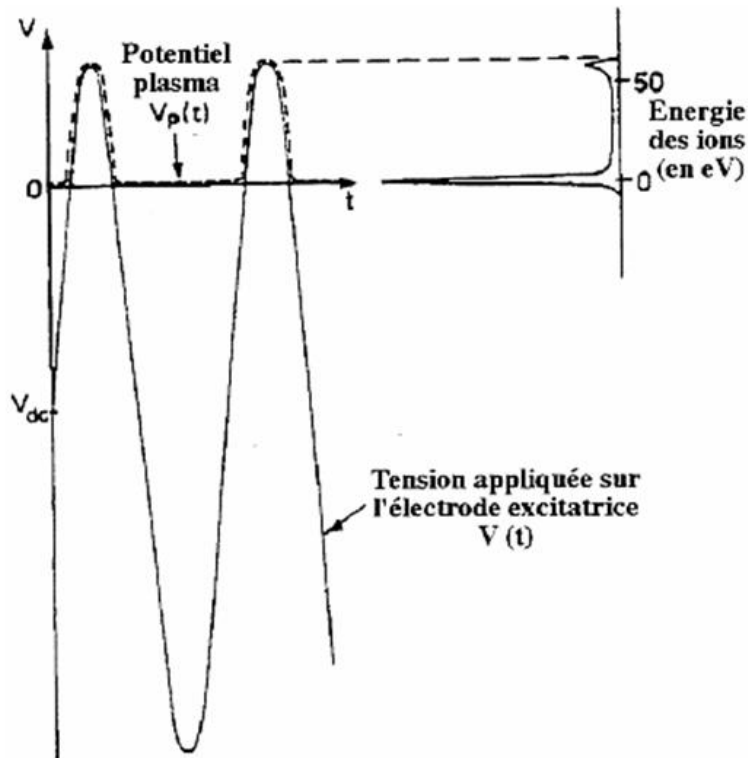


Figure 2.5 : Illustration de la relation entre la distribution d'énergie ionique à 100 kHz de la Figure 2.4 et la variation temporelle du potentiel plasma  $V_p(t)$  [Köh85/2].

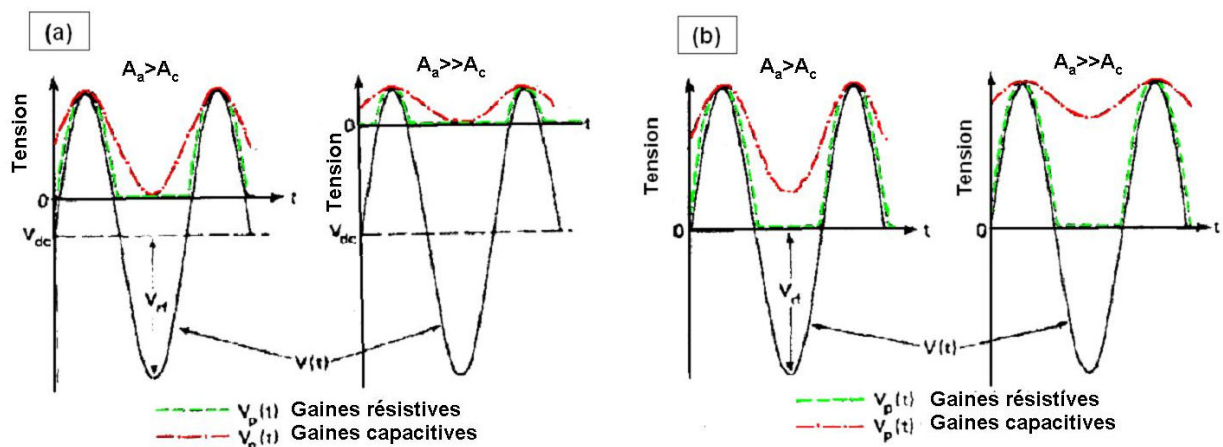
A fréquence d'excitation constante, l'augmentation de la pression de la décharge conduit à un accroissement du nombre de collisions ion/particule lors de la traversée de la gaine cathodique. Ces collisions multiples que peut subir un ion avant d'impacter la surface conduisent, lorsque l'épaisseur de la gaine devient grande ou de l'ordre du libre parcours moyen, à une perte importante de son énergie [Tur87].

En plus de l'effet du temps de transit des ions et de la pression de la décharge sur les énergies ioniques, la fréquence d'excitation du champ électrique influence également la nature des gaines et par conséquent le potentiel plasma. En effet, le comportement des gaines diffère en fonction de la fréquence : elles sont considérées comme capacitives à haute fréquence et résistives à basse fréquence [Köh85/1].

L'allure du potentiel plasma diffère donc d'un cas à l'autre. Dans le cas d'une gaine purement capacitive, l'allure de  $V_p(t)$  est sinusoïdale alors que dans le cas d'une gaine purement résistive,  $V_p(t)$  suit la demi-période positive du signal d'excitation  $V(t)$ .

Enfin, ces différences de comportement entre BF et RF sont encore compliquées lorsque l'on introduit la notion de couplage direct ou capacitif, qui détermine comme il a été vu au paragraphe 1.2.1., la présence d'une tension d'autopolarisation  $V_{dc}$ .

La Figure 2.6 permet de résumer l'influence des différents facteurs que l'on vient de mettre en évidence, à savoir : la nature du couplage ((a) capacitif et (b) direct), la géométrie des électrodes (différence d'aire entre la cathode et l'anode) et la valeur de la fréquence du champ électrique qui détermine la nature des gaines (capacitives à haute fréquence et résistive à basse fréquence), sur les évolutions du potentiel plasma  $V_p(t)$  [Köh85/2].



**Figure 2.6 : Allure de la variation du potentiel plasma  $V_p(t)$  dans le cas d'un couplage capacitif (a) et direct (b) pour différentes géométries d'électrode et différentes natures de gaine [Köh85/2].**

Dans tous ces cas, l'énergie maximale  $E_i^{\max}$  que peuvent atteindre les ions dans la gaine est donnée par :

$$E_i^{\max} = q \cdot (\overline{V_p} + |V_{dc}|) \quad \text{Équation 2.3}$$

Avec  $q$ , la charge de l'ion considéré.

Toutes ces différences entre les deux types d'alimentation (BF et RF) ont donc un impact important sur les valeurs de ces énergies ioniques.

Catherine et al. [Cat87] ont, en particulier, mis en évidence ces différences au cours d'élaboration de revêtements a-C:H, à partir d'un plasma constitué d'un mélange  $\text{CH}_4/\text{He}$ . Des mesures par sonde leur ont ainsi permis de montrer une augmentation des énergies

ioniques lors de l'utilisation de basses fréquences (<400 kHz) par rapport aux radiofréquences (13,56 MHz).

Ce paragraphe a permis de rappeler les définitions des paramètres fondamentaux des plasmas intervenant lors de l'élaboration de revêtements en PECVD.

De plus, l'ensemble de cette étude étant réalisée avec un procédé fonctionnant en régime de basses fréquences (40 kHz), il était nécessaire de redonner ici les différences existantes avec un régime RF, très couramment employé pour l'élaboration de revêtements DLC. Les études paramétriques menées sur les dépôts a-C:H et a-SiC:H (cf. paragraphes III. et IV.) permettront ainsi de comparer les propriétés des revêtements obtenus dans cette étude en BF avec les données trouvées dans la littérature correspondant à des dépôts réalisés en RF.

### **II.3. Présentation du procédé d'élaboration utilisé dans cette étude**

#### **II.3.1. Réacteur**

Tous les dépôts ont été élaborés dans un réacteur de PECVD fonctionnant en régime de basses fréquences à 40 kHz. Le plateau correspondant à l'électrode polarisée possède un diamètre de 250 mm (Figure 2.7 (a)). Les échantillons sont directement disposés sur ce plateau. Une douche, de diamètre 250 mm (Figure 2.7 (b)), assure l'entrée des gaz à l'intérieur de l'enceinte d'une manière homogène. La distance entre cette douche et le plateau est maintenue constante à 200 mm pendant toute cette étude.

Le groupe de pompage utilisé est constitué d'une pompe primaire, d'un roots et d'une pompe turbomoléculaire. Le vide limite atteint est de l'ordre de  $2 \text{ à } 4 \cdot 10^{-6}$  mbar. La pression dans l'enceinte est régulée à l'aide d'une vanne de laminage. La température du plateau est flottante et mesurée à l'aide d'un thermocouple. Pour la série de dépôts réalisée avec des températures de substrat plus élevées, un plateau supplémentaire muni de résistances chauffantes a été ajouté au dispositif.

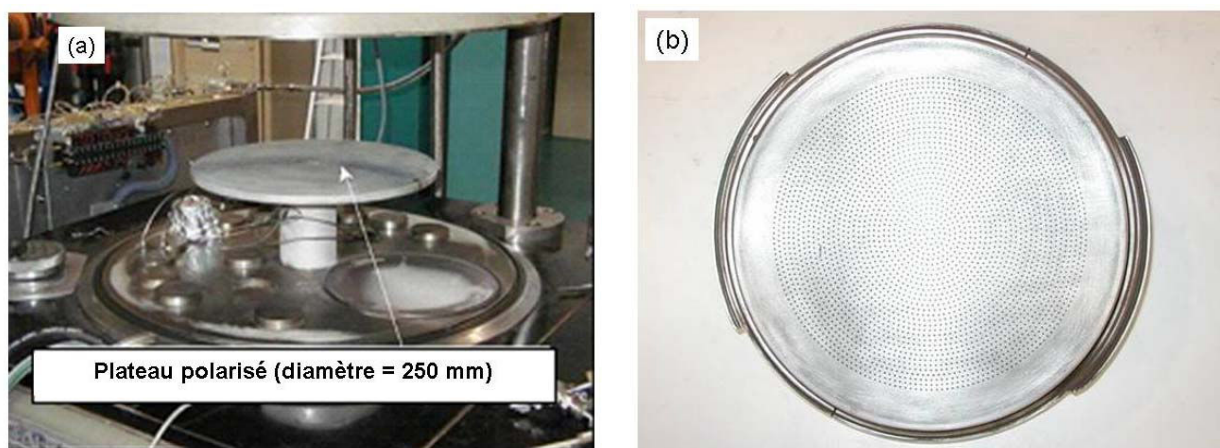


Figure 2.7 : Photographie du réacteur de dépôt : le plateau (a) et la douche (b).

L'alimentation électrique de la décharge est assurée par un générateur Advanced Energy (PE2500) possédant une boîte d'accord intégrée.

Un affichage en face avant de ce générateur permet de recueillir les valeurs efficaces des tensions  $V_{BF}(t)$  et des courants  $I_{BF}(t)$  fournies, ainsi que la puissance délivrée par le générateur. Ce générateur est régulé par l'intermédiaire de cette puissance.

Des mesures électriques du plasma ont été réalisées à l'aide d'une sonde haute tension Tektronix (P6015A) directement connectée au plateau polarisé et reliée à un oscilloscope. Ces mesures ont permis de visualiser le signal électrique sur le plateau pendant le procédé de dépôt. La Figure 2.8 représente deux exemples de signaux obtenus dans le cas d'un mélange gazeux cyclohexane/hydrogène pour deux puissances plasma différentes.

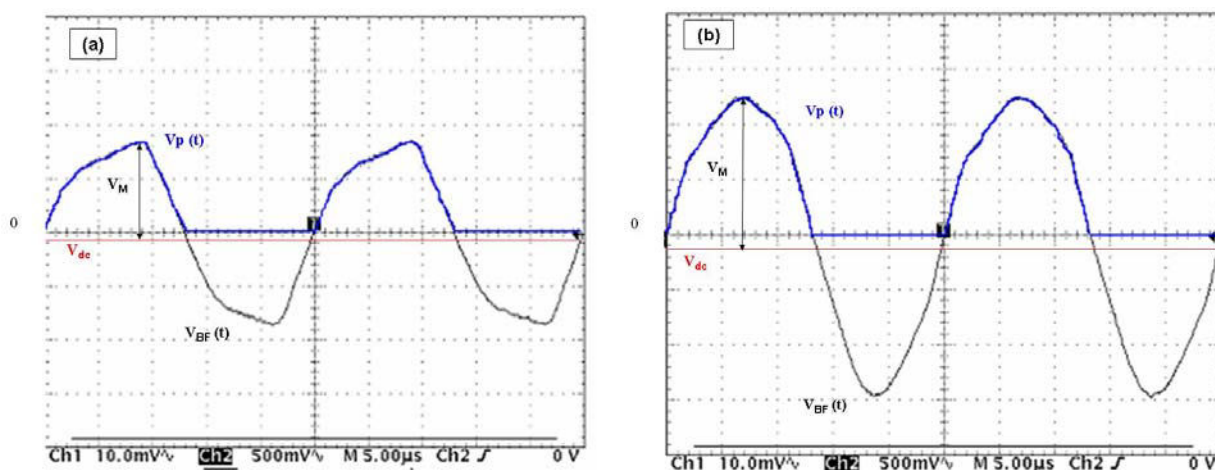


Figure 2.8 : Signaux électriques relevés sur l'oscilloscope pour un mélange gazeux cyclohexane/hydrogène ( $C_6H_{12}/H_2 = 4$ ) à 4 Pa pour des puissances de 100 W (a) et 400 W (b).

Ces signaux mettent en évidence les différentes grandeurs électriques définies au paragraphe II.2.1., à savoir la tension appliquée  $V_{BF}(t)$ , sa valeur moyenne  $V_M$ , la tension plasma  $V_p(t)$  et la tension d'autopolarisation  $V_{dc}$ .



Il apparaît ainsi que les configurations géométrique et électrique du réacteur utilisé dans cette étude conduisent à une tension d'autopolarisation relativement faible (même dans le cas d'une puissance élevée, comme illustré sur la Figure 2.8 (b)), et toujours bien inférieure au potentiel plasma moyen. Ce résultat a également été observé avec d'autres rapports  $C_6H_{12}/H_2$  et d'autres pressions de travail.

Le paramètre suivi dans cette étude n'est donc pas cette tension d'autopolarisation puisqu'elle n'est pas ici directement représentative de l'énergie ionique contrairement au cas d'une alimentation RF en couplage capacitif (cf. II.2.2.). Le paramètre suivi, correspond ici à la valeur de la tension  $V_M$  du signal  $V_{BF}(t)$ , qui représente la tension de polarisation totale appliquée au plateau. Cette tension qui sera dans la suite de ce rapport désignée par le terme « tension de polarisation » est définie par l'Équation 2.4, déduite de l'Équation 2.2 précédente.

$$V_M = 2\overline{V_p} - V_{dc} \quad \text{Équation 2.4}$$

Plus précisément, les valeurs de tension de polarisation données par la suite seront égales à  $V_M/\sqrt{2}$  (si l'on considère un signal sinusoïdale parfait) car la valeur donnée par le générateur est une valeur efficace du signal et non une valeur moyenne.

### II.3.2. Substrats

Différents types de substrat ont été utilisés dans cette étude :

- des plaquettes de silicium monocristallin pour les caractérisations structurales et physico-chimiques (XPS, RAMAN, ERDA),
- des disques en acier rapide (HS85WCoMoV65425) polimiroir de diamètre 45 mm et de dureté 62 HRC obtenue par traitement thermique, pour les caractérisations mécaniques et tribologiques (nanoindentation, tribomètre, scratch test),
- des éprouvettes en acier inoxydable AISI 304 (Fe/Cr18/Ni10) pour la détermination des contraintes résiduelles et les essais mécaniques de flexion/traction. Les dimensions et géométries de chacune de ces éprouvettes seront précisées par la suite,
- des échantillons de germanium de diamètre 25 mm pour les analyses infra-rouge (FTIR).

### II.3.3. Mode opératoire

Ce paragraphe décrit les étapes communes suivies lors de l'élaboration de l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail. Le protocole se déroule en quatre étapes :

1. nettoyage des substrats à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant environ 15 minutes puis rinçage à l'éthanol et séchage,
2. décapage ionique dans un plasma d'argon et d'hydrogène,

3. dépôt d'une sous-couche d'accroche type a-SiC:H d'environ 400 nm d'épaisseur réalisée à partir d'un précurseur liquide de tétraméthylsilane (TMS) et d'argon,
4. dépôt du revêtement étudié (a-C:H ou a-SiC:H) avec une épaisseur d'environ 2 µm. Les précurseurs utilisés (cyclohexane et tetramethylsilane) sont liquides.

Les paramètres utilisés pour les étapes 2 et 3 sont résumés dans le Tableau 2.1. Les durées de décapage ainsi que l'épaisseur de la sous-couche ont été optimisées à partir d'une étude préliminaire de l'adhérence de la sous-couche.

	Mélange gazeux	Proportion	Pression (Pa)	Densité de puissance* (W.cm <sup>-2</sup> )	Durée (min)
Décapage	Ar/H <sub>2</sub>	50/50	5	0,3	15
Sous-couche	TMS/Ar	80/20	10	0,1	8

**Tableau 2.1: Paramètres utilisés pour chaque échantillon lors des étapes de décapage et de dépôt de la sous-couche d'accroche.**

\* La densité de puissance correspond au rapport de la puissance délivrée par le générateur sur la surface du plateau polarisé.

La sous-couche d'accroche sert ici de couche intermédiaire entre le substrat et le dépôt. Les paramètres d'élaboration ont été sélectionnés de manière à réaliser une transition de propriétés mécaniques, améliorant ainsi l'adhérence des revêtements. La transition entre la sous-couche et le dépôt (réglage des débits gazeux, de la pression et de la puissance) est réalisée manuellement et de manière progressive.

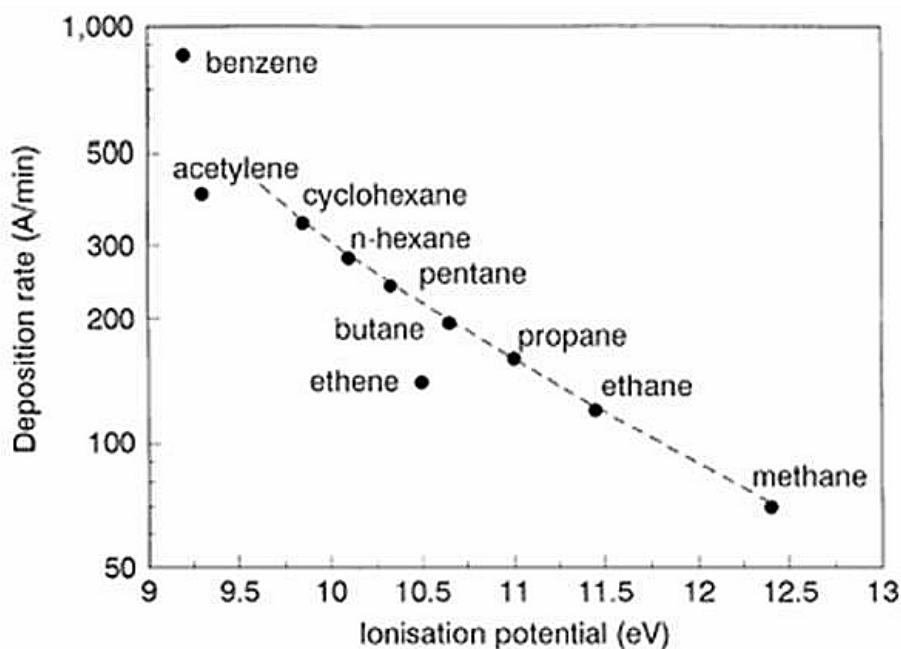
Les paragraphes III et IV suivants présentent l'influence des paramètres d'élaboration sur les compositions, microstructures et propriétés mécaniques des deux revêtements étudiés : a-C:H et a-SiC:H.

### III. Influence des paramètres du procédé sur les propriétés des dépôts a-C:H

#### III.1. Conditions expérimentales

Un mélange gazeux composé de cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) et d'hydrogène a été utilisé pour élaborer les couches a-C:H. Le choix du précurseur est très important pour ce type de dépôt car il conditionne en particulier la vitesse de croissance des couches, paramètre capital dans le cadre d'une application industrielle.

Le cyclohexane s'avère être avantageux par rapport à d'autres précurseurs, comme le montre le graphique de la Figure 2.9, représentant l'évolution des vitesses de dépôt en fonction du potentiel d'ionisation pour différentes natures de précurseurs.



**Figure 2.9 : Vitesse de dépôt en fonction du potentiel d'ionisation pour différents précurseurs gazeux [Rob02].**

La composition du mélange gazeux sera désignée dans la suite par le rapport des débits gazeux :  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$ .

Afin de sélectionner les paramètres d'élaboration utilisés dans cette étude, des courbes de fonctionnement ont tout d'abord été tracées. Les résultats de ces mesures, présentés sur les Figures 2.10 et 2.11, ont permis de mettre en évidence plusieurs aspects :

- une évolution des caractéristiques électriques du plasma en fonction du mélange gazeux : pour une puissance et une pression données, la diminution du rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$ , à débit total constant, entraîne une augmentation de la tension de polarisation. Le couple électrode active/plasma créé apparaît plus résistif. L'évolution de la tension de polarisation en fonction de la puissance injectée dépend d'ailleurs fortement de ce rapport comme le montre la Figure 2.11 ;
- une évolution des caractéristiques électriques du plasma en fonction de la pression de travail : pour une puissance et un ratio donnés, l'augmentation de la pression de travail entraîne une diminution de la tension de polarisation (cf. Figure 2.10). Autrement dit, lorsque la pression augmente, la puissance nécessaire pour obtenir une tension donnée augmente également. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de particules à taux d'ionisation constant [Tom99].

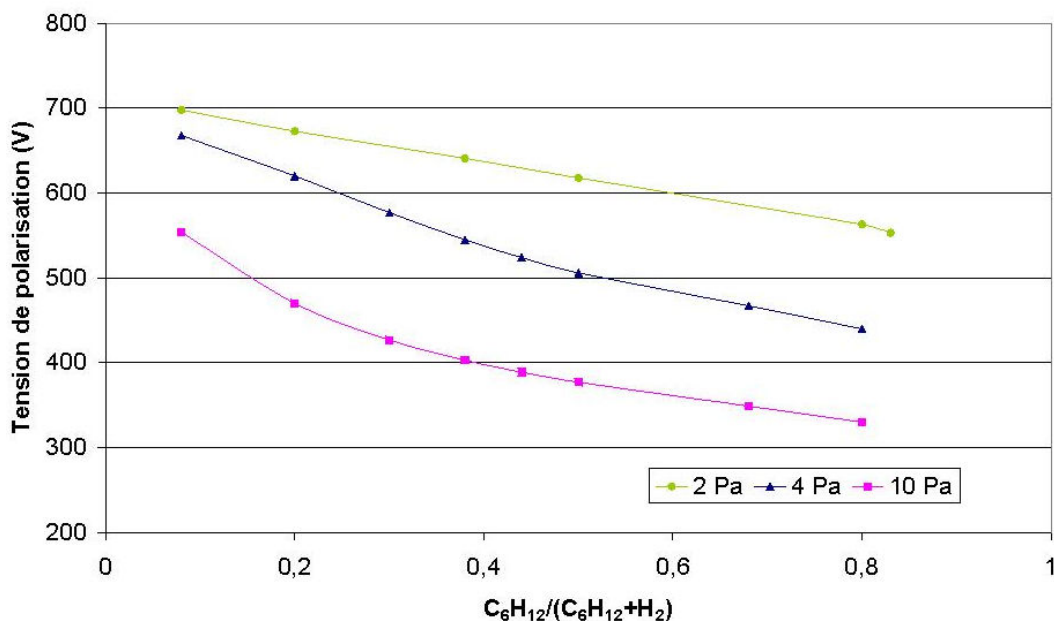


Figure 2.10 : Évolution de la tension de polarisation en fonction de la nature du mélange gazeux et de la pression pour une puissance de 100 W.

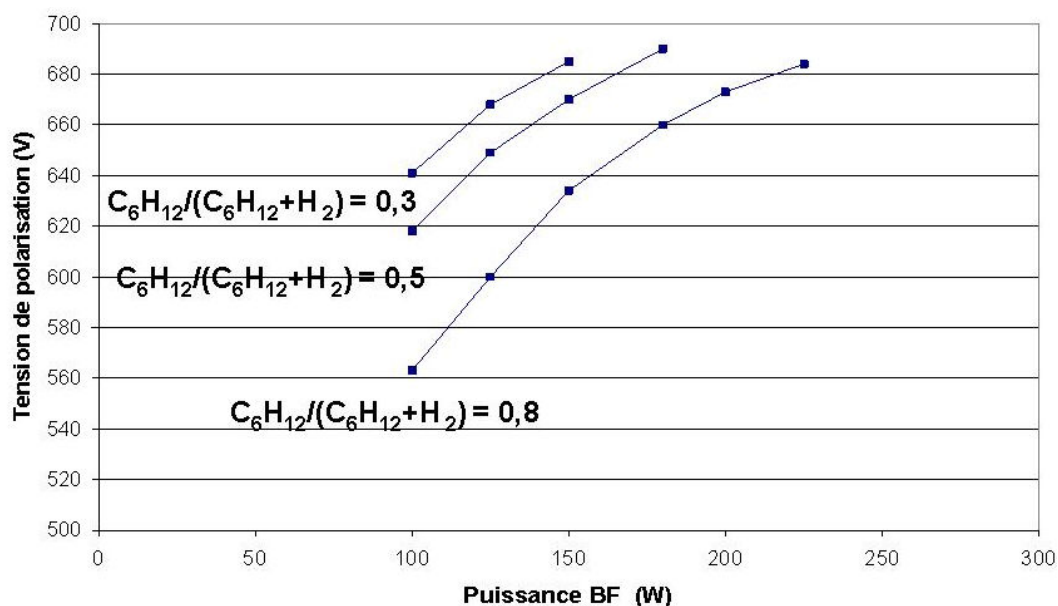


Figure 2.11 : Évolution de la tension de polarisation en fonction de la puissance injectée et du mélange gazeux pour une pression de 4 Pa.

Ces mesures ont permis de sélectionner les paramètres de dépôts utilisés pour cette étude (Tableau 2.2).

Ils ont été fixés de façon à balayer une grande partie du domaine de fonctionnement de l'équipement et de mettre ainsi en évidence :

- l'influence de la nature et de la quantité des espèces neutres de la phase gazeuse en jouant sur le pourcentage de précurseur  $C_6H_{12}$  contenu dans le flux gazeux et le temps de séjour des espèces (fixé par la pression de travail et le débit total de gaz) ;

- l'effet de l'énergie des ions générés dans le plasma en faisant varier la tension de polarisation pendant le dépôt ;
- l'influence de la température à la surface du substrat sur lequel croît le dépôt.

Pression de travail	Débit gaz total (sccm <sup>1</sup> )	Densité de puissance [Tension de polarisation]	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> +H <sub>2</sub> )	Température du substrat
4 à 13 Pa	250 et 125	0,10 à 0,36 W.cm <sup>-2</sup> [440 à 660 V]	0,2 à 0,8	150 et 300 °C

**Tableau 2.2 : Gammes de paramètres de dépôt utilisés pour l'étude paramétrique des dépôts a-C:H.**

La température de 300°C correspond à la température maximale obtenue sur le plateau avec le système d'assistance utilisé.

Les temps de passage  $\tau_p$  des espèces dans l'enceinte correspondant à un débit total de gaz de 250 sccm évoluent entre 0,8 s et 2,5 s lorsque la pression de travail augmente de 4 Pa à 13 Pa. Ces temps de passage ont été calculé à partir de l'expression simplifiée du temps de séjour, à savoir :

$$\tau_p = \frac{V}{Q} = \frac{V}{Q_0} \left( \frac{PT_0}{P_0T} \right) \quad \text{Équation 2.5}$$

Avec,

V, le volume réactionnel (m<sup>3</sup>)

Q<sub>0</sub>, le débit de gaz à l'entrée du réacteur (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

P<sub>0</sub>, la pression atmosphérique (1 bar)

T<sub>0</sub>, la température normale (273 K)

P, la pression dans le réacteur (bar)

T, la température de la décharge (K).

L'influence de ces paramètres d'élaboration sur la composition, la microstructure ainsi que sur les propriétés mécaniques des dépôts obtenus fait l'objet du paragraphe suivant.

## III.2. Caractérisations des dépôts a-C:H

### III.2.1. Vitesses de croissance

La Figure 2.12 présente les évolutions des vitesses de croissance de dépôts a-C:H en fonction de la tension de polarisation, de la pression de travail ainsi que de la composition du mélange gazeux.

<sup>1</sup> sccm = standard cubic centimeters per minute. (250 sccm = 15 NI/h)

Les autres paramètres sont maintenus fixes et sont précisés sur chaque graphique.

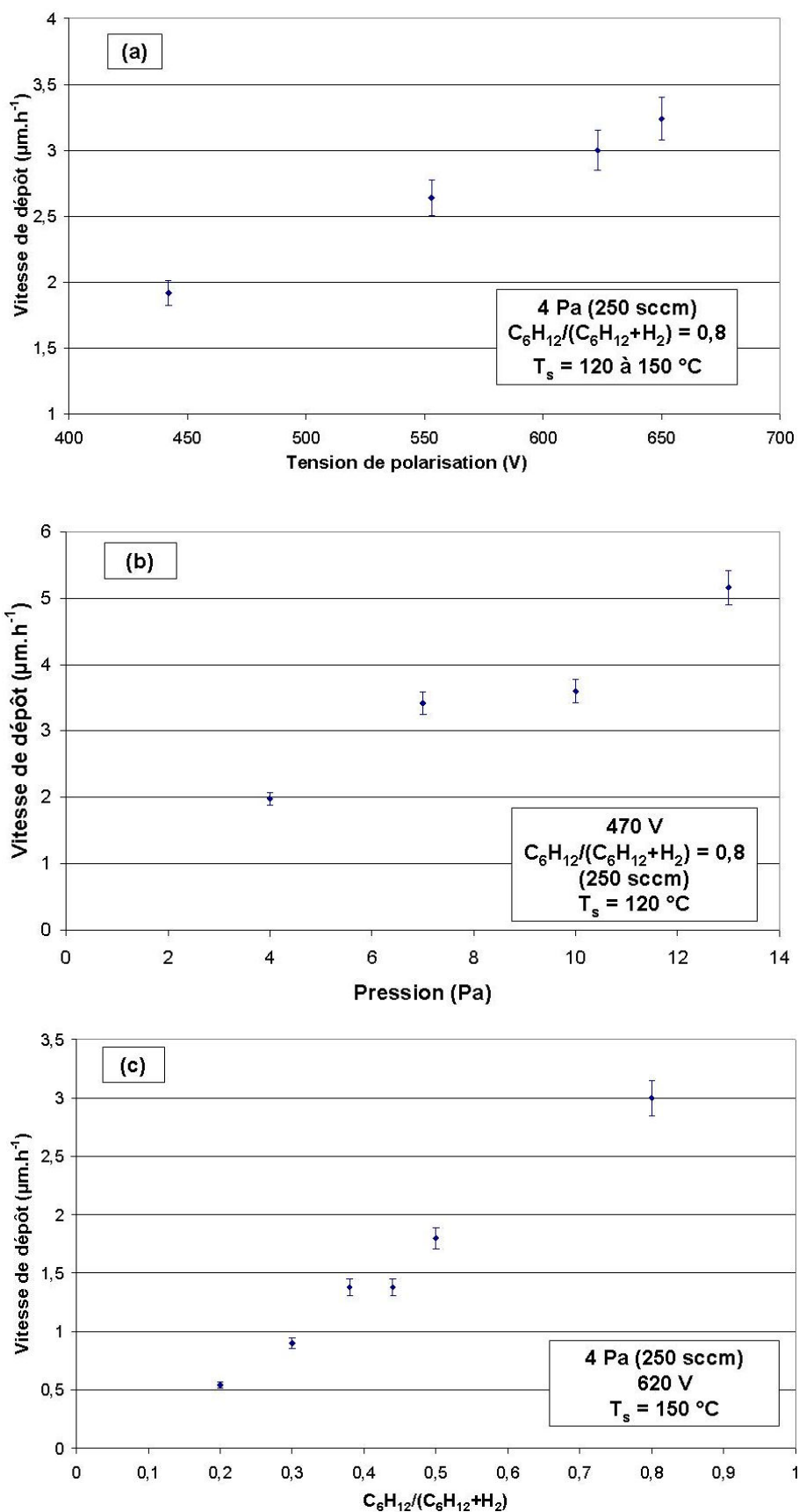


Figure 2.12 : Évolution des vitesses de croissance des couches a-C :H en fonction des paramètres d'élaboration (tension de polarisation (a), pression (b) et mélange gazeux (c)).

Ces graphiques indiquent que, dans les gammes de paramètres testés dans cette étude, les vitesses de croissance des dépôts varient entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

La Figure 2.12 (a) montre une évolution quasi linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la tension de polarisation pour un rapport  $\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2)$  de 0,8 et une pression de 4 Pa. Le taux de dissociation du précurseur augmente donc naturellement avec la puissance injectée. Aucun phénomène de saturation n'a pu être mis en évidence dans le domaine investigué et ceci s'explique probablement par la valeur élevée du rapport  $\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2)$  sélectionné. L'influence du rapport  $\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2)$  est par ailleurs mise en évidence sur la Figure 2.12 (c) pour une tension et une pression donnée respectivement 620 V et 4 Pa. Cette courbe présente une augmentation de la vitesse de dépôt avec le pourcentage de précurseur  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  contenu dans le mélange gazeux. L'augmentation de cette quantité de précurseur accroît en effet naturellement le nombre d'espèces amenées à contribuer à la croissance de la couche.

Enfin, la Figure 2.12 (b) représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression de travail dans le cas d'une tension de 470 V et d'un rapport  $\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2)$  de 0,8. Dans le domaine testé, on note une augmentation de la vitesse de dépôt avec la pression de travail. Cette évolution est également observée dans d'autres études dans le cas de faibles tensions de polarisation. Pour des tensions plus élevées, certains auteurs montrent au contraire une diminution des vitesses de dépôt avec la pression [Sou06]. Ils expliquent cette évolution par le fait, que dans ces conditions, il est possible que les espèces susceptibles d'entrer en jeu dans la croissance du dépôt soient totalement dissociées.

Enfin, le dernier paramètre mis en évidence dans cette étude et influençant la vitesse de croissance des films est la température du substrat ( $T_s$ ) sur lequel croit le dépôt. Le Tableau 2.3 ci-dessous permet de visualiser l'évolution entre les vitesses de croissance de deux dépôts réalisés à 150 °C et 300 °C en conservant tous les autres paramètres inchangés. Ces températures correspondent en réalité à la température lue, en fin de dépôt, sur le thermocouple fixé sur le plateau.

Pression (Pa)	Débit total (sccm)	$\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2)$	Tension de polarisation (V)	$T_s$ (°C)	Vitesse de croissance ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )
4	125	0,8	660	150	3,3
				300	2

Tableau 2.3 : Valeurs des vitesses de croissance de deux dépôts a-C:H élaborés avec des températures de substrat différentes.

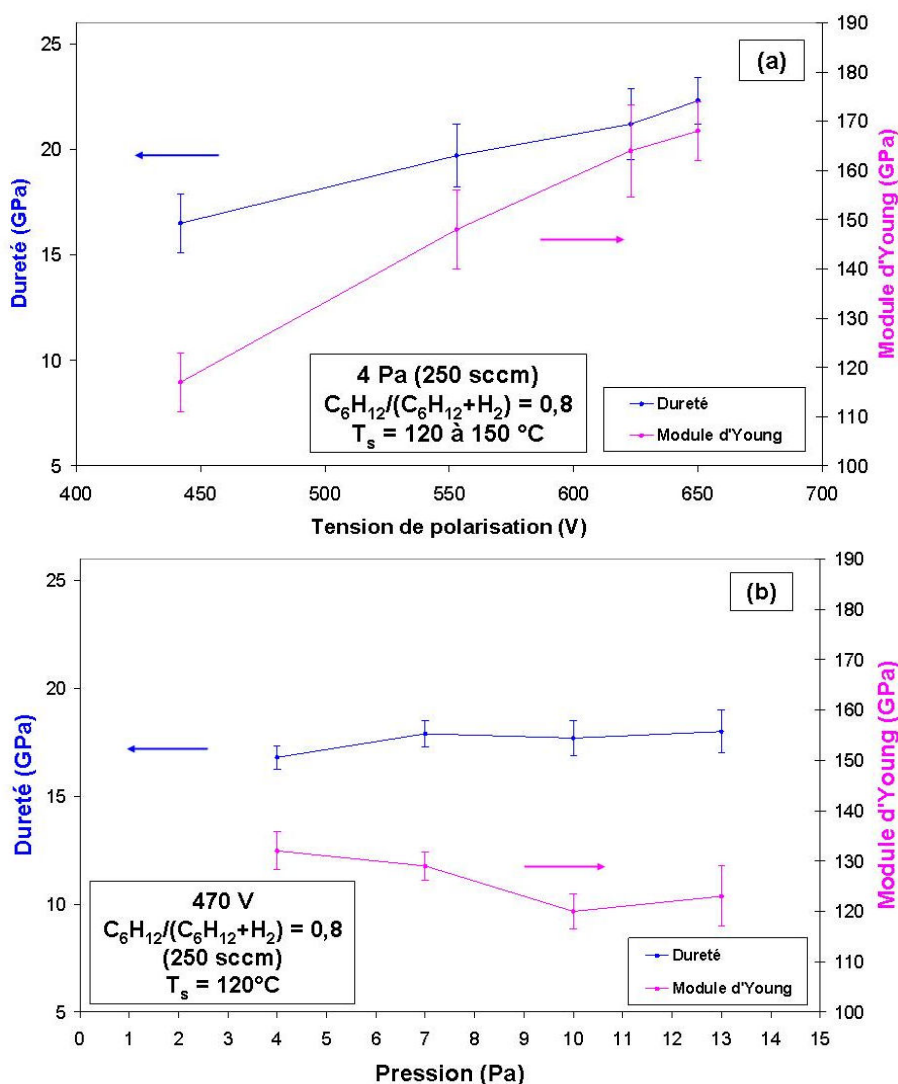
Une diminution significative de la vitesse de dépôt avec la température est constatée pour ces essais. La température d'élaboration d'un dépôt joue un rôle important car elle contrôle

les constantes cinétiques des réactions de surface et peut induire dans certains cas une augmentation de la compacité des couches [Sou06]. Cette hypothèse permettrait en effet d'expliquer partiellement la diminution des vitesses de croissance observée ici. Les résultats des caractérisations suivantes permettront d'explicitier cet aspect.

### III.2.2. Dureté et module d'Young

Ces propriétés ont été obtenues par la technique de nanoindentation. Le principe ainsi que l'appareillage et les conditions d'analyse utilisés dans cette étude sont détaillés en ANNEXE 1. Les dépôts ont une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  et possèdent une sous-couche en a-SiC:H d'environ 400 nm d'épaisseur. Les substrats sont en acier rapide (62 HRC).

La Figure 2.13 et le Tableau 2.4 présentent l'influence des paramètres d'élaboration (tension de polarisation, pression, mélange gazeux et température du substrat) sur les valeurs de dureté et module d'Young des dépôts a-C:H étudiés.





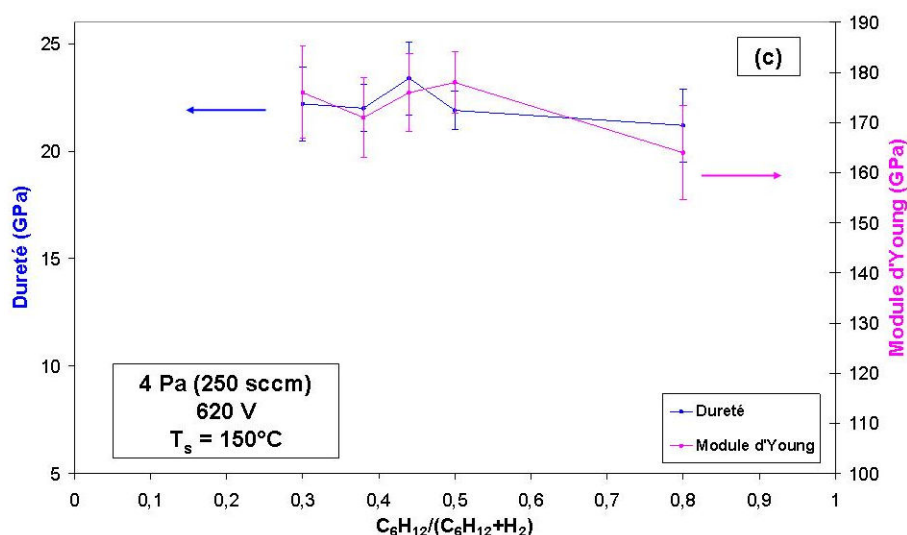


Figure 2.13 : Évolution des duretés et module d'Young en fonction des paramètres d'élaboration ((tension de polarisation (a), pression (b) et mélange gazeux (c)).

Pression (Pa)	Débit total (sccm)	$C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$	Tension de polarisation (V)	$T_s$ (°C)	Dureté (GPa)	Module D'Young (GPa)
4	125	0,8	660	150	$21 \pm 2$	$160 \pm 9$
				300	$26 \pm 2$	$190 \pm 10$

Tableau 2.4 : Valeurs de dureté et module d'Young de deux dépôts a-C :H élaborés avec des températures de substrat différentes.

Pour l'ensemble des paramètres de dépôts testés, les valeurs de ces propriétés mécaniques évoluent entre 16 et 26 GPa pour la dureté et entre 115 et 190 GPa pour le module d'Young. Dans les conditions de cette étude, la pression de travail ainsi que le mélange gazeux ne présentent pas d'influence significative sur les valeurs de dureté et de module d'Young comme le montre les Figures 2.13 (b) et (c). Cette stabilité de propriétés mécaniques s'avère d'ailleurs tout à fait intéressante d'un point de vue industriel.

Ainsi, les paramètres les plus influents dans ces conditions sont la tension de polarisation ainsi que la température du substrat. La Figure 2.13 (a) et le Tableau 2.4 mettent en effet en évidence une augmentation de la dureté et du module d'Young de 16 à 22 GPa et de 120 à 170 GPa respectivement avec la tension de polarisation ainsi qu'une variation de 21 à 26 GPa pour la dureté et de 160 à 190 GPa pour le module d'Young avec la température. Concernant l'influence de la tension de polarisation, certaines études montrent l'existence d'une tension limite au-delà de laquelle les valeurs de dureté et de module d'Young diminuent [Rob02] [Tom03] [Zou89] [Mai05]. Ce phénomène s'explique par le fait qu'un fort bombardement ionique, engendré par les tensions les plus élevées, entraîne une transformation d'une partie des liaisons  $sp^3$  sous forme  $sp^2$ , passant ainsi d'un dépôt dit Diamond-like à un dépôt plus graphitique possédant une dureté plus limitée (cf. chapitre1 Figure 1.7).

Aucune tension limite n'apparaît dans ce travail et une hypothèse permettant d'expliquer ceci provient de la nature du précurseur utilisé puisqu'il s'agit ici de cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) et non de méthane ( $CH_4$ ) comme dans la plupart des autres études. En effet, Tamor [Tam94] et Koidl [Koi90] ont déjà mis en évidence une évolution différente des propriétés mécaniques en fonction de la tension de polarisation pour des dépôts réalisés avec du benzène ( $C_6H_6$ ) ou du méthane ( $CH_4$ ). Ces variations proviennent des différences d'énergies ioniques atteintes par atome de carbone pour une tension donnée. Ainsi, pour le méthane, l'optimum sur la courbe de dureté en fonction de la tension apparaît en général, en PECVD, pour une énergie ionique de 500 eV par atome de carbone.

Cette énergie doit être multipliée par six dans le cas du benzène ou du cyclohexane. L'absence d'optimum sur les courbes d'évolution des duretés et des modules d'Young en fonction de la tension pourrait donc s'expliquer ici par une énergie ionique par atome de carbone trop faible.

D'une manière générale, une augmentation de dureté et de module peut être liée à différentes modifications structurales, à savoir une diminution du rapport  $C_{sp^2}/C_{sp^3}$ , une augmentation des contraintes résiduelles, ou encore une diminution de la quantité d'hydrogène incorporé.

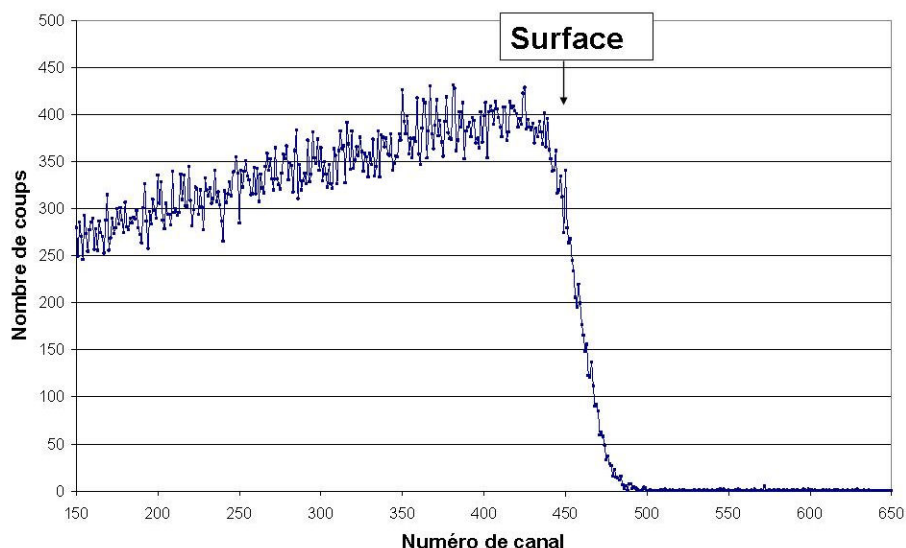
La suite de ce paragraphe sera donc consacrée aux analyses complémentaires (ERDA, Raman, RMN, détermination des contraintes résiduelles) qui ont ensuite été réalisées afin d'expliquer ces évolutions de dureté et de module d'Young avec la température du substrat et la tension de polarisation.

### III.2.3. Composition et Microstructure

#### a) Analyses ERDA

La première technique de caractérisation mise en oeuvre ici est L'ERDA dont le principe est décrit en ANNEXE 2. Cette technique a été utilisée dans cette étude afin d'obtenir la concentration en hydrogène total des dépôts a-C:H. Cette information est en effet très importante puisqu'elle permet de situer les dépôts étudiés parmi les différentes classes de revêtements Diamond Like Carbon existantes (cf. chapitre 1 I.2.2).

Les échantillons analysés possèdent une épaisseur de 2  $\mu m$  et sont déposés sur un substrat silicium avec une sous couche a-SiC:H d'environ 400 nm d'épaisseur. La profondeur analysée dans le cas du carbone se situe aux alentours de 0,4 et 0,5  $\mu m$ . Tous les spectres obtenus ont exactement la même allure et un exemple est donné sur la Figure 2.14.



**Figure 2.14 : Spectre ERDA caractéristique de l'hydrogène contenu dans un dépôt a-C:H déposé à 660 V, 4 Pa (250 sccm),  $T_s = 150\text{ °C}$  et  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2) = 0,3$ .**

Il convient de remarquer ici que la répartition en profondeur de l'hydrogène n'apparaît pas constante. Il existe en effet pour l'ensemble des couches analysées un gradient de concentration en hydrogène, et la teneur en hydrogène paraît plus élevée à la surface qu'en profondeur. Le même phénomène a déjà été observé par d'autres auteurs [Mar95] pour des dépôts de carbone amorphe hydrogénés. Ces derniers ont en effet mis en évidence un enrichissement de l'hydrogène à la surface de la couche. Toutefois d'autres analyses complémentaires, par SIMS notamment, permettraient de connaître plus précisément le profil de répartition de l'hydrogène dans la couche.

Les résultats obtenus en fonction des différents paramètres d'élaboration sont résumés dans le Tableau 2.5 suivant.

$C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$	Tension (V)	Pression (Pa)	Débit total (sccm)	$T_s$ (°C)	Taux d'hydrogène ( $\pm 2\%$ at.)
<b>0,3</b>	660	4	250	150	26
0,8	<b>440</b>	4	250	120	33
0,8	<b>660</b>	4	250	150	33
0,8	660	4	<b>125</b>	<b>150</b>	25
0,8	660	4	<b>125</b>	<b>300</b>	26

**Tableau 2.5 : Taux d'hydrogène contenu dans les couches en fonction des paramètres de dépôt testés.**

Pour l'ensemble des paramètres testés, les concentrations en hydrogène restent relativement proches entre 25 et 33 %at. Ces valeurs sont exactement comprises dans la gamme délimitant la famille des revêtements Diamond-Like Carbon hydrogénés plus couramment appelés a-C:H (cf. chapitre 1 Tableau 1.2).

Plus précisément, ces résultats montrent que, dans les conditions choisies, la tension de polarisation ainsi que la température de dépôt n'affectent pas les taux d'hydrogène incorporés. Les valeurs indiquées dans le Tableau 2.5 indiquent en effet un taux de 33 % pour deux dépôts réalisés à 440 V et 660 V ainsi que des taux de 25 et 26 % pour des dépôts réalisés dans des conditions identiques mais avec des températures de substrats de 150 °C et 300 °C. Concernant la tension, ceci peut s'expliquer par le fait que le bombardement ionique créé dans ces conditions n'est pas suffisant pour entraîner des phénomènes de désorption d'hydrogène du film comme certains auteurs ont pu le mettre en évidence, notamment lorsque la dilution du précurseur est réalisée avec de l'argon [Tom99]. De même, pour la température de dépôt, la valeur de 350 °C atteinte au maximum avec le système de chauffage utilisé dans cette étude ne permet pas de mettre en évidence une évolution de la teneur totale en hydrogène dans les dépôts. Clin et al. [Cli00] ont d'ailleurs montré, pour des revêtements a-C:H du même type, qu'une diminution du pourcentage d'hydrogène n'apparaît qu'à partir de 400 °C.

Deux évolutions significatives du taux d'hydrogène ont toutefois été observées ici. On note en effet une réduction de ce taux avec une diminution du rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  ainsi qu'avec une augmentation du temps de passage des particules dans le réacteur (réduction du débit total). Dans les deux cas, cette réduction du taux d'hydrogène peut être liée à une meilleure dissociation du précurseur qui entraîne une réduction du nombre de radicaux hydrogénés dans le plasma.

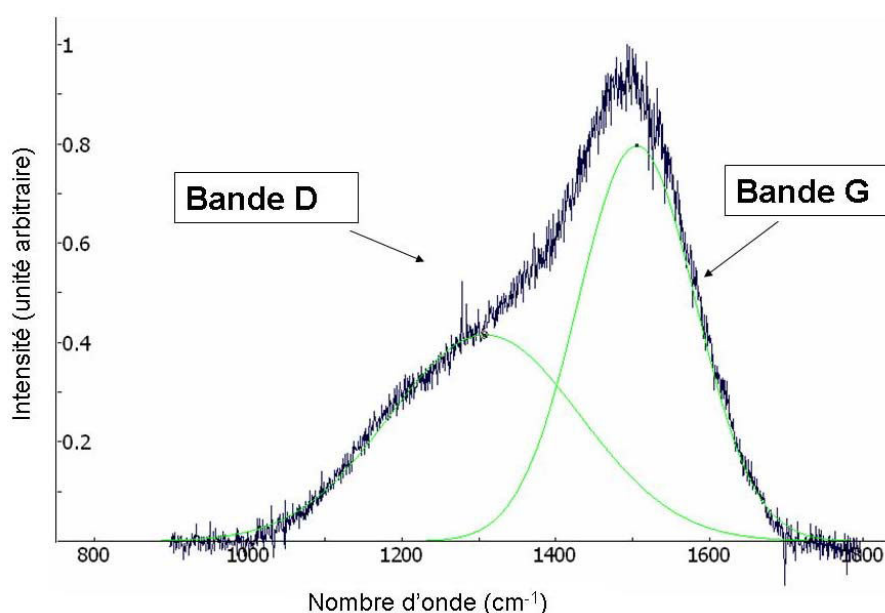
Ces analyses ne semblent donc pas expliquer l'augmentation des propriétés mécaniques mises en évidence précédemment avec la tension de polarisation et la température du substrat. Il faut toutefois rester prudent quant à l'interprétation de ces évolutions car il faut tenir compte du fait que la technique ERDA donne un taux d'hydrogène atomique total incorporé dans les dépôts (lié et libre). Des modifications peuvent donc avoir lieu entre les rapports d'hydrogène lié et libre sans qu'il n'y ait d'impact sur la valeur ERDA. Des études ont montré que la proportion d'hydrogène libre dans ces dépôts pouvait aller jusqu'à 50 % du taux d'hydrogène total [Gri92].

### **b) Analyses par spectrométrie Raman**

Le principe de la spectrométrie Raman est rappelé en ANNEXE 3. Cette technique permet de mettre en évidence des modifications microstructurales des dépôts particulièrement concernant leur composante  $sp^2$ . En effet, les liaisons  $\pi$  possédant une énergie plus faible que les liaisons  $\sigma$ , elles sont plus facilement polarisables, entraînant ainsi une mise en exergue de la composante  $sp^2$  par rapport à la composante  $sp^3$  sur les spectres Raman réalisés dans le visible [Rob87].

Les dépôts analysés ont une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  et les substrats sont en silicium. Ces dépôts correspondent à ceux qui ont été caractérisés en nanoindentation.

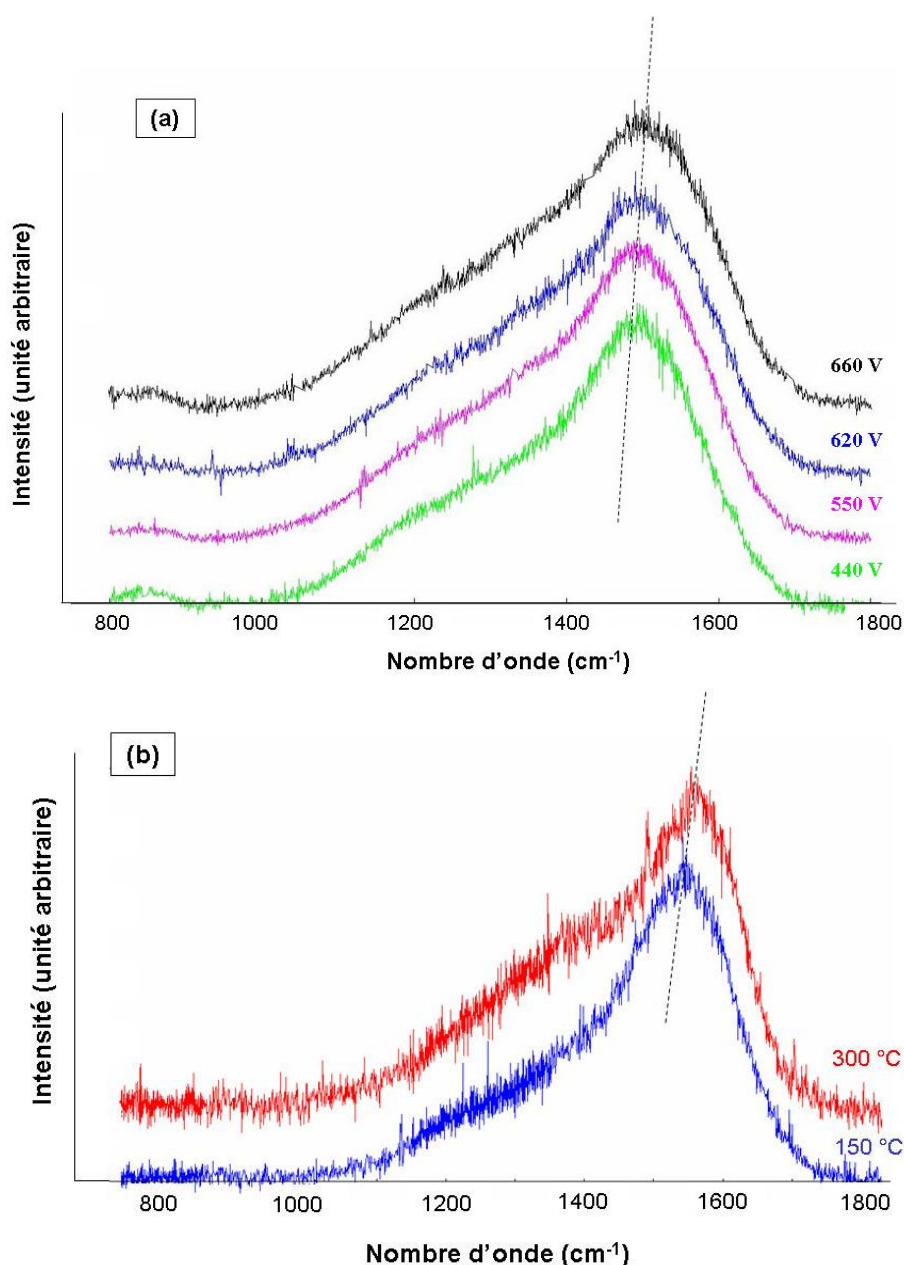
La Figure 2.15 présente un exemple de spectre Raman obtenu avec une longueur d'onde de 633 nm. Chaque spectre se décompose en deux bandes : la première appelée bande G apparaît vers 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  et la seconde, plus large, appelée bande D, apparaît aux alentours de 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont toutes deux caractéristiques des domaines  $\text{sp}^2$ . La bande G provient des vibrations des sites  $\text{sp}^2$  présents aussi bien sous forme de chaîne qu'en cycle aromatique, alors que la bande D est uniquement caractéristique des sites  $\text{sp}^2$  sous forme aromatique.



**Figure 2.15 :** Exemple de spectre Raman (réalisé avec  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) obtenu pour un dépôt a-C:H élaboré à 4Pa (250 sccm), 440 V, 120 °C et avec un rapport  $\text{C}_6\text{H}_{12}/(\text{C}_6\text{H}_{12}+\text{H}_2) = 0,8$ .

Plusieurs types d'informations peuvent être obtenus à partir de ces spectres. Les deux paramètres intéressants à suivre dans cette étude sont la position de la bande G ainsi que le rapport des intensités des deux bandes  $I_D/I_G$ .

D'une manière générale, un déplacement de la position de la bande G vers les plus grands nombres d'onde est associé à une augmentation de la composante  $\text{sp}^2$  [Bee84] alors que l'augmentation du rapport  $I_D/I_G$  est le signe d'une augmentation de la taille des agrégats de type  $\text{sp}^2$  contenu dans la matrice carbonée [Fer00/1]. Afin d'analyser correctement ces deux évolutions, deux gaussiennes ont été utilisées pour décomposer chacun des spectres. Un exemple de décomposition apparaît en vert sur la Figure 2.15. Pour la première série d'échantillons concernant l'influence de la tension de polarisation, deux longueurs d'onde excitatrice ( $\lambda = 514$  et  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) ont été testées alors que l'influence de la température du substrat n'a été analysée qu'avec une seule longueur d'onde de 514 nm. La Figure 2.16 présente les spectres Raman des différents dépôts a-C:H caractérisés.



**Figure 2.16 : Spectres RAMAN de dépôts a-C:H réalisés avec une pression de 4 Pa, un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8 puis (a) des tensions de polarisation différentes (440 V, 550 V et 620 V et 660 V) et une température du substrat < 150 °C ( $\lambda = 633$  nm) et (b) des températures de substrat de 150 °C et 300 °C et une tension de polarisation de 660V ( $\lambda = 514$ nm).**

L'apparition de la bande D sur chacun de ces spectres, confirme la présence de carbone  $sp^2$  sous forme aromatique ainsi qu'un caractère désordonné des dépôts caractéristique d'un revêtement a-C:H [Rob02].

Les évolutions de la position de la bande G ainsi que du rapport  $I_D/I_G$  en fonction des paramètres de dépôt et d'analyse sont reportées dans le Tableau 2.6.

Conditions d'élaboration			Paramètres Raman			
Débit total (sccm)	Tension de polarisation (V)	Ts (°C)	$\lambda = 514 \text{ nm}$		$\lambda = 633 \text{ nm}$	
			Position de la bande G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rapport $I_D/I_G$	Position de la bande G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rapport $I_D/I_G$
250	<b>440</b>	120	1542	0,41	1507	0,6
250	<b>550</b>	130	1543	0,36	1511	0,62
250	<b>620</b>	140	1546	0,42	1519	0,64
250	<b>660</b>	150	-	-	1521	0,7
125	660	<b>150</b>	1547	0,44	-	-
125	660	<b>300</b>	1567	0,73	-	-

**Tableau 2.6 : Valeurs des positions de la bande G et du rapport  $I_D/I_G$  pour les différents dépôts analysés.**

Dans un premier temps, ces valeurs mettent en évidence l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur les spectres. On constate en effet que même si les évolutions sont similaires, une augmentation de longueur d'onde de 514 nm à 633 nm décale la bande G vers les plus faibles nombres d'onde et augmente la valeur du rapport  $I_D/I_G$ . Le décalage de la position du pic G, appelé dans ce cas dispersion du pic G, reflète en réalité le degré de désordre du dépôt. L'étude de cette dispersion sur une gamme étendue de longueur d'onde (de l'IR à l'UV) permet de séparer les matériaux en deux classes en fonction de la nature des liaisons  $sp^2$  (chaînes ou noyaux aromatiques). Les différentes positions du pic G obtenues ici pour les longueurs d'onde de 514 nm et 633 nm indiquent que le dépôt contient également des liaisons  $sp^2$  aliphatiques [Fer08].

Si l'on s'intéresse ensuite à l'évolution des spectres avec la tension de polarisation, les valeurs indiquent, quelle que soit la longueur d'onde utilisée, un déplacement de la bande G vers les plus grands nombres d'onde lorsque la tension de polarisation augmente. Ce même phénomène est d'ailleurs également observé lorsque la température du substrat augmente de 150 °C à 300 °C.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette évolution.

La première, provient du modèle élaboré par Beeman [Bee84] et correspond à une augmentation de la composante  $sp^2$ . La seconde s'appuie sur les variations de contraintes intrinsèques du dépôt. En effet, la modification de ces contraintes entraîne une évolution des forces inter atomiques au sein des dépôts et donc une évolution des fréquences de vibration atomique qui sont à l'origine de la position des pics dans un spectre RAMAN [Lej04].

Cette deuxième hypothèse paraît ici la plus probable car une augmentation de la composante  $sp^2$  est en désaccord avec l'augmentation des duretés observées précédemment avec la tension de polarisation et la température du substrat (cf. Figure 2.13 (a) et Tableau 2.4).

Cette hypothèse sera donc vérifiée au paragraphe suivant par la détermination des contraintes internes des dépôts ainsi que par l'estimation des rapports  $Csp^2/Csp^3$  à partir des analyses RMN.

Enfin, concernant le rapport  $I_D/I_G$ , on remarque que ce dernier reste pratiquement constant lorsque la tension de polarisation augmente alors qu'une légère variation est constatée avec la température du substrat. Cette variation peut être à l'origine d'une augmentation de la taille des agrégats de carbones  $sp^2$  présents dans le matériau.

Ces analyses par spectrométrie Raman ont également permis de situer les revêtements étudiés par rapport à l'ensemble des revêtements DLC existants. La Figure 2.17, présente l'évolution de la position de la bande G et du rapport  $I_D/I_G$  en fonction du pourcentage d'hydrogène pour différents revêtements DLC. Les points bleus correspondent aux valeurs obtenues dans cette étude (Tableau 2.5 et Tableau 2.6) ; leurs positions apparaissent bien dans la gamme des revêtements a-C:H élaborés en PECVD.



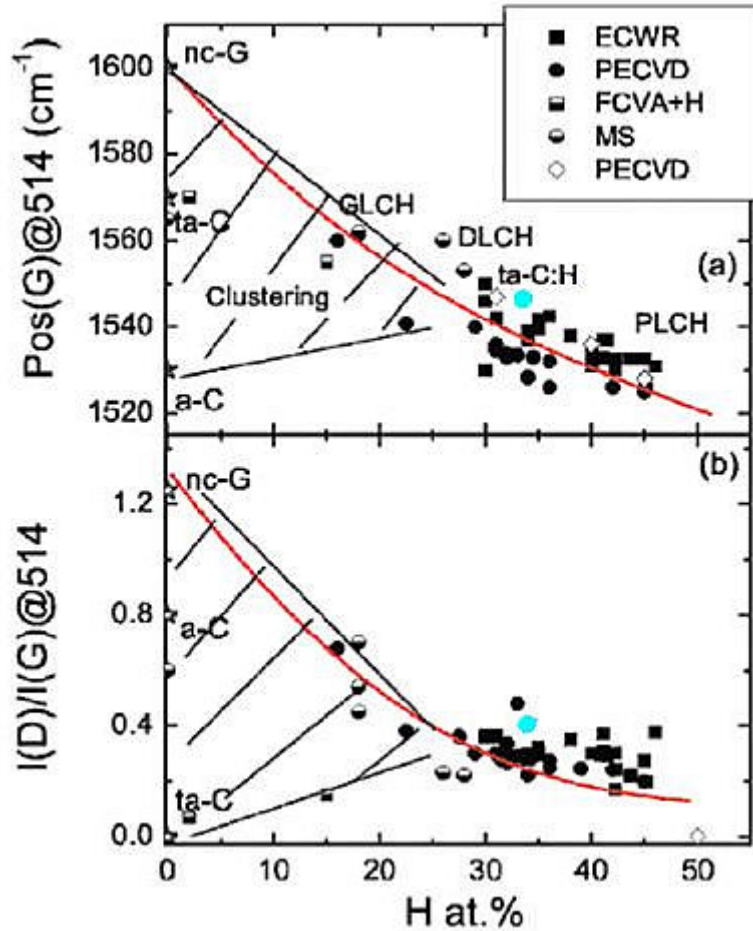
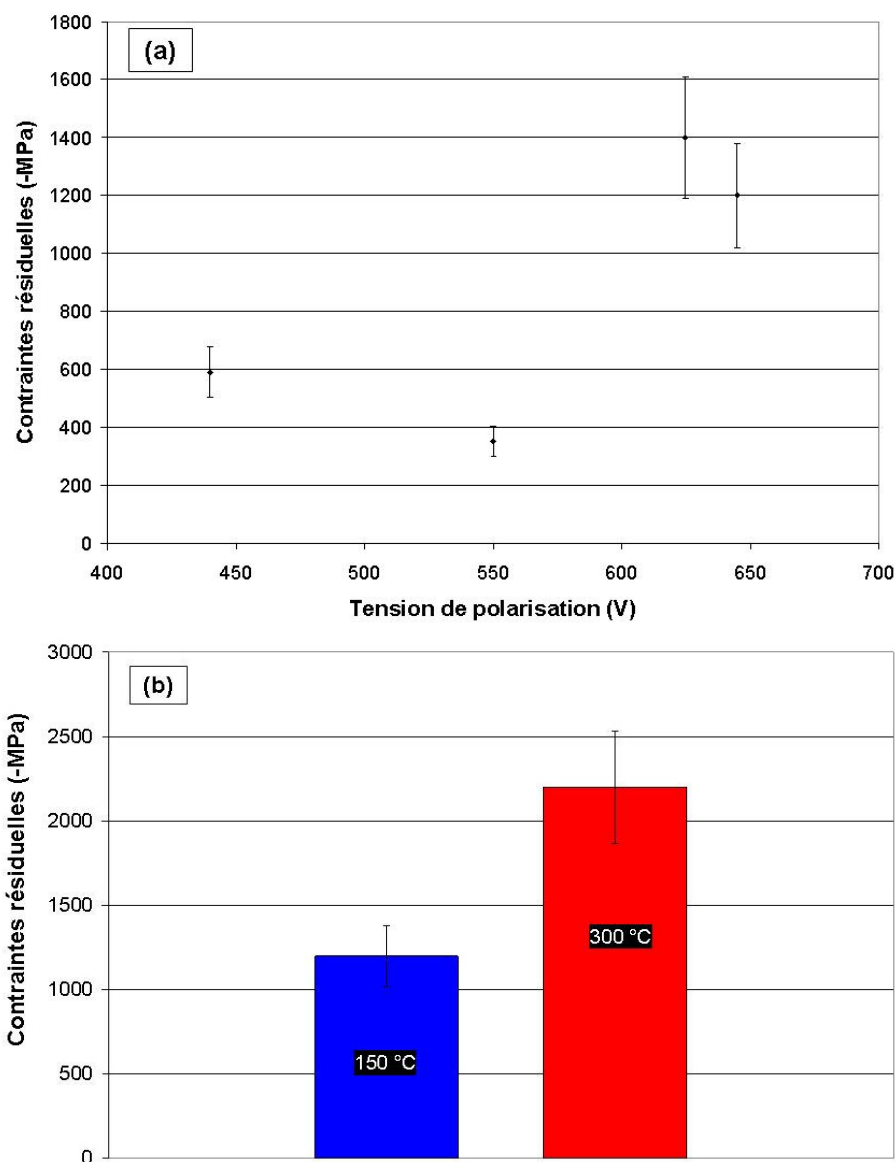


Figure 2.17 : Évolution de la position de la bande G (a) et du rapport  $I_D/I_G$  (b) en fonction du pourcentage d'hydrogène incorporé dans les couches [Cas05]. Les points bleus correspondent aux valeurs obtenues dans cette étude pour un dépôt réalisé à 620 V, 150°C, avec une pression de 4 Pa (250 sccm) et un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8.

### c) Détermination des contraintes résiduelles

Pour compléter les caractérisations précédentes, les contraintes résiduelles de ces dépôts ont été déterminées. La méthode utilisée est détaillée en ANNEXE 4. Les substrats utilisés pour ces mesures sont des éprouvettes en acier inoxydable AISI 304 et l'épaisseur des dépôts est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

La Figure 2.18 présente l'évolution des valeurs de ces contraintes résiduelles en fonction de la tension de polarisation et de la température du substrat.



**Figure 2.18 : Évolution des contraintes résiduelles en fonction : (a) de la tension de polarisation (température de dépôt  $\leq 150$  °C) et (b) de la température du substrat (tension de polarisation 660 V) pour des dépôts réalisés avec une pression de 4 Pa et un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8.**

Cette Figure 2.18 met en évidence, dans un premier temps, l'apparition de contraintes résiduelles de compression pour l'ensemble des dépôts (cf. chapitre 1 II.2). Les valeurs de ces contraintes résiduelles sont comprises entre -400 MPa et -2200 MPa en fonction des paramètres d'élaboration.

L'erreur sur ces mesures est relativement importante, de l'ordre de 15 %, mais la Figure 2.18 montre tout de même une augmentation globale des contraintes résiduelles avec la tension de polarisation ainsi qu'avec la température du substrat.

Cependant, ces valeurs de contraintes résiduelles ( $\sigma_{res}$ ) ne correspondent pas directement aux contraintes intrinsèques ou internes ( $\sigma_{int}$ ) des dépôts. En effet dans certains cas une

composante thermoélastique ( $\sigma_{th}$ ), provenant des différences entre les coefficients de dilatation de la couche et du substrat, peut jouer un rôle non négligeable.

La valeur de cette composante a donc été déterminée pour l'ensemble de ces dépôts et les résultats sont résumés dans le Tableau 2.7. Ces calculs ont été effectués à partir des équations 1.1 et 1.2 (cf. chapitre 1 II.2.1), en considérant un coefficient de Poisson de 0,3 pour le dépôt ainsi que des coefficients de dilatation respectifs de  $5.10^{-6} K^{-1}$  et de  $18.10^{-6} K^{-1}$  pour le dépôt et le substrat [Mar03].

Débit total (sccm)	Tension de polarisation (V)	Ts (°C)	Module d'Young (GPa)	$\sigma_{res}$ (-MPa)	$\sigma_{th}$ (-MPa)	$\sigma_{int}$ (-MPa)
250	<b>440</b>	120	120	590	220	370
250	<b>550</b>	130	150	380	200	180
250	<b>620</b>	140	160	1400	360	1040
250	<b>660</b>	150	165	1200	400	800
125	660	<b>150</b>	160	1200	360	840
125	660	<b>300</b>	190	2200	990	1210

**Tableau 2.7 : Valeurs des contributions thermiques et intrinsèques des contraintes résiduelles de dépôts a-C:H réalisés avec différentes tensions de polarisation et température de substrat. Le rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  est de 0,8 pour tous ces dépôts.**

Ces valeurs indiquent une augmentation globale de la composante intrinsèque des contraintes résiduelles des dépôts avec la tension de polarisation ainsi qu'avec la température.

Ces résultats permettent alors de confirmer la deuxième hypothèse vue précédemment concernant l'évolution des spectres Raman.

Autrement dit, une augmentation de tension de polarisation ou de température de dépôt entraîne une modification du réseau carboné, plus précisément une réorganisation des carbones  $sp^2$  sous forme aromatique à l'origine du déplacement de la bande G en Raman (Tableau 2.6). Cette augmentation des liaisons C-C ainsi créée s'accompagne d'une augmentation des contraintes intrinsèques des dépôts ainsi que d'un phénomène de compaction du matériau expliquant alors également l'augmentation des valeurs de dureté et de module d'Young observées précédemment (Figure 2.13 (a) et Tableau 2.4).

#### d) Analyses RMN

Le principe de la technique d'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire est rappelé en ANNEXE 5. Cette technique de caractérisation apparaît aujourd'hui comme la plus fiable

concernant l'analyse quantitative du rapport  $sp^2/sp^3$  des états d'hybridations du carbone [Rob02].

La Figure 2.19 présente les spectres RMN (HPDEC : High Power Proton Decoupling) du carbone 13 correspondant à trois dépôts élaborés avec des tensions de polarisation différentes (530 V, 630 V et 670 V).

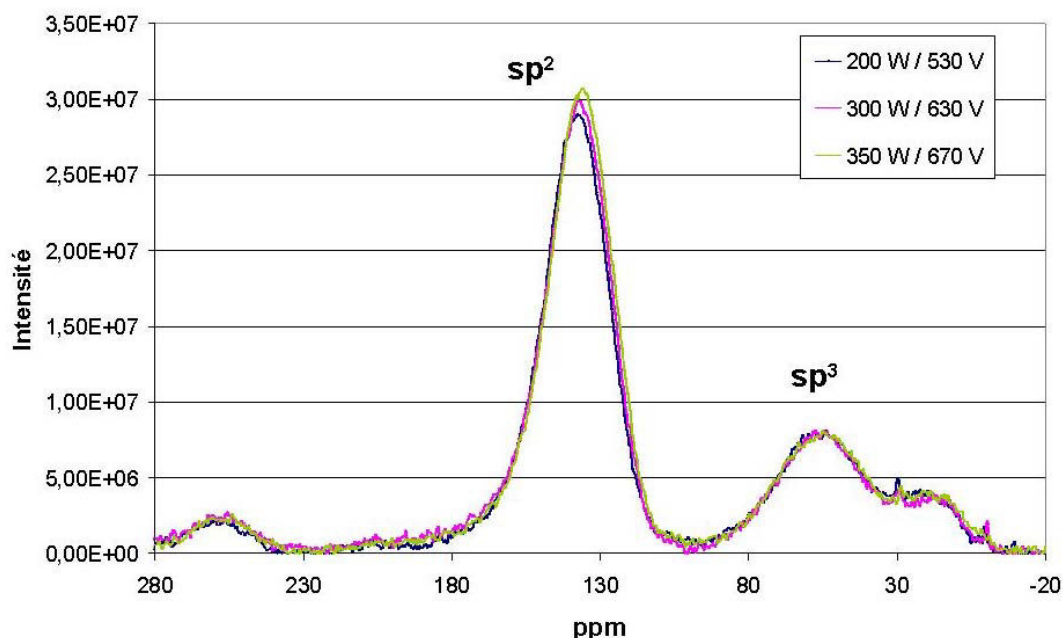


Figure 2.19 : Spectres RMN (HPDEC) du carbone 13 pour trois dépôts a-C:H élaborés à 530 V, 630 V et 670 V avec une pression de 4 Pa (250 sccm),  $130\text{ °C} < T_s < 150\text{ °C}$  et un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8.

Ces spectres se décomposent en deux principaux pics situés vers 50 et 140 ppm et associés respectivement aux carbones hybridés  $sp^3$  et  $sp^2$ .

Ces trois spectres ne présentent pas d'évolution significative, indiquant que les proportions de  $Csp^2$  et de  $Csp^3$  sont identiques pour les trois échantillons.

Cette constatation permet ainsi de valider la seconde hypothèse selon laquelle le déplacement de la bande G, sur les spectres RAMAN (Tableau 2.6), proviendrait de la variation des contraintes internes plutôt que d'une augmentation de la composante  $sp^2$  puisque celle-ci n'apparaît pas en effet en RMN.

Ces spectres permettent également d'obtenir une estimation de la valeur du rapport  $sp^2/sp^3$  de ces dépôts. Ce rapport est obtenu à partir des spectres HPDEC. Ils permettent en effet de détecter tous les atomes de carbone indépendamment de leur environnement protonique contrairement aux spectres CPMAS (Cross Polarisation with Magic Angle) où l'intensité des pics associés aux différents carbones dépend du réseau de protons [Don99]. Afin de s'assurer que tous les carbones aient relaxé, de façon à ce que les spectres HPDEC soient bien quantitatifs, le temps de répétition a été augmenté à 30 s. L'absence de variation

d'intensité entre 4 s et 30 s permet de dire que ces spectres sont bien quantitatifs dès 4 s. Ceci s'explique par le fait que ces dépôts contiennent un grand nombre de radicaux (mis en évidence par des analyses complémentaires de Résonance Paramagnétique Electronique non présentées ici), et qu'en présence de ces derniers, la relaxation des carbones-13 est très rapide.

Ceci a été vérifié en enregistrant des spectres HPDEC avec des délais de répétition très courts (jusqu'à 250 ms). Ce phénomène a d'ailleurs déjà été mis en évidence par Blinky et al. pour ce même type de revêtement [Bli98].

Le rapport  $sp^2/sp^3$  ainsi déterminé est de 3 pour ces dépôts. Cette valeur semble d'ailleurs tout à fait cohérente à celle de la position de la bande G observée sur les spectres Raman correspondants. La Figure 2.20 permet de comparer la valeur obtenue (point bleu) dans cette étude aux données de Tamor et Vassel concernant des dépôts a-C:H élaborés dans des conditions similaires [Tam94].

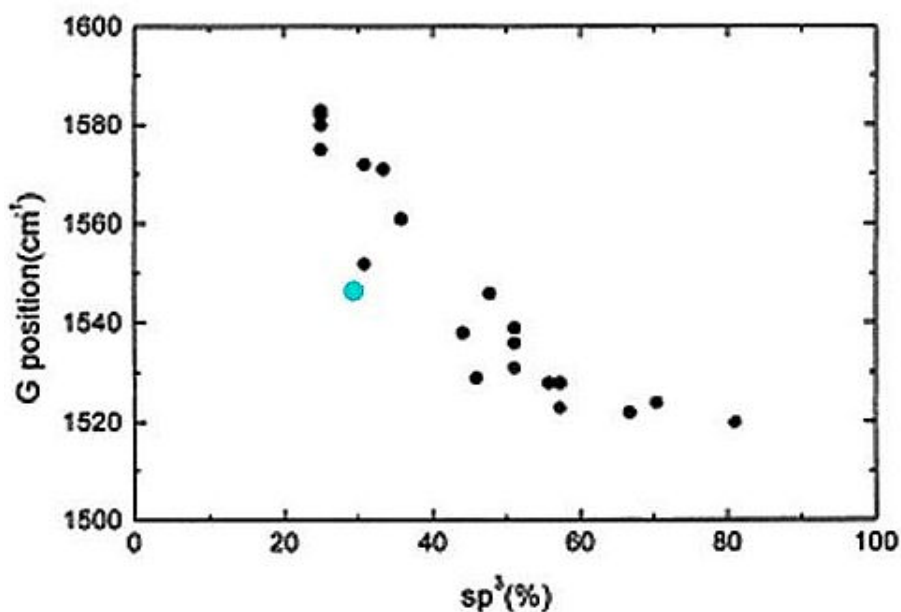


Figure 2.20 : Évolution de la position de la bande G d'un spectre Raman ( $\lambda = 514$  nm) en fonction du pourcentage de  $Csp^3$  du matériau [Fer00/2] [Tam94]. Le point bleu correspond à la valeur obtenue dans cette étude pour un dépôt réalisé à 620 V, 150°C, avec une pression de 4 Pa (250 sccm) et un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8.

### III.2.4. Propriétés tribologiques

Les tests tribologiques ont été réalisés avec un tribomètre bille/plan dont les caractéristiques sont données en ANNEXE 8. Les dépôts analysés dans ce paragraphe ont une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  et possèdent une sous-couche en a-SiC:H (~ 400 nm d'épaisseur). Les substrats sont des disques en acier rapide.

Les résultats d'un test de frottement dépendent énormément du type d'appareillage utilisé ainsi que des paramètres de test. Ainsi, les comportements observés ne sont représentatifs

que de l'essai réalisé ; cependant, l'intérêt ici est de mener une étude comparative sur une série d'échantillons en utilisant des conditions de test reproductibles.

Ce paragraphe est divisé en deux parties. La première concerne l'étude de l'influence de la tension de polarisation sur les propriétés tribologiques des couches a-C:H. La seconde permet de comparer, pour un DLC donné, le frottement et l'usure face à deux natures de bille différentes : en alumine et en acier.

#### a) Influence de la tension de polarisation

L'objectif est d'étudier l'influence de la tension de polarisation sur le frottement et l'usure des dépôts. Les essais ont été réalisés à l'air avec une humidité relative (HR) comprise entre 30 % et 50 % et une température contrôlée à  $20 \pm 2$  °C. Les paramètres de test utilisés pour ces essais sont résumés dans le Tableau 2.8.

Matériau bille	Diamètre bille (mm)	Charge (N)	Pression de Hertz initiale (MPa)	Vitesse de glissement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	Distance parcourue (m)
alumine	8	5	~ 900	16	7700

**Tableau 2.8 : Paramètres de test utilisés pour les essais tribologiques sur les échantillons élaborés avec différentes tensions de polarisation.**

La pression de Hertz a été calculée à partir des relations A8.1 et A8.2 (cf. ANNEXE 8) en considérant un module d'Young de 390 GPa pour une bille en alumine.

La Figure 2.21 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des couches élaborées avec des tensions de polarisation comprises entre 440 V et 660 V. Les valeurs moyennes des coefficients de frottement obtenus sont relativement faibles comprises entre 0,02 et 0,05.

La Figure 2.21 montre des évolutions différentes du coefficient de frottement en fonction de la tension de polarisation utilisée lors de l'élaboration du dépôt. On constate en effet une diminution de la valeur moyenne de ce coefficient lorsque la tension de polarisation est augmentée, mais également l'apparition d'instabilités dans le cas de revêtements élaborés à 440 V.

Les images des pistes d'usure obtenues en fin de test sur les dépôts a-C:H élaborés à 440 V et 660 V, leurs profils correspondants ainsi que les images des zones usées sur les billes en alumine apparaissent sur la Figure 2.22.

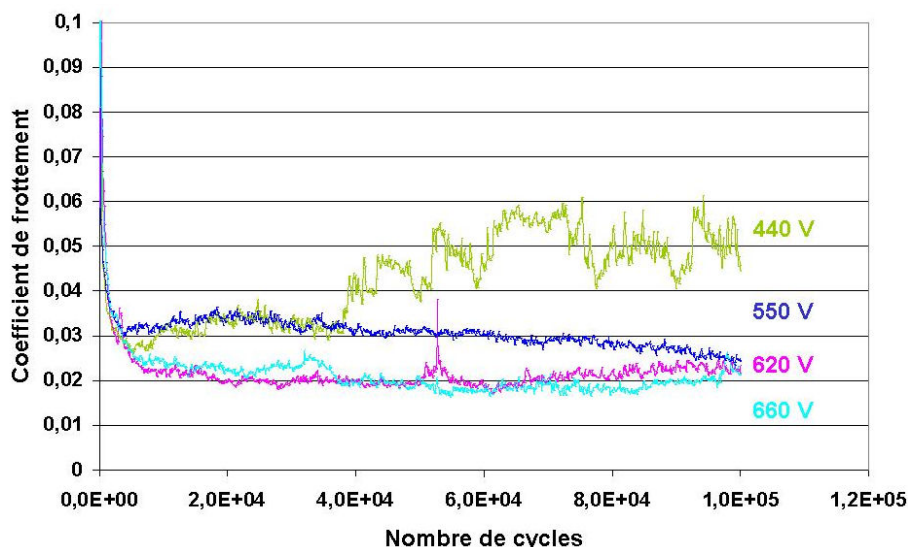


Figure 2.21 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour 4 dépôts élaborés avec des tensions de polarisation de 440 V, 550 V, 620 V et 660 V. Les autres paramètres sont identiques :  $T_s < 150\text{ °C}$ , une pression de 4 Pa (250 sccm), et un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8.

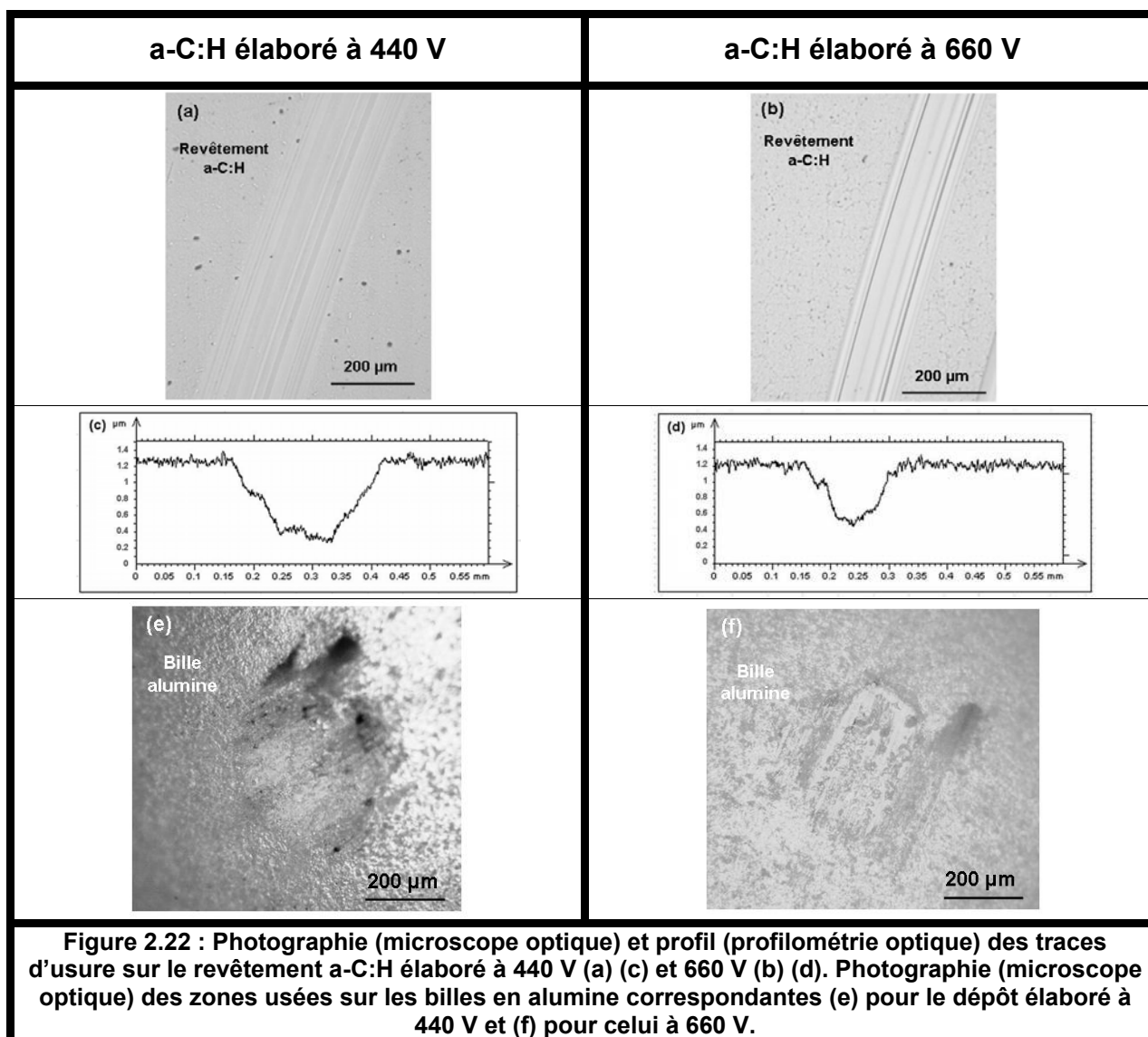
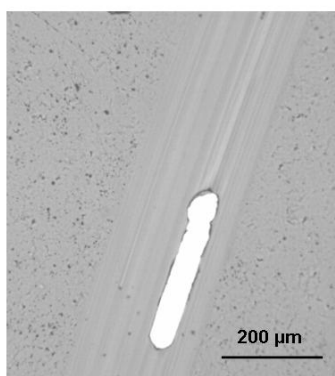


Figure 2.22 : Photographie (microscope optique) et profil (profilométrie optique) des traces d'usure sur le revêtement a-C:H élaboré à 440 V (a) (c) et 660 V (b) (d). Photographie (microscope optique) des zones usées sur les billes en alumine correspondantes (e) pour le dépôt élaboré à 440 V et (f) pour celui à 660 V.

Ces observations permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- la piste d'usure est plus large et plus profonde dans le cas du revêtement réalisé à la plus faible tension de polarisation (cf. Figure 2.22 (c) et (d)). On note également l'apparition de phénomènes d'arrachement du dépôt par endroits (cf. Figure 2.23). Ces phénomènes peuvent, par ailleurs, être à l'origine des instabilités observées lors de l'évolution du coefficient de frottement (cf. Figure 2.21),
- on constate la présence de légères traces d'usure sur les billes (cf. Figure 2.22 (e) et (f)). Ces traces sont similaires dans les deux cas et laissent apparaître des zones plus foncées qui semblent montrer la formation d'un tribofilm pendant le frottement [Ron96].



**Figure 2.23 : Arrachement de dépôt dans la piste d'usure pour un revêtement a-C:H élaboré à 440 V.**

Les taux d'usure des billes et des dépôts a-C:H ont été calculés à partir de mesures des traces d'usure. Ces taux d'usure correspondent aux volumes usés normés par rapport à la charge appliquée et à la distance parcourue pendant l'essai. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 2.9.

Tension de polarisation	Taux d'usure du revêtement a-C:H ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Taux d'usure de la bille ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
440 V	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$
550 V	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$
620 V	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$
660 V	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-9}$

**Tableau 2.9 : Valeurs des taux d'usure du revêtement a-C:H et de la bille en alumine pour des dépôts élaborés à 440 V, 550 V, 620 V et 660 V.**

Les valeurs obtenues pour l'usure des dépôts correspondent aux données trouvées dans la bibliographie concernant des revêtements a-C:H testés dans des conditions similaires [Ron08]. L'usure de la bille en alumine reste très faible, dans tous les cas, avec un taux d'usure compris entre  $3$  et  $6 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

De plus, il apparaît d'après ces résultats, que les revêtements réalisés avec une tension de polarisation plus élevée possèdent un coefficient de frottement plus faible et plus stable ainsi qu'une légère augmentation de la résistance à l'usure. Or, il a été montré précédemment



(Figure 2.13 (a)), sur ces mêmes échantillons une légère évolution des duretés et des modules d'Young avec cette tension de polarisation. Plus précisément, une augmentation de cette tension de 440 V et 660 V entraîne une légère augmentation du rapport  $H^3/E^2$  de 0,3 à 0,4. Cette grandeur étant notamment caractéristique de la résistance à l'usure par abrasion (cf chapitre 1, paragraphe II.1.1.), son augmentation peut donc être à l'origine de l'amélioration du comportement tribologique des dépôts avec la tension de polarisation.

### b) Influence de la nature de la bille

Les essais précédents ont été réalisés avec des billes en alumine de façon à obtenir une étude comparative des propriétés de frottement et d'usure des dépôts dans un cas où l'usure de la bille reste très faible. Cependant, pour se rapprocher d'une application éventuelle dans un environnement moteur, il apparaît nécessaire de tester le comportement de ces revêtements a-C:H contre de l'acier. Des essais ont donc été réalisés, sur un revêtement a-C:H sélectionné, avec une bille en alumine et une bille en acier (100Cr6).

Le revêtement a-C:H testé a été élaboré avec une tension de polarisation de 660 V, un rapport  $C_6H_{12}/(C_6H_{12}+H_2)$  de 0,8, une pression de 4 Pa et une température de substrat  $T_s$  de 150 °C. La dureté et le module d'Young de ce dépôt sont de l'ordre de 21 GPa et 160 GPa respectivement.

Les tests tribologiques ont été effectués dans les mêmes conditions environnementales que les essais précédents (sous air, ~ 22 °C et 40 % < HR < 50 %). Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 2.10.

Matériau bille	Diamètre bille (mm)	Charge (N)	Pression de Hertz initiale (MPa)	Vitesse de glissement (cm.s <sup>-1</sup> )	Distance parcourue (m)
Alumine	6	3	970	20	2400
Acier 100Cr6			830		

**Tableau 2.10 : Paramètres de tests utilisés pour les essais tribologiques concernant l'étude de l'influence de la nature de la bille sur le comportement tribologique d'un revêtement a-C:H.**

Les évolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles sont présentées sur la Figure 2.24. Ces courbes mettent en évidence une évolution du frottement différente en fonction de la nature de la bille. En effet, le coefficient de frottement obtenu avec une bille en alumine est inférieur et plus stable que celui obtenu avec une bille en acier.

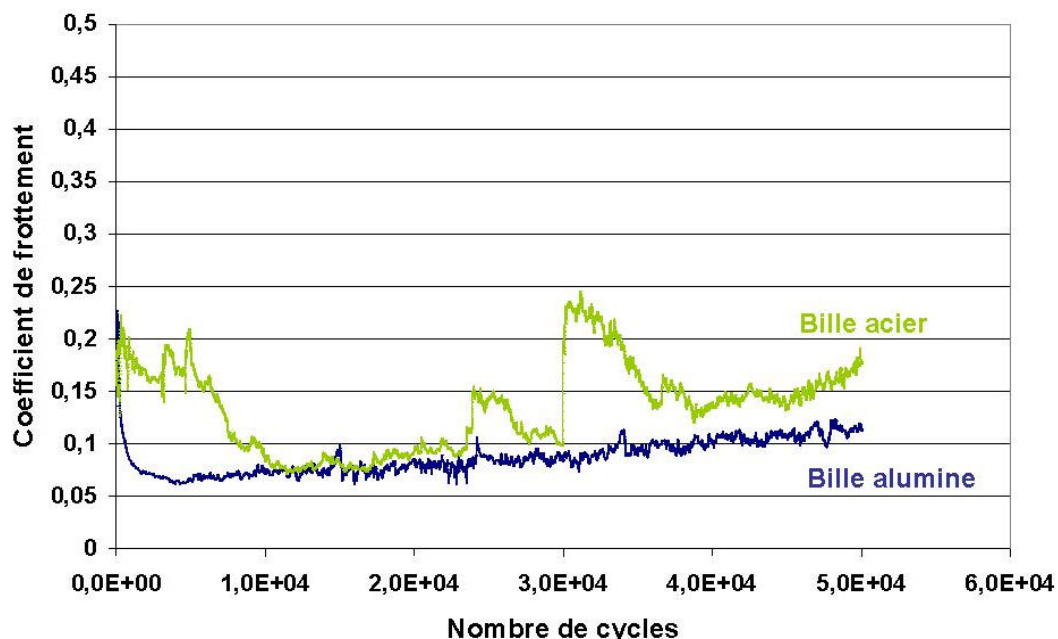
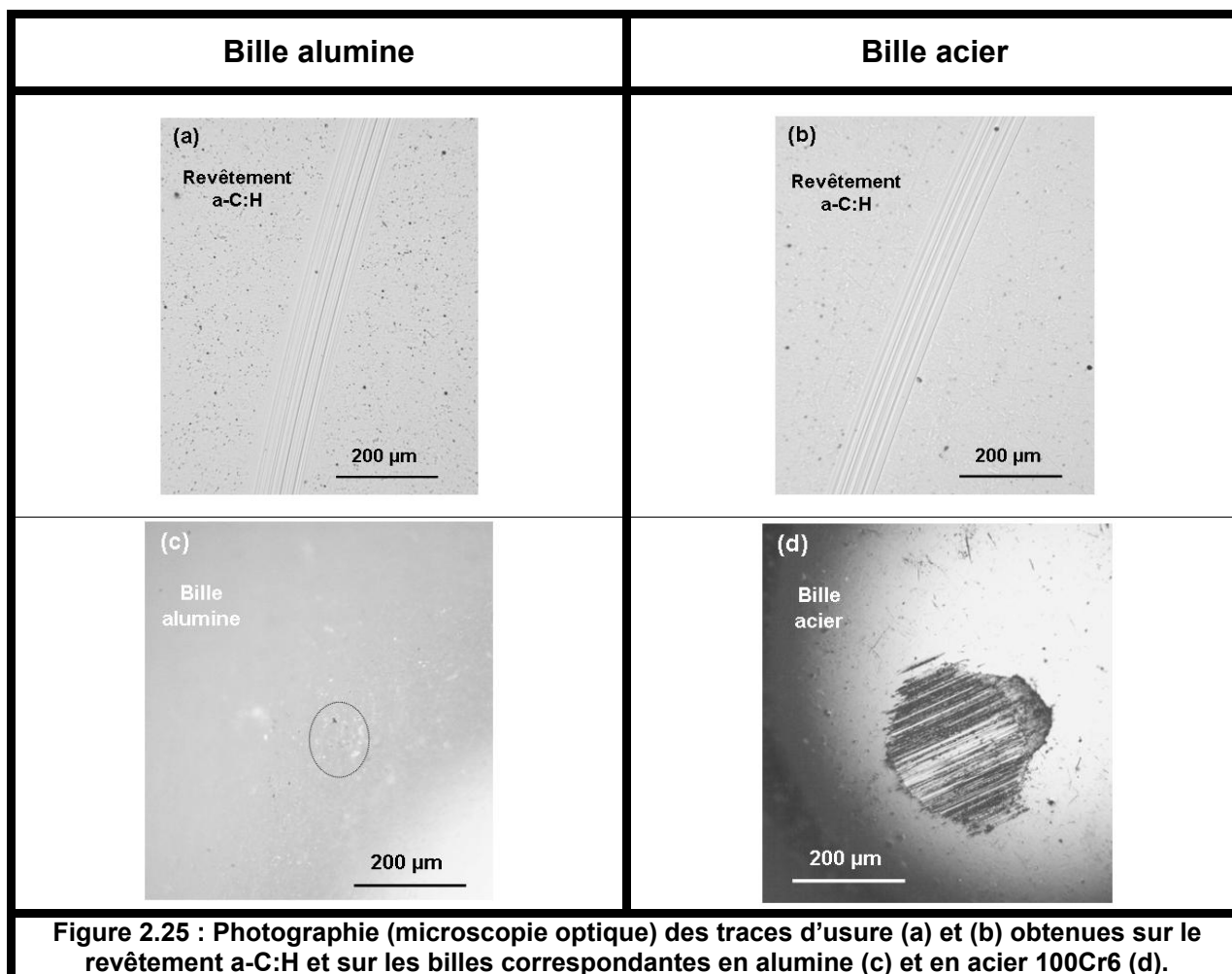


Figure 2.24 : Evolution des coefficients de frottement avec le nombre de cycles en fonction de la nature de la bille : alumine (courbe bleue) et acier (courbe verte)

Les images des traces d'usure observées sur le dépôt et sur les billes sont présentées sur la Figure 2.25.



Les traces d'usure sur le dépôt sont similaires dans les deux cas avec l'apparition de rayures en fond de piste quelle que soit la nature de la bille. Néanmoins, les zones usées sur les deux types de bille présentent des différences notables. On constate en effet que, pour ces conditions de tests, l'usure sur la bille en alumine est très faible et à peine visible contrairement à celle observée sur la bille en acier. La trace d'usure sur la bille en acier montre également la présence d'un tribofilm sur la zone usée.

Les taux d'usure des billes et du dépôt a-C:H, calculés à partir des mesures des traces d'usure sont reportées dans le Tableau 2.11.

Nature bille	Taux d'usure du revêtement a-C:H ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Taux d'usure de la bille ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
alumine	$2 \cdot 10^{-7}$	Non mesurable
acier	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$

**Tableau 2.11 : Valeurs des taux d'usure du revêtement a-C:H et des billes en alumine et en acier.**

Une différence de comportement tribologique (frottement et usure) apparaît donc pour ces revêtements a-C:H en fonction de la nature de la bille. D'autres auteurs ont déjà mis en évidence ce phénomène dans le cas de dépôts DLC [Ron96] [Ahm03] [Li05].

Pour l'essai réalisé avec une bille en acier, la présence du tribofilm sur la bille en fin de test (cf. (d) Figure 2.25) montre une forte réaction entre l'acier et le revêtement a-C:H. Ces réactions sont à l'origine de phénomènes d'adhésion lors du frottement (cf chapitre 1 II.4.), qui peuvent expliquer alors les valeurs plus élevées de coefficients de frottement ainsi que les instabilités au cours de l'essai (cf. Figure 2.24). L'usure importante de la bille en acier provient notamment d'une dureté plus faible comparée à celle de la couche a-C:H testée.

Concernant le test avec une bille en alumine, le coefficient de frottement est légèrement inférieur et plus stable que celui obtenu lors de l'essai avec une bille en acier. Ceci peut provenir d'une inertie chimique plus importante de l'alumine par rapport à l'acier, qui empêche ainsi la création de phénomènes d'adhésion. L'usure plus importante du revêtement dans ce cas s'explique dans un premier temps par une dureté plus importante de l'alumine que de l'acier. De plus, l'étude réalisée Li et al. [Li05] montre que dans des conditions d'humidité importante, l'alumine peut entraîner une dégradation importante du revêtement (par rupture des liaisons C-C) ce qui pourrait expliquer ici également les taux d'usure plus importants obtenus pour le dépôt.

### c) Résumé

Ces caractérisations ont permis de souligner deux principaux aspects :

- une réduction des coefficients de frottement (de 0,02 à 0,05) et des taux d'usure (de  $3 \cdot 10^{-7}$  à  $1,5 \cdot 10^{-7}$ ) pour des dépôts élaborés avec des tensions de polarisation comprises

entre 440 V et 660 V. Cette évolution peut être liée à une augmentation du rapport  $H^3/E^2$  des couches ;

- un comportement tribologique différent face à l'alumine ou à l'acier. Dans les conditions testées, une bille en alumine permet d'obtenir un coefficient de frottement compris entre 0,05 et 0,1 avec un taux d'usure du dépôt de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . En revanche, l'interaction entre la couche a-C:H et une bille en acier donne naissance à des instabilités du coefficient de frottement en cours de test.

### III.3. Bilan

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres d'élaboration sur les propriétés des dépôts a-C:H élaborés dans un équipement PECVD fonctionnant en régime BF à 40 kHz. Ainsi, les deux paramètres les plus importants à contrôler sont la tension de polarisation ainsi que la température de dépôt.

Une augmentation de ces deux paramètres entraîne en effet des modifications du réseau carboné, à l'origine d'une augmentation des contraintes internes, des valeurs de dureté et de module d'Young ainsi que d'une meilleure résistance à l'usure. Les différentes caractérisations effectuées ont ainsi permis de connaître les gammes de propriétés des matériaux a-C:H élaborés dans cet équipement (Tableau 2.12).

Vitesses de croissance ( $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	% at. H total	$\sigma$ int. (-MPa)	$C_{sp^2}/C_{sp^3}$	H (GPa)	E (GPa)
0,5 à 5	25 à 33	200 à 1200	~ 3	16 à 26	115 à 190

**Tableau 2.12 : Bilan des propriétés physico chimiques, microstructurales et mécaniques des couches a-C:H étudiées.**

Cette étude complète également les travaux réalisés par Catherine et Donnelly [Cat89] [Don96] concernant l'influence de la fréquence d'excitation d'un plasma sur les caractéristiques de revêtements a-C:H. En effet, les propriétés obtenues ici (cf. Tableau 2.12) s'avèrent être comparables à celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des dépôts a-C:H élaborés en PECVD RF (cf. chapitre 1 II). Ainsi, d'un point de vue industriel, l'élaboration de revêtements de DLC hydrogénés par PECVD BF permet d'obtenir des dépôts possédant des propriétés mécaniques très intéressantes tout en s'affranchissant des problèmes « procédés » qu'implique la radiofréquence.

De plus, l'association de ce procédé BF avec l'utilisation d'un précurseur tel que le cyclohexane présente plusieurs avantages : l'obtention de vitesses de dépôts relativement élevées (jusqu'à  $5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ainsi qu'une limitation des évolutions de dureté et de module d'Young avec les tensions de polarisation atteintes. En effet, dans la fenêtre paramétrique

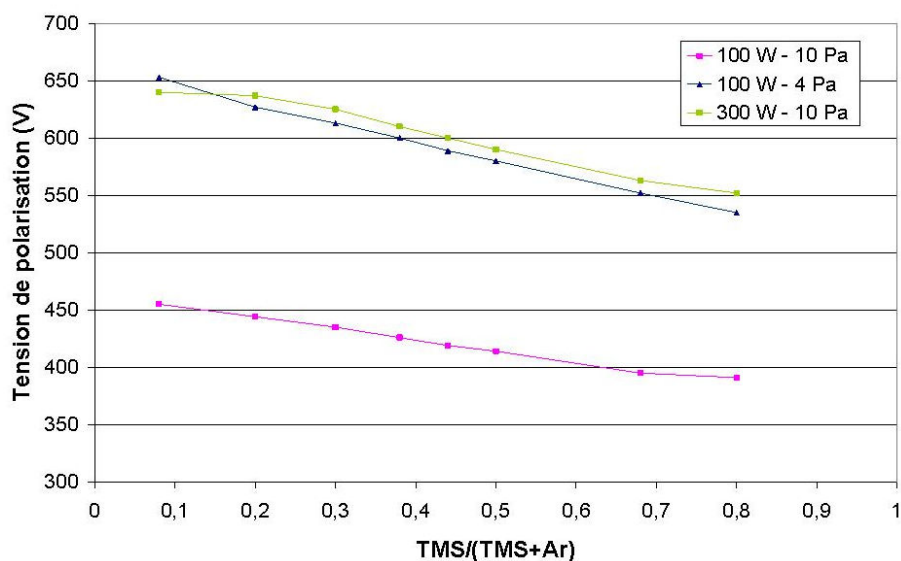
testée, une large gamme de tensions de polarisation peut être utilisée en conservant des propriétés mécaniques intéressantes.

Enfin, ces essais ont permis de mettre en évidence les performances intéressantes, en termes de frottement et d'usure, de ces revêtements a-C:H. On note ainsi la possibilité d'obtenir un dépôt a-C:H possédant une dureté de 21 GPa et un module d'Young de 160 GPa avec un coefficient de frottement moyen dans l'air d'environ 0,15 et un taux d'usure de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (conditions de test : bille acier 100Cr6, vitesse de glissement =  $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $P_{\text{Hertz}} = 830 \text{ MPa}$ ).

#### **IV. Influence des paramètres du procédé sur les propriétés des dépôts a-SiC:H**

##### **IV.1. Conditions expérimentales**

Un mélange gazeux constitué de tétraméthylsilane TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) et d'argon a été utilisé pour l'élaboration de ces dépôts. De même que pour l'étude précédente du mélange cyclohexane/hydrogène, le choix des paramètres d'élaboration a été réalisé à partir d'une étude préliminaire du comportement plasma. La Figure 2.26, présente les résultats de ces mesures et, plus précisément, l'évolution de la tension de polarisation en fonction du mélange gazeux pour différentes pressions et puissances. Le comportement observé pour ce mélange gazeux TMS/Ar est strictement identique à celui obtenu pour un mélange  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{H}_2$  (cf. Figures 2.10 et 2.11). On note en effet l'apparition d'un couple électrode active/plasma plus résistif lorsqu'on diminue la proportion de TMS dans le mélange (diminution des rapports de débits  $\text{TMS}/(\text{TMS}+\text{Ar})$ ) ainsi qu'une diminution de la tension de polarisation quand on augmente la pression de travail (pour une puissance et un mélange gazeux donné) (cf. paragraphe II.1.)



**Figure 2.26 : Évolution de la tension de polarisation en fonction de la composition du mélange gazeux en fonction de la pression de travail et de la puissance plasma.**

Les gammes de paramètres de dépôt utilisés pour l'étude paramétrique des couches a-SiC:H, sélectionnés à partir de cette étude préliminaire sont résumés dans le Tableau 2.13.

Pression de travail [Temps de passage des espèces dans l'enceinte]	Densité de puissance [Tension de polarisation]	TMS/(TMS+Ar)	Ts
4 à 10 Pa [1,1 à 3 s]	0,05 à 0,14 W.cm <sup>-2</sup> [440 à 660 V]	0,24 à 1	100 et 250 °C

**Tableau 2.13 : Gammes de paramètres de dépôt utilisés pour l'étude paramétrique des dépôts a-SiC:H.**

Le débit total a été fixé à 250 sccm pour tous ces essais.

Les temps de passage ont été calculés à partir de l'Équation 2.5.

Cette étude a été menée de façon similaire à celle concernant les dépôts a-C:H, l'objectif étant de mettre également en évidence l'influence des principaux paramètres d'élaboration, à savoir le pourcentage de précurseur dans le mélange gazeux, la pression de travail, la tension de polarisation et la température du substrat, sur la structure et les propriétés mécaniques des dépôts. Ces résultats sont présentés au paragraphe IV.2.

## **IV.2. Caractérisations des dépôts a-SiC:H**

### **IV.2.1. Vitesses de croissance**

La Figure 2.27 présente les évolutions des vitesses de croissance des dépôts a-SiC:H en fonction de la tension de polarisation, de la pression de travail ainsi que de la composition du mélange gazeux.

Ces vitesses de croissance évoluent entre 1 et 8  $\mu\text{m.h}^{-1}$  tous paramètres de dépôt confondus. Les évolutions sont similaires à celles observées pour les dépôts a-C:H (cf. Figure 2.12). Une augmentation des vitesses de croissance des dépôts a ainsi été observée, dans les conditions testées, avec :

- la tension de polarisation grâce à une meilleure dissociation du précurseur,
- la pression de travail (donc le temps de passage des espèces dans l'enceinte),
- la proportion de TMS dans le mélange gazeux par augmentation du nombre d'espèces amenées à contribuer à la croissance de la couche.

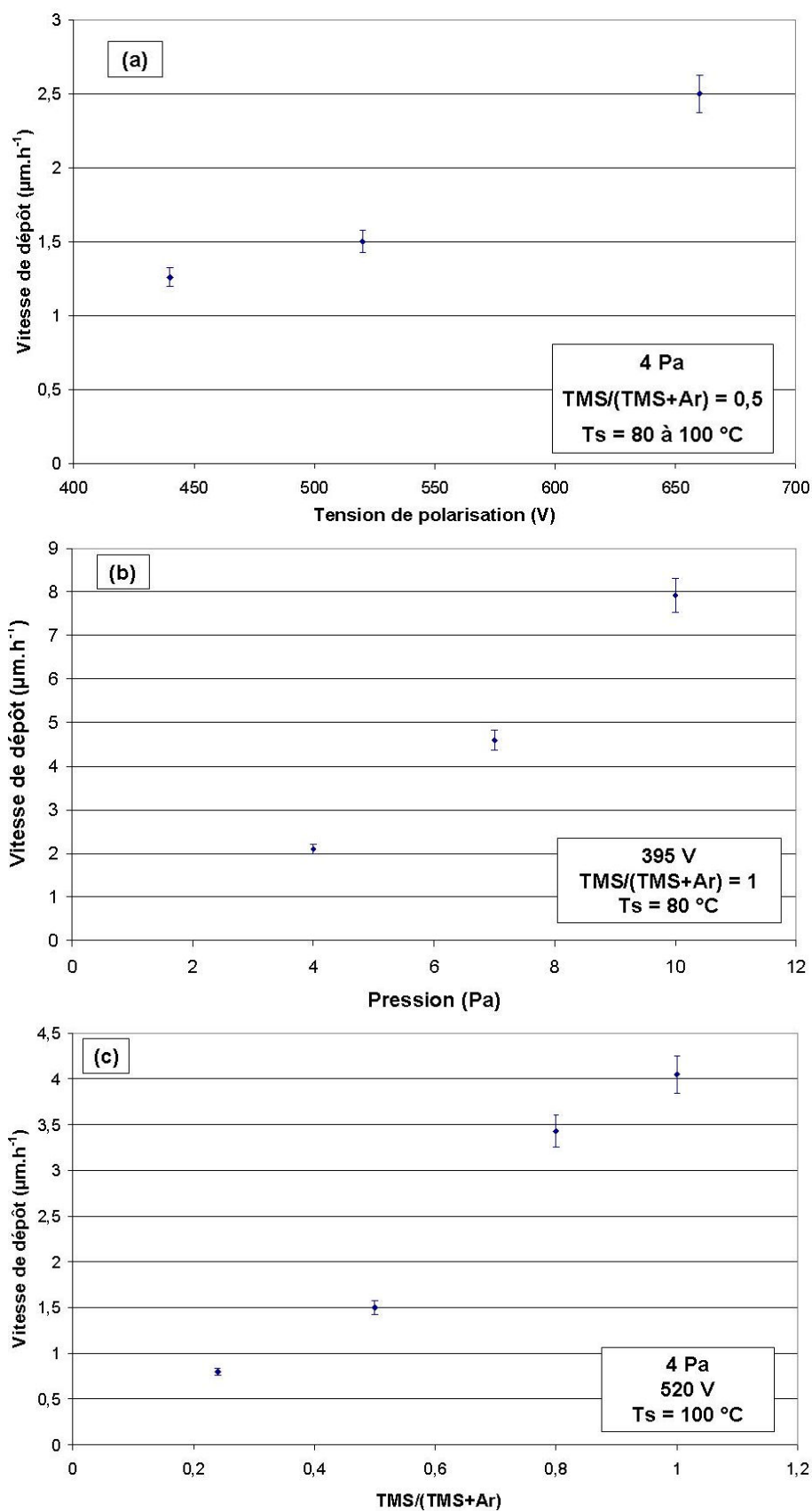


Figure 2.27 : Évolution des vitesses de croissance des couches a-SiC:H en fonction des paramètres d'élaboration (tension de polarisation (a), pression (b) et mélange gazeux (c)).



Concernant la température de dépôt, le Tableau 2.14 montre une diminution de vitesse de dépôt de 2,5 à 1  $\mu\text{m.h}^{-1}$  lorsque la température augmente de 100 °C à 250 °C. De même que pour les couches a-C:H, cette évolution pourrait s'expliquer par une augmentation de la compacité des couches. Les caractérisations suivantes permettront de revenir sur ce point.

Pression (Pa)	TMS/(TMS+Ar)	Tension de polarisation (V)	T <sub>s</sub> (°C)	Vitesse de croissance ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )
4	0,5	660	100	2,5
			250	1

**Tableau 2.14 : Valeurs des vitesses de croissance de deux dépôts a-SiC:H élaborés avec des températures de substrat différentes.**

#### IV.2.2. Dureté et module d'Young

De même que pour l'étude précédente, ces dépôts ont tout d'abord été caractérisés par nanoindentation (ANNEXE 1) afin de mettre en évidence l'influence des paramètres d'élaborations sélectionnés sur les valeurs de dureté et de module d'Young. Les revêtements analysés ont une épaisseur totale d'environ 2  $\mu\text{m}$  et les substrats sont en acier rapide.

La Figure 2.28 ainsi que le Tableau 2.15 présentent l'influence des paramètres d'élaboration (tension de polarisation, pression, mélange gazeux et température du substrat) sur les valeurs de dureté et module d'Young des dépôts a-SiC:H. Pour l'ensemble des paramètres de dépôt testés, les valeurs des propriétés mécaniques des films évoluent entre 7 et 31 GPa pour la dureté et entre 50 et 230 GPa pour le module d'Young.

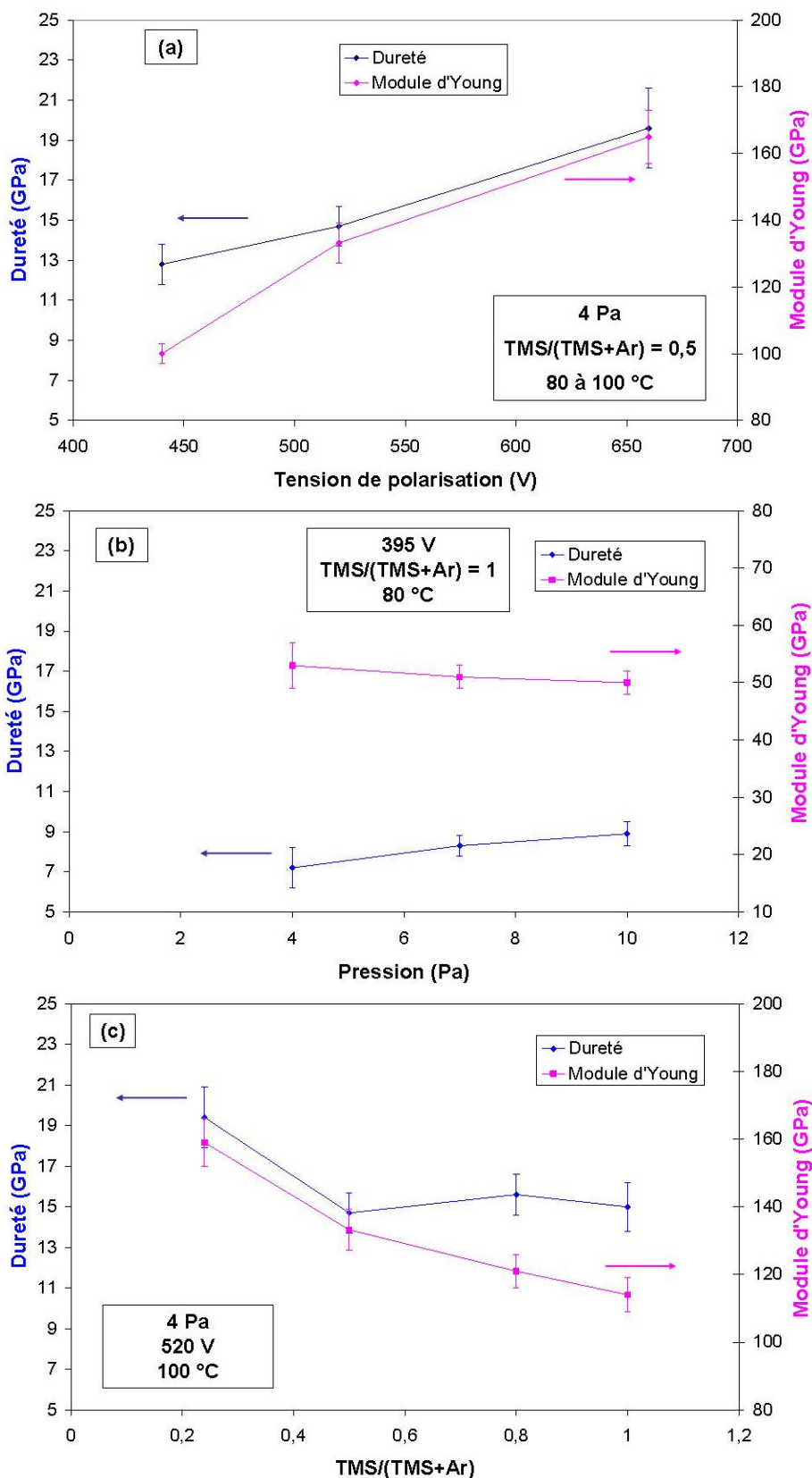


Figure 2.28 : Evolution des duretés et des modules d'Young des couches a-SiC:H en fonction des paramètres d'élaboration ((tension de polarisation (a), pression de travail (b) et mélange gazeux (c)).

Pression (Pa)	TMS/(TMS+Ar)	Tension de polarisation (V)	T <sub>s</sub> (°C)	Dureté (GPa)	Module D'Young (GPa)
4	0,5	660	100	20 ± 2	165 ± 8
			250	31 ± 3	230 ± 15

**Tableau 2.15 : Valeurs de dureté et de module d'Young de deux dépôts a-SiC:H élaborés avec des températures de substrat différentes.**

La modification de la pression de dépôt n'entraîne pas, dans les conditions testées, d'évolution des valeurs de dureté et de module d'Young comme le montre la Figure 2.28 (b). Cependant, des influences significatives de la tension de polarisation, de la composition du mélange gazeux ainsi que de la température de dépôt apparaissent ici, respectivement sur les Figure 2.28 (a) et (c) et dans le Tableau 2.15. De même que pour l'étude des revêtements a-C:H, des analyses microstructurales complémentaires (XPS, FTIR et détermination des contraintes résiduelles) ont été réalisées dans le but d'expliquer ces phénomènes. Les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre.

### IV.2.3. Composition et microstructure

#### a) Analyses par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)

Le principe de la spectroscopie XPS est rappelé en ANNEXE 6. Cette technique a été utilisée dans cette étude afin de déterminer les concentrations relatives du carbone et du silicium, principaux éléments constitutifs de ces dépôts. Une analyse plus précise des pics correspondant à chacun de ces éléments permet également de mettre en évidence les principales liaisons chimiques du dépôt. Il faut cependant rester prudent lors de l'interprétation de ces spectres car la profondeur analysée étant très faible (environ 3 nm), les résultats obtenus ne concernent que l'extrême surface des dépôts.

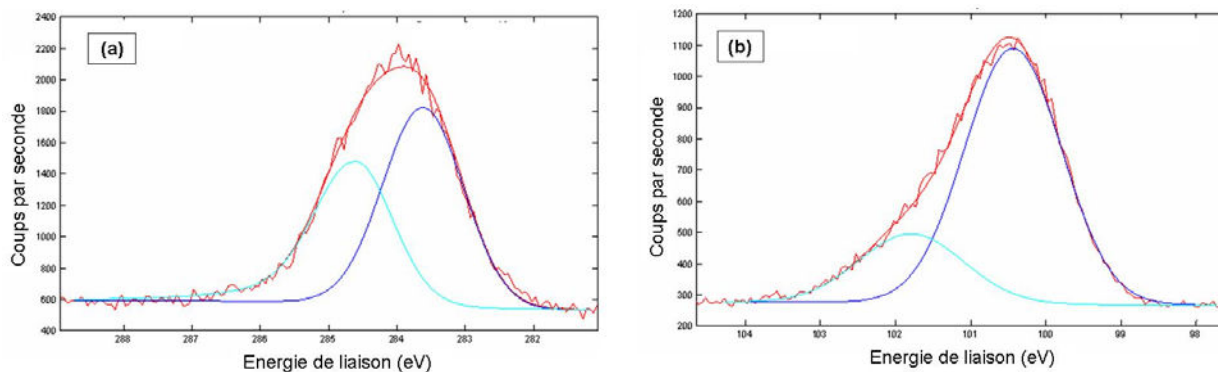
Les dépôts analysés ont une épaisseur de 2 µm et les substrats sont en silicium. Le Tableau 2.16 résume les résultats des analyses élémentaire et quantitative des différents dépôts en fonction de leurs paramètres d'élaboration. Ces dépôts sont identiques à ceux qui ont également été testés en nanoindentation.

Conditions d'élaboration		Composition atomique			
TMS/(TMS+Ar)	Tension de polarisation (V)	C	O	Si	N
0,5	440	56,7	20,7	22,3	0,3
0,5	520	57,9	18,9	22,9	0,2
0,5	660	58,0	18,0	23,6	0,4
0,24	520	60,4	17,1	22,1	0,4
0,8	520	59,6	17,6	22,4	0,4

**Tableau 2.16 : Composition atomique des dépôts a-SiC:H en fonction des paramètres d'élaboration. (4 Pa et  $T_s < 100$  °C) (Précision sur la mesure : 5 % en relatif).**

Ces analyses révèlent une composition élémentaire similaire pour tous les dépôts, à savoir, un pourcentage atomique de silicium et de carbone de l'ordre de 22-24 % et 57-60 % respectivement. Les variations de tension de polarisation et de composition du mélange gazeux effectuées ne mettent donc pas en évidence d'évolution significative du rapport Si/C. Ce rapport est de l'ordre de 0,4 pour tous les dépôts analysés. Une teneur en oxygène non négligeable comprise environ entre 17 et 21 % apparaît également pour l'ensemble de ces couches. Cependant, un profil de répartition en profondeur, obtenu après abrasion ionique, montre une disparition complète (dans la limite de sensibilité de la technique soit environ 0,3 %) de l'oxygène dès 90 s d'abrasion ce qui correspond à une profondeur d'environ 5,4 nm. Les quantités d'oxygène présentées dans le Tableau 2.16 correspondraient donc à une oxydation de l'extrême surface des dépôts. Une telle oxydation est couramment observée après exposition à l'air de composés contenant l'élément silicium [Sou06] [Ogw99].

Une étude des formes chimiques des éléments C et Si a également été réalisée, par déconvolution avec des gaussiennes des pics correspondants. La Figure 2.29 présente les principales composantes des pics C1s (a) et Si2p (b) observées sur les spectres de tous les dépôts. Pour le carbone, ces deux composantes sont situées à 283,6 eV et 284,6 eV et correspondent respectivement à des liaisons C-Si et C-C. Pour le silicium, les deux principales composantes apparaissent à 100,4 eV et 101,7 eV, correspondant respectivement à des liaisons Si-C et Si(O<sub>x</sub>C<sub>y</sub>).



**Figure 2.29 : Exemple de pic C1s (a) et Si2p (b) obtenus par XPS pour un dépôt a-SiC:H élaboré à 4Pa, 520 V, 100°C et avec un rapport TMS/(TMS+Ar) = 0,5.**

Aucune évolution significative des proportions de ces différentes composantes n'a été observée pour cette série d'échantillons mais l'XPS n'est pas la technique la plus adaptée pour cette étude car ces résultats ne concernent que l'extrême surface des dépôts qui se trouve être de plus oxydée. C'est la raison pour laquelle ces dépôts ont également été analysés par infrarouge afin d'étudier plus précisément les natures des liaisons chimiques.

### b) Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

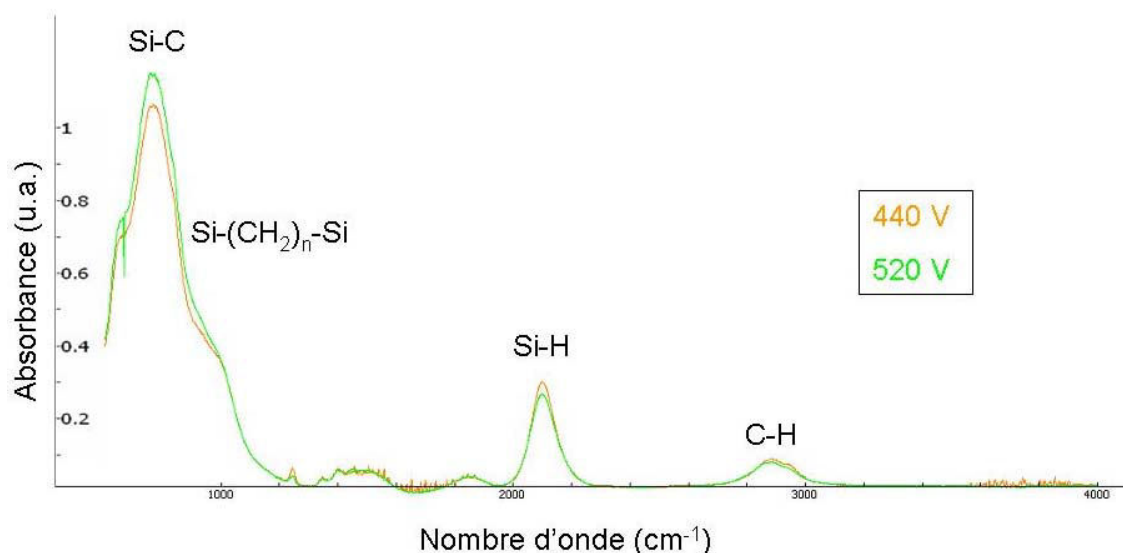
#### (FTIR)

Ces analyses ont été réalisées sur des dépôts d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, sans sous-couche d'accroche afin d'obtenir une réponse directement représentative du dépôt. De plus, les dépôts ont été réalisés sur un substrat de germanium (poli deux faces) transparent sur la gamme de longueur d'onde étudiée. Le principe de la spectrométrie FTIR ainsi que les conditions d'analyse utilisées dans cette étude sont données en ANNEXE 7.

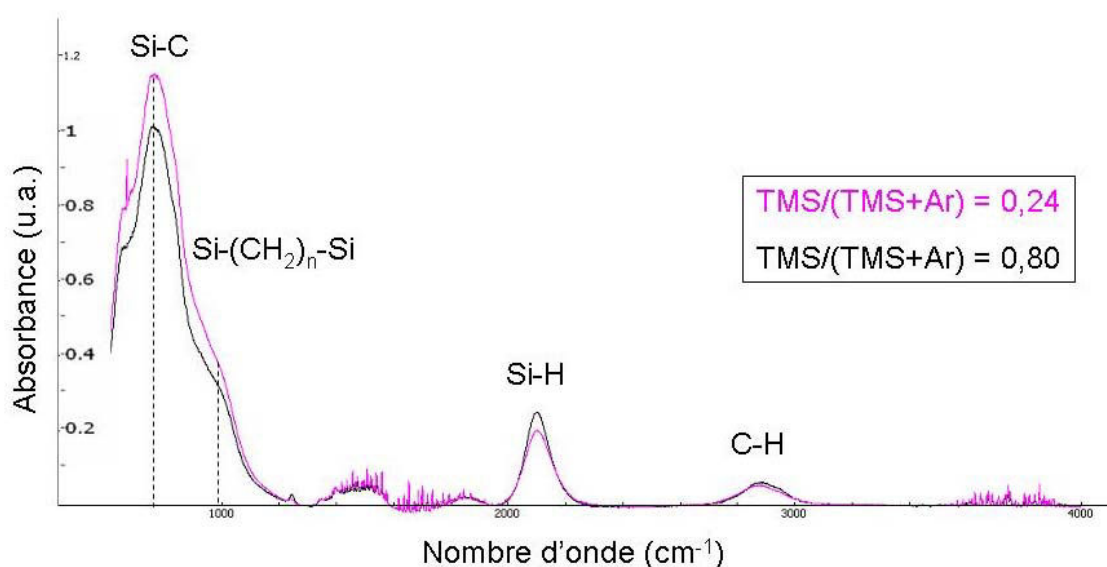
Les Figures 2.30, 2.31 et 2.32 présentent les spectres infrarouge de différents dépôts en fonction de leurs paramètres d'élaboration (tension de polarisation, composition du mélange gazeux et température de dépôt). Ces dépôts correspondent à ceux caractérisés précédemment par nanoindentation et XPS.

Les principales bandes d'absorption présentes sur l'ensemble de ces spectres correspondent aux contributions des liaisons Si-C à  $760\text{ cm}^{-1}$ , Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si vers  $998\text{ cm}^{-1}$ , Si-H vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ , puis C-H dans la zone  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 2.30 met en évidence l'influence de la tension de polarisation sur la structure chimique de deux dépôts. Il apparaît, dans ces conditions, une très légère diminution des contributions des liaisons C-H et Si-H au profit des liaisons Si-C avec une augmentation de la tension de polarisation. Ces évolutions peuvent s'expliquer par une augmentation du bombardement ionique créé par la polarisation qui entraîne une diminution de la quantité d'hydrogène lié au sein du matériau. La diminution des liaisons entre l'hydrogène et les autres éléments de la couche en croissance favorise ainsi la création des autres liaisons du carbone et du silicium.



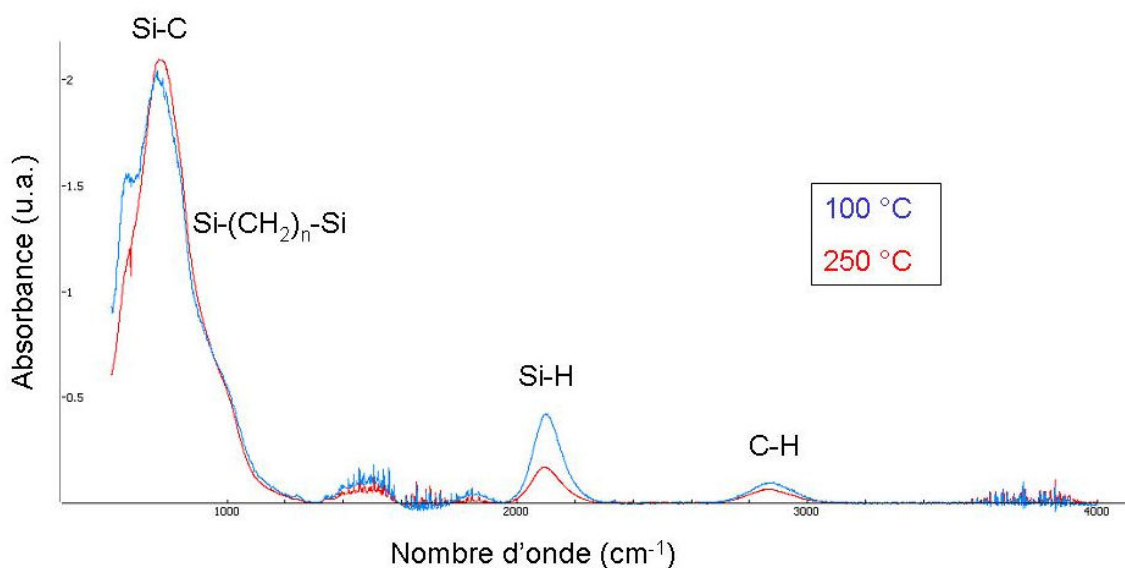
**Figure 2.30 : Spectres IR de deux dépôts a-SiC:H élaborés à 4 Pa,  $T_s < 100$  °C, avec un rapport  $TMS/(TMS+Ar) = 0,5$  et deux tensions de polarisation différentes 440 V et 520 V.**



**Figure 2.31 : Spectres IR de deux dépôts a-SiC:H élaborés à 4 Pa, 520 V,  $T_s = 90$  °C et avec deux mélanges gazeux différents  $TMS/(TMS+Ar) = 0,24$  et  $0,8$ .**

L'influence du mélange gazeux et plus précisément du pourcentage de TMS présent dans ce mélange apparaît sur la Figure 2.31. Ces spectres montrent une diminution des intensités des bandes attribuées aux liaisons C-H et Si-H lorsque le pourcentage de TMS diminue. Cette étude étant réalisée à débit total constant, une diminution du pourcentage de TMS se traduit naturellement par une augmentation d'argon dans le mélange. L'énergie des liaisons Si-H (<3,10 eV) et C-H (3,51 eV) étant inférieures à celle d'une liaison C-C (3,70 eV), un phénomène de bombardement ionique par les ions argon peut donc être à l'origine de cette évolution.

De plus, un examen plus approfondi des pics Si-C et Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si montre une légère augmentation des quantités de liaisons Si-C relativement aux liaisons Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si (rapport des hauteurs des pics) lorsque la proportion de TMS augmente. Les liaisons Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si sont représentatives des liaisons C-C. Une évolution similaire a déjà été observée par Soum Glaude [Sou06] sur des dépôts de ce type et cette augmentation relative des liaisons Si-C par rapport aux liaisons C-C peut être expliquée par une limitation de fragmentation du TMS lorsqu'il est introduit en plus grande quantité dans le mélange. En effet, une moins bonne dissociation aurait pour conséquence la diminution des ruptures des liaisons Si-C du TMS limitant ainsi la création de liaisons C-C.



**Figure 2.32 : Spectres IR de deux dépôts a-SiC:H élaborés à 4 Pa, 660 V, avec un rapport TMS/(TMS+Ar) = 0,5 et deux températures de substrat 100 et 250 °C.**

Enfin, la Figure 2.32, présente les évolutions entre deux spectres de dépôts a-SiC:H élaborés avec des températures de substrat différentes. Ces spectres mettent en évidence une diminution importante des intensités des bandes Si-H et C-H lorsque la température augmente de 100 °C à 250 °C.

Ainsi, quel que soit le paramètre d'élaboration testé, des évolutions similaires sont observées à savoir une diminution des liaisons C-H et Si-H au profit de liaisons C-C et Si-C. Cette diminution de la quantité d'hydrogène liée au silicium et au carbone, peut, dans ces trois cas, être à l'origine d'un phénomène de compaction des couches et expliquer ainsi l'augmentation des duretés mises en évidence précédemment (Figure 2.28).

### c) Détermination des contraintes résiduelles

Pour compléter cette étude, les contraintes résiduelles de ces dépôts a-SiC:H ont également été déterminées. Le Tableau 2.17 présente les valeurs des contraintes résiduelles, thermiques et intrinsèques obtenues par la méthode de la courbure (ANNEXE 4).

Les calculs ont été effectués en considérant un coefficient de dilatation thermique de  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la couche de a-SiC:H.

Tension de polarisation (V)	Ts (°C)	Module d'Young (GPa)	$\sigma_{\text{res}}$ (-MPa)	$\sigma_{\text{th}}$ (-MPa)	$\sigma_{\text{int}}$ (-MPa)
440	80	100	320	130	190
520	90	135	400	200	200
660	100	165	620	290	330
660	250	236	2020	1200	820

**Tableau 2.17 : Détermination des différentes contributions des contraintes en fonction des tensions de polarisation et de la température de substrat. (TMS/(TMS+Ar) = 0,5 et  $\tau_p = 1$  s).**

Il convient tout d'abord de noter que l'ensemble de ces dépôts sont soumis à des contraintes résiduelles de compression, de même que pour les dépôts a-C:H précédemment étudiés. Il apparaît cependant que pour deux dépôts a-C:H et a-SiC:H possédant des niveaux de dureté et de module d'Young équivalents, les contraintes obtenues pour ces dépôts a-SiC:H restent bien inférieures à celles des dépôts a-C:H (cf. Tableau 2.7).

De plus, le calcul de la contribution thermique permet de mettre en évidence, comme pour les dépôts a-C:H, une légère augmentation des contraintes intrinsèques avec la tension de polarisation ainsi qu'une augmentation plus importante avec la température du substrat. Ces évolutions sont en accord avec les phénomènes qui ont pu être mis en évidence par les analyses FTIR ainsi que par les mesures de nanoindentation, à savoir, une augmentation de la compacité des couches qui se traduit par une diminution des liaisons Si-H et C-H au profit des liaisons Si-C et C-C (Figure 2.30, Figure 2.32) ainsi qu'une augmentation significative des duretés et des modules d'Young (Figure 2.28 (a) et Tableau 2.15).

#### IV.2.4. Propriétés tribologiques

Les tests ont été réalisés sur le tribomètre bille/plan décrit en ANNEXE 8. L'objectif de ces essais est de connaître le comportement des revêtements a-SiC:H étudiés précédemment et de comparer les résultats obtenus avec les essais réalisés sur les dépôts a-C:H dans des conditions identiques.



### a) Influence de la tension de polarisation

De même que pour les revêtements a-C:H, trois dépôts a-SiC:H élaborés avec différentes tensions de polarisation ont été testés. Les essais ont été réalisés à l'air avec une température de  $20 \pm 2$  °C et un taux d'humidité compris entre 30 % et 50 %.

Les paramètres sélectionnés sont strictement identiques à ceux utilisés pour cette même étude sur les couches a-C:H, à savoir : une bille en alumine de diamètre 8 mm, une charge de 5 N, une vitesse de glissement de  $16 \text{ cm.s}^{-1}$  et une distance totale parcourue d'environ 7700 m (cf. Tableau 2.8).

Les courbes représentant l'évolution des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles apparaissent sur la Figure 2.33 pour trois dépôts a-SiC:H élaborés avec des tensions de polarisation de 440 V, 520 V et 660 V.

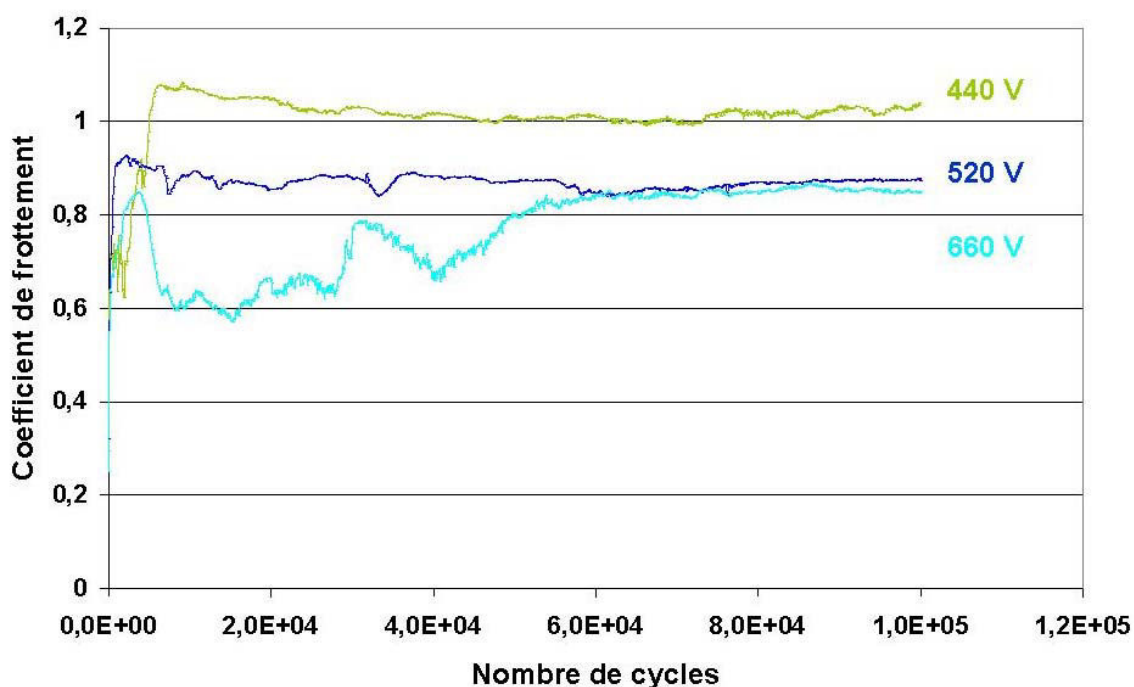
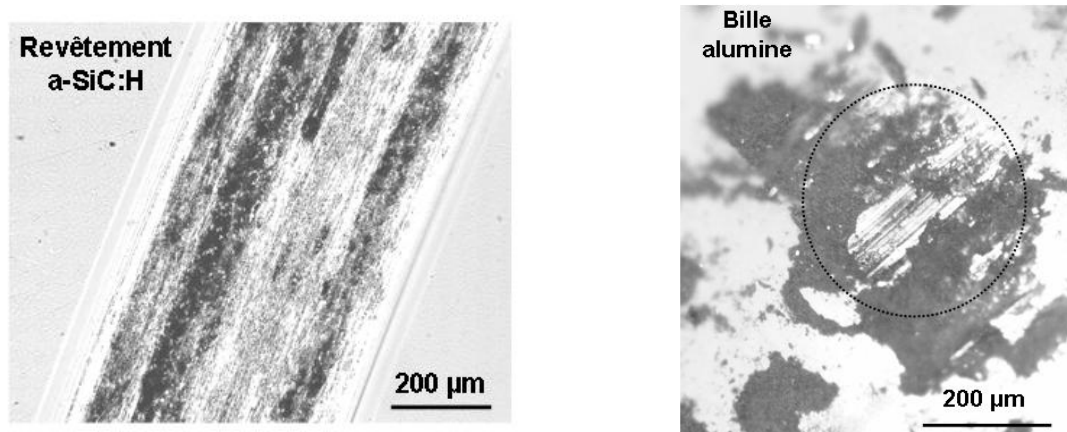


Figure 2.33 : Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour 3 dépôts élaborés avec des tensions de polarisation de 440 V, 520 V et 660 V. Les autres paramètres sont identiques :  $T_s < 100$  °C, une pression de 4 Pa, et un rapport TMS/(TMS+Ar) de 0,5.

Une évolution similaire est constatée pour ces trois échantillons. On note en effet l'apparition de coefficients de frottement très élevés, supérieurs à 0,7, dès le début des tests puis une dégradation rapide et complète des couches au-delà de 3000 tours, soit une distance parcourue d'environ 250 m. S'établit ensuite un contact direct entre l'acier du substrat et celui de la bille avec l'apparition d'un coefficient de frottement compris entre 0,8 et 1, caractéristique d'un tel contact [Mou95].

Les zones usées sur les couches et les billes deviennent alors très importantes. La Figure 2.34 présente un exemple de piste obtenue sur le dépôt a-SiC:H élaboré à 660 V ainsi que la trace d'usure laissée sur la bille en fin de test.

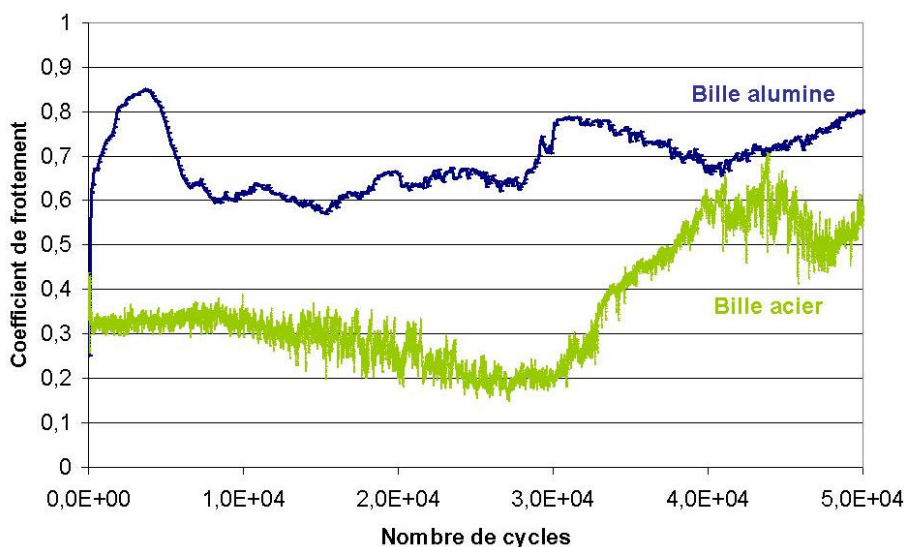
Ces comportements sont donc très différents de ceux qui avaient été observés dans les mêmes conditions pour les revêtements a-C:H pour lesquels les coefficients sont compris entre 0,02 et 0,05 avec des taux d'usure du dépôt de l'ordre de  $1,5$  à  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .



**Figure 2.34 : Photographies (microscope optique) des traces obtenues sur le dépôt et sur la bille en fin de test. Exemple du dépôt réalisé à 660 V.**

#### **b) Influence de la nature de la bille : Alumine, acier**

Les comportements tribologiques de ces dépôts a-SiC:H ont également été testés avec différentes natures de billes. Pour cela, un revêtement a-SiC:H a été sélectionné, puis testé dans les mêmes conditions avec une bille en acier 100Cr6 et une bille en alumine. Les paramètres de tests sont identiques à ceux utilisés lors de cette même étude d'influence de la nature bille pour les dépôts a-C:H, à savoir des diamètres de billes de 6 mm, une charge de 3 N, une vitesse de glissement de  $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et une distance totale parcourue d'environ 2400 m (cf. Tableau 2.10). Le revêtement sélectionné a été élaboré avec une tension de polarisation de 660 V, un rapport TMS/(TMS+Ar) de 0,5, une pression de 4 Pa et une température de substrat  $T_s$  de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sa dureté et son module d'Young sont de l'ordre de 20 GPa et de 165 GPa respectivement. Les courbes représentant les évolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles sont présentées sur la Figure 2.35.



**Figure 2.35 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour un dépôt a-SiC:H frottant contre une bille en alumine (courbe bleue) et une bille en acier (courbe verte).**

On constate un comportement différent dès les premiers cycles de test avec un coefficient de frottement contre l'acier de l'ordre de 0,3 nettement inférieur à celui obtenu avec la bille en alumine. De telles valeurs de coefficient de frottement ont déjà été mises en évidence par d'autres auteurs sur ce même type de couche frottant dans l'air contre de l'acier [Sou06] et la formation sur une faible épaisseur d'un oxyde qui permettrait de diminuer la valeur du coefficient de frottement pourrait être une hypothèse envisageable pour expliquer ce comportement. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant concernant l'étude des couches a-C:H dopées au silicium.

Cependant, l'usure du dépôt reste importante même contre une bille en acier. Ainsi, comme dans le cas de la bille en alumine, une usure complète de la couche est observée dans ces conditions au-delà de 30000 cycles expliquant alors l'augmentation du coefficient de frottement sur la Figure 2.35.

### c) Résumé et comparaison avec les dépôts a-C:H

Les essais précédents ont permis de mettre en évidence que deux couches a-C:H et a-SiC:H présentant des valeurs de dureté et de module d'Young similaires et testées dans les mêmes conditions (bille acier de diamètre 6mm, dans l'air ( $40\% < HR < 50\%$ ),  $22^{\circ}\text{C}$ ,  $20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{\text{Hertz}} \sim 830 \text{ MPa}$ ), possèdent un comportement tribologique différent. En effet, les valeurs de coefficient de frottement et de taux d'usure du revêtement a-SiC:H (cf. Tableau 2.18) restent nettement supérieures à celles obtenues dans le cas de la couche a-C:H.

Nature du dépôt	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de frottement (moyen)	Taux d'usure du revêtement ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
a-C:H	21	160	0,15	$3 \cdot 10^{-8}$
a-SiC:H	20	165	0,25	$5 \cdot 10^{-6*}$

**Tableau 2.18 : Dureté, module d'Young et propriétés tribologiques de revêtements a-C:H et a-SiC:H.**

\*Valeur obtenue pour des essais réalisés avec un nombre de cycles < 30000.

### IV.3. Bilan

De même que pour l'étude des revêtements a-C:H, ce travail a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques de revêtements a-SiC:H élaborés dans cet équipement PECVD fonctionnant en régime BF. Les différentes caractérisations ont révélé un rôle prédominant de trois grandeurs : la tension de polarisation, la proportion de TMS dans le mélange gazeux ainsi que la température du substrat sur lequel croît le dépôt.

Des modifications de nature des liaisons chimiques dans le matériau ainsi que des évolutions importantes de leurs propriétés mécaniques ont en effet pu être reliées à ces trois facteurs. Ainsi, dans les gammes de paramètres testées, une élévation de la tension de polarisation ou de la température de dépôt ou encore une augmentation de la quantité d'argon dans le mélange gazeux, provoque une limitation des liaisons C-H et Si-H au profit de liaisons C-C et Si-C, créant alors un phénomène de compaction des couches à l'origine d'une augmentation de leur dureté et de leurs contraintes internes. Les propriétés obtenues dans cette étude sont résumées dans le Tableau 2.19.

Vitesses de croissance ( $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	% at. Si	Si/C	$\sigma$ int. (-MPa)	H (GPa)	E (GPa)
1 à 8	22	0,4	200 à 800	7 à 31	50 à 230

**Tableau 2.19 : Bilan des propriétés physico chimiques, microstructurales et mécaniques des couches a-SiC:H étudiées**

Concernant les propriétés tribologiques, les tests effectués avec une bille en acier ont permis de mettre en évidence un coefficient de frottement de l'ordre de 0,3 et un taux d'usure d'environ  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (conditions de test : bille acier, vitesse de glissement =  $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $P_{\text{Hertz}} = 830 \text{ MPa}$ ).

## V. Conclusions

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, de décrire le dispositif expérimental employé (réacteur PECVD BF) pour l'ensemble de ce travail. Il a également montré l'intérêt de l'utilisation d'un procédé BF pour l'élaboration de ce type de revêtements DLC. En effet, même si les mécanismes de croissance diffèrent légèrement par rapport à un régime RF, par exemple, les propriétés mécaniques obtenues sont similaires. Ce résultat est très intéressant d'un point de vue industriel car il montre la possibilité de réaliser des revêtements DLC performants (dureté, comportement tribologique) en s'affranchissant des problèmes causés par la RF.

Dans un deuxième temps, ce chapitre constitue une référence pour la suite du travail. En effet, ces études préliminaires ont permis de mettre en évidence les principales caractéristiques structurales et mécaniques de deux matériaux de base : a-C:H et a-SiC:H élaborés dans cet équipement en PECVD BF. Une étude de l'influence des principaux paramètres d'élaboration, à savoir le pourcentage de précurseur dans le mélange gazeux, le temps de passage des espèces dans l'enceinte (régulé par la pression de travail et les débits de gaz), la tension de polarisation et la température du substrat sur la structure et les propriétés mécaniques des dépôts a été réalisée pour ces deux types de revêtements.

Les analyses microstructurales (ERDA, RAMAN, RMN, FTIR et XPS) et mécaniques (nanoindentation, détermination des contraintes résiduelles), ont permis de mettre en évidence l'influence de la polarisation et de la température du substrat sur les propriétés de ces deux types de revêtements. En effet, pour a-C:H comme pour a-SiC:H, une augmentation de l'un ou l'autre de ces paramètres dans les gammes testées, entraîne une augmentation de la compacité des dépôts avec pour conséquence une augmentation des duretés, modules d'Young mais également des contraintes intrinsèques. Ce phénomène apparaît de la même façon dans le cas des couches a-SiC:H lorsque le pourcentage de TMS est diminué dans le mélange gazeux.

De plus, ces caractérisations ont montré une différence importante dans les niveaux de contraintes intrinsèques de ces revêtements. Ainsi, pour deux revêtements possédant une dureté et un module d'Young équivalents, de l'ordre de 20 GPa et 160 GPa respectivement, la couche a-SiC:H possède des contraintes intrinsèques d'environ -330 MPa inférieures (en valeur absolue) à celles obtenues pour la couche a-C:H qui sont de l'ordre de -840 MPa.

Enfin, les tests tribologiques ont également révélé des comportements très différents en termes de frottement et d'usure pour les deux natures de revêtements. En effet, des essais réalisés dans des conditions identiques sur un dépôt a-C:H et un dépôt a-SiC:H sélectionnés

indiquent que les performances du revêtement a-C:H restent bien supérieures à celles du revêtement a-SiC:H.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre sert de base pour la suite du travail dont l'objectif est de proposer et d'étudier des solutions d'optimisation des performances mécaniques des revêtements ainsi caractérisés. Plusieurs voies ont été envisagées (dopage, multicouches, texturation de surface) et les résultats de ces travaux font l'objet des chapitres suivants.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [Ahm03]** S.I.-U. AHMED, G. BREGLIOZZI, H. HAEFKE, Microfrictional properties of diamond-like carbon films sliding against silicon, sapphire and steel, *Wear* 254, (2003), 1076-1083.
- [Bee84]** D. BEEMAN, J. SILVERMANN, R. LYND, M.R. ANDERSON, Modeling studies of amorphous carbon, *Physical Review B* 30, (1984), 870-875.
- [Bli98]** R. BLINCY, D. ARICONY, P. CEVCY, I. POCSIKZ, M. KOOSZ, Z. TRONTELJX, Z. JAGLIJCICX,  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance and electron spin resonance of amorphous hydrogenated carbon, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10, (1998), 6813-6824.
- [Cas05]** C. CASIRAGHI, A.C. FERRARI, J. ROBERTSON, Raman Spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon, *Physical Review B* 72 085401, (2005).
- [Cat87]** Y. CATHERINE, A. PASTOL, Ion flux measurements in discharges used for amorphous carbon film deposition, *E-MRS Meeting 17*, (1987), 145-151.
- [Cat89]** Y. CATHERINE, Deposition of amorphous hydrogenated carbon films in low and high frequency discharges, *Materials Science Forum* 52, (1989), 175-196.
- [Cli00]** M. CLIN, M. BENLAHSEN, A. ZEINERT, K. ZELLAMA, C. NAUD, Effect of annealing on the structural and electrical properties of d.c. multipolar plasma deposited a-C:H films, *Thin Solid films* 372, (2000), 60-69.
- [Don96]** K. DONNELLY, D.P. DOWLING, T.P. O'BRIEN, A. O'LEARY, TC KELLY, Comparison of diamond-like carbon films deposited from 40 KHz and 13.56 MHz r.f. plasmas, *Diamond and Related Materials* 5, (1996), 445-447.
- [Don99]** C. DONNET, J. FONTAINE, F. LEFEBVRE, A. GRILL, V. PATEL, C. JAHNES, Solid state  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance investigations of hydrogenated amorphous carbon, *Journal of Applied Physics* 85, 1999, 3264-3270.
- [Fer00/1]** A.C. FERRARI, J. ROBERTSON, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61, (2000), 14095-14107.
- [Fer00/2]** A.C. FERRARI, B. KLEINSORGE, G. ADAMOPOULOS, J. ROBERTSON, W.I. MILNE, V. STOLOJAN, L.M. BROWN, A. LIBASSI, B.K. TANNER, Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, (2000), 765-768.
- [Fer08]** A.C. FERRARI, Non-destructive Characterisation of Carbon films, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 25-82.

- [Gri92]** A. GRILL, V. PATEL, Characterization of diamondlike carbon films by infrared spectroscopy?, Applied Physics Letters 60, (1992), 2089-2091.
- [Köh85/1]** K. KOHLER, J.W. COBURN, D.E. HORNE, E. KAY, Plasma potentials 13.56 MHz RF argon glow discharges in a planar system, Journal of Applied Physics 57, (1985), 59-66.
- [Köh85/2]** K. KOHLER, D.E. HORNE, J.W. COBURN, Frequency dependence of ion bombardment of grounded surfaces in RF argon glow discharges in a planar system, Journal of Applied Physics 58, (1985), 3350-3355.
- [Koi90]** P. KOIDL, C. WAGNER, B. DISCHLER, J. WAGNER, M. RAMSTEINER, Material Science Forum 52, (1990), 41.
- [Lej04]** M. LEJEUNE, M. BENLAHSEN, R. BOUZERAR, Stress and structural relaxation in amorphous hydrogenated carbon films, Applied Physics Letters 84, (2004), 344-346.
- [Li05]** H. LI, T. XU, C. WANG, J. CHEN, H. ZHOU, H. LIU, Tribochemical effects on the friction and wear behaviours of diamond-like carbon film under high relative humidity condition, Tribology Letters 19, (2005), 231-238.
- [Mai05]** N. MAITRE, S. CAMELIO, A. BARRANCO, T. GIRARDEAU, E. BREELE, Physical and chemical properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD in a low self-bias range, Journal of Non-crystalline Solids 351, (2005), 877-884.
- [Mar95]** C. De MARTINO, F. DEMICHILIS, A. TAGLIAFERRO, M. PATRINI, A. RIZZI, M. FONTAINE, J.M. LAYET, Diamond and Related Materials 4, (1995), 996.
- [Mar03]** F.C. MARQUES, R.G. LACERDA, A. CHAMPI, V. STOLOJAN, D.C. COX, R.P. SILVA, Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon, Applied Physics Letters 83, (2003), 3099-3101.
- [Mou95]** E. MOUNIER, Etude des transferts de matière et d'énergie dans un réacteur de dépôt par pulvérisation cathodique et caractérisation des couches de carbones obtenues, Thèse de doctorat de l'université de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992, 160.
- [Ogw99]** A.A. OGWU, R.W. LAMBERTON, P.D. MAGUIRE, J.A. McLAUGHLIN, The effect of the substrate bias on the Raman spectra and thermal stability of diamond-like carbon (DLC) and silicon-modified DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD), Journal of Applied Physics 32, (1999), 981-987.
- [Rob87]** J. ROBERTSON, E.P. O'REILLY, Electronic and atomic structure of amorphous carbon, Physical Review B 35, (1987), 2946-2957.
- [Rob02]** J. ROBERTSON, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R 37, (2002), 129-281.
- [Ron96]** H. RONKAINEN, J. LIKONEN, J. KOSKINEN, S. VARJUS, Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings, Surface and Coatings Technology 79, (1996), 87-94.



- [Ron08]** H. RONKAINEN, K. HOLMBERG, Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings, in: Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 155-200.
- [Sou06]** A. SOUM-GLAUDE, Analyses expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique, Thèse de doctorat de l'université de Perpignan, 2006.
- [Tam94]** M.A. TAMOR, W.C. VASSEL, Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films, Journal of Applied Physics 76, (1994), 3824-3830.
- [Tom99]** E. TOMASELLA, Etude structurale de couches minces a-C:H déposés par plasma de méthane à 13.56MHz : Influence des diluants Ar et Helium, Thèse de doctorat de l'université de Franche Comté, N°47, (1999).
- [Tom03]** E.TOMASELLA, L. THOMAS, C. MEUNIER, M. NADAL, S. MIKHAILOV, Coupled effects of bombarding ions energy on the microstructure and stress level of RFPECVD a-C:H films: correlation with Raman spectroscopy, Surface and Coatings Technology 174-175, (2003), 360-364.
- [Tur87]** G. TURBAN, Les décharges luminescentes du type diode excites en radiofréquence. Modèles élémentaires et énergie d'impact des ions positifs, Interactions plasmas froids matériaux, journées d'études Oléron 87.
- [Zou89]** J.W. ZOU, K. SCHMIDT, K. REICHEL, B. DISCHLER, The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Journal of Applied Physics 67, (1989), 487-494.



# CHAPITRE 3

## DOPAGE ET ÉLABORATION DE SYSTÈMES MULTICOUCHES

I.	INTRODUCTION.....	115
II.	ETUDE DES REVETEMENTS a-C:H DOPES AU SILICIUM.....	115
II.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	115
II.2.	<i>Composition et microstructure</i> .....	117
II.2.1.	Analyse quantitative (XPS, ERDA) .....	117
II.2.2.	Analyses Raman.....	119
II.2.3.	Contraintes résiduelles .....	121
II.3.	<i>Propriétés mécaniques et tribologiques</i> .....	123
II.3.1.	Dureté et module d'Young .....	123
II.3.2.	Propriétés tribologiques .....	124
II.4.	<i>Bilan</i> .....	128
III.	ÉTUDE DES MULTICOUCHES a-C:H/a-SiC:H ET a-C:H/Si-DLC .....	129
III.1.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	129
III.2.	<i>Architecture des empilements</i> .....	132
III.3.	<i>Caractérisations mécaniques</i> .....	134
III.3.1.	Contraintes résiduelles .....	134
a)	Multicouches a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H <sup>b</sup> .....	134
b)	Multicouches a-C:H/Si-DLC .....	138
c)	Bilan .....	138
III.3.2.	Dureté et module d'Young .....	139
a)	Multicouches a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H <sup>b</sup> .....	139
b)	Multicouches a-C:H/Si-DLC .....	143
c)	Bilan .....	143
III.3.3.	Propriétés tribologiques .....	144
a)	Influence de la période .....	144
b)	Influence de la nature de la couche associée à la couche a-C:H.....	148
c)	Bilan .....	149
III.3.4.	Résistance de ces revêtements face à des sollicitations de traction uniaxiale et de flexion 4-points .....	150
a)	Objectifs.....	150
b)	Essais de flexion 4 points .....	151
c)	Essais de traction uniaxiale .....	155
d)	Bilan .....	159
IV.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	160
	BIBLIOGRAPHIE.....	163



### **3. CHAPITRE 3 : Dopage et élaboration de systèmes multicouches**

#### **I. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est l'étude de deux systèmes associant les propriétés des revêtements monocouches amorphes a-C:H et a-SiC:H présentés au chapitre 2. Le but étant de proposer des dépôts possédant des niveaux de contrainte résiduelle limités, autrement dit pouvant être élaborés avec des épaisseurs plus importantes que celles généralement rencontrés dans le cas de revêtements DLC monocouches, tout en conservant des propriétés mécaniques et tribologiques intéressantes.

Les deux solutions testées ont été obtenues à partir des précurseurs mis en œuvre dans le chapitre précédent (le cyclohexane  $C_6H_{12}$  et le tetraméthylsilane TMS  $Si(CH_3)_4$ ) et correspondent à :

- un revêtement qui peut être qualifié de composite a-C:H/a-SiC:H, autrement dit, son élaboration est effectuée à partir d'un mélange gazeux des deux précurseurs. Ce mélange revient en fait à réaliser un dopage de la couche a-C:H par du silicium tout en s'affranchissant de l'utilisation de silane dont les propriétés d'inflammabilité compliquent souvent l'emploi. Ces couches seront nommées Si-DLC dans la suite de cette étude ;
- un revêtement multicouche correspondant à un empilement de couches a-C:H/a-SiC:H ou a-C:H/Si-DLC.

Des systèmes similaires apparaissent déjà dans la bibliographie (cf. chapitre 1 paragraphe III.), et les potentialités mises en évidence ont motivé ce travail. Son objectif est alors de compléter ces études en menant une analyse des compositions, microstructures, propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements dopés ou en structure multicouches pouvant être obtenus par une technique de PECVD BF à partir de cyclohexane et de TMS.

Les caractéristiques observées sur ces deux systèmes ainsi que leur comparaison par rapport à celles des revêtements monocouches a-C:H ou a-SiC:H font l'objet de ce chapitre.

#### **II. Etude des revêtements a-C:H dopés au silicium**

##### **II.1. Conditions expérimentales**

Ces revêtements Si-DLC ont été élaborés dans le même équipement de PECVD alimenté en basses fréquences (40 kHz) que celui utilisé pour l'étude précédente (chapitre 2).

Le mode opératoire est identique à celui décrit au chapitre 2 (cf. chapitre 2 paragraphe II.3.3.) à savoir, un décapage chimique (acétone, éthanol) puis ionique (plasma d'argon hydrogéné) des substrats. L'élaboration ensuite d'une sous-couche d'accroche en a-SiC:H avec une épaisseur d'environ 400 nm et enfin la réalisation de la couche Si-DLC d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, à partir d'un mélange gazeux constitué de cyclohexane, d'hydrogène et de tétraméthylsilane (TMS).

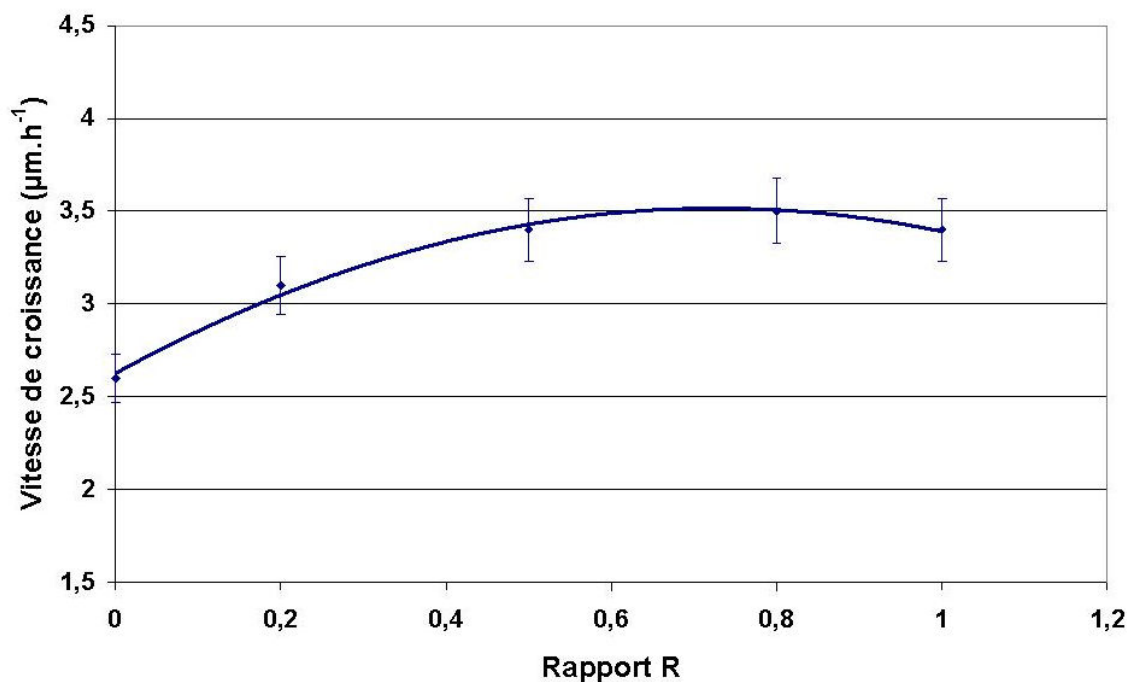
L'objectif de ces essais est de mettre en évidence l'influence de la composition de ce mélange gazeux sur les caractéristiques des dépôts obtenus. Pour cela, une couche a-C:H a été sélectionnée comme référence, puis, tout en conservant une pression de travail, une tension de polarisation et un débit de gaz total identiques, le cyclohexane (précurseur de la couche a-C:H) est progressivement remplacé par du tétraméthylsilane (précurseur de la couche a-SiC:H). Le rapport : [débit de TMS/débit total de (TMS + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)] sera désigné par R dans la suite de ce travail. Une valeur nulle de ce rapport (R = 0) correspond à un dépôt a-C:H alors qu'une valeur de R égale à 1 correspond à un dépôt de nature a-SiC:H. Le gaz vecteur utilisé est de l'hydrogène. Son débit a été fixé à 25 sccm pour toute l'étude.

Les valeurs de R étudiées ici sont : 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1. Pour tous ces cas, les autres paramètres d'élaboration sont maintenus constants et leurs valeurs sont résumées dans le Tableau 3.1.

Pression (Pa)	Débit total (sccm)	Ts (°C)	Tension de polarisation (V)
4	125	<150	660

**Tableau 3.1: Paramètres d'élaboration utilisés pour l'étude des dépôts Si-DLC.**

La Figure 3.1 présente l'évolution des vitesses de croissance des dépôts ainsi élaborés en fonction du rapport R.



**Figure 3.1 : Évolution des vitesses de croissance des dépôts Si-DLC en fonction de la valeur du rapport R.**

Il apparaît sur ce graphique, pour  $R \leq 0,5$ , une augmentation significative de la vitesse de dépôt lorsque du TMS est incorporé dans le mélange gazeux à la place du cyclohexane. Cette évolution a également été mise en évidence par d'autres auteurs dans le cas de mélange TMS/benzène [Yi98] et TMS/méthane [Ben07]. Ceci pourrait en effet s'expliquer par le plus faible potentiel d'ionisation du TMS comparé aux précurseurs hydrocarbonés tels que le méthane, le benzène ou encore le cyclohexane utilisé dans cette étude.

Des analyses microstructurales ainsi que des caractérisations mécaniques ont ensuite été réalisées de façon à étudier les propriétés de ces dépôts Si-DLC élaborés en PECVD BF à partir de cyclohexane et de tétraméthylsilane et les résultats obtenus font l'objet du paragraphe II.2.

## II.2. Composition et microstructure

### II.2.1. Analyse quantitative (XPS, ERDA)

De même que pour l'étude précédente des couches a-SiC:H (cf. chapitre 2), la technique XPS (ANNEXE 6) a été utilisée ici pour établir les compositions atomiques des dépôts Si-DLC en fonction du mélange gazeux utilisé. Le Tableau 3.2 présente les résultats de cette analyse élémentaire et quantitative lorsque R évolue entre 0 et 1.

R	Composition atomique (% atomique)				
	C	O	Si	N	C/Si
0	89,3	9,8	0	0,9	-
0,2	81,6	11,5	6,4	0,6	12,7
0,5	73,1	11,8	14,5	0,6	5,0
0,8	65,0	12,8	21,6	0,6	3,0
1	68,6	14,1	17,1	0,2	4,0

**Tableau 3.2: Composition atomique des dépôts Si-DLC obtenu par XPS en fonction du mélange gazeux (Précision sur la mesure : 5 % en relatif).**

Ces valeurs montrent que l'incorporation de TMS dans le mélange gazeux permet d'obtenir, dans ces conditions, des revêtements contenant jusqu'à plus de 20 % at. de silicium. Les compositions atomiques obtenues pour les mélanges gazeux contenant les plus grandes proportions de TMS (R= 0,8 et 1) correspondent à celles mises en évidence dans le chapitre 2 précédent lors de l'étude des dépôts a-SiC:H (cf. chapitre 2 Tableau 2.16).

La quantité d'oxygène observée dans ces dépôts pourrait provenir comme nous l'avions vu pour les dépôts a-SiC:H d'une oxydation de surface lors de leur exposition à l'air (cf. chapitre 2 IV.2.3.a)).

L'étude des formes chimiques du carbone et du silicium par déconvolution, à l'aide de gaussiennes, des pics C1s et Si2p a permis de mettre en évidence les différentes contributions de ces deux pics. Concernant le spectre C1s, l'incorporation de silicium dans les dépôts donne naissance à un pic correspondant aux liaisons C-Si dont l'aire augmente proportionnellement avec la quantité de silicium présente dans le dépôt.

Pour compléter ces analyses, les deux premiers échantillons de cette série, correspondant à R=0 et R=0,2, ont également été caractérisés par ERDA (ANNEXE 2) afin de connaître leur teneur totale en hydrogène (lié et libre). Ces analyses ont révélé une concentration en hydrogène de 25 % at. pour R=0 et de 30 % at. pour R=0,2 (précision  $\pm 2$  % at.). Cette augmentation de la quantité d'hydrogène a déjà été observée par certains auteurs lors de l'incorporation de silicium par l'intermédiaire de TMS dans des dépôts de type DLC élaborés en PECVD [Zha00] [Pap02] [Ise06] [Ben07]. Ceci peut en particulier s'expliquer par la composition chimique du TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) qui permet l'incorporation d'une quantité importante d'hydrogène. Les travaux menés par Racine et al. à partir d'un mélange gazeux constitué d'éthane et de silane ( $\text{SiH}_4$ ) ne présentent d'ailleurs aucune augmentation d'hydrogène en fonction du pourcentage de silicium incorporé [Rac01].



### II.2.2. Analyses Raman

Cette série d'échantillons a également été caractérisée par spectroscopie RAMAN (ANNEXE 3) avec une longueur d'onde excitatrice ( $\lambda$ ) de 514 nm. Les spectres obtenus en fonction de R sont présentés sur la Figure 3.2.

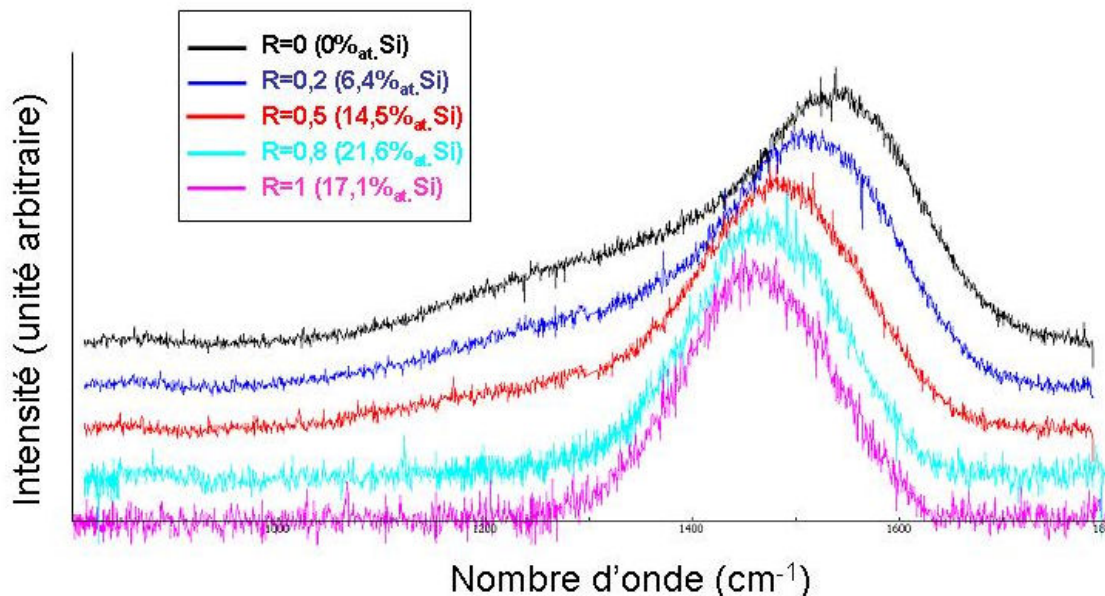
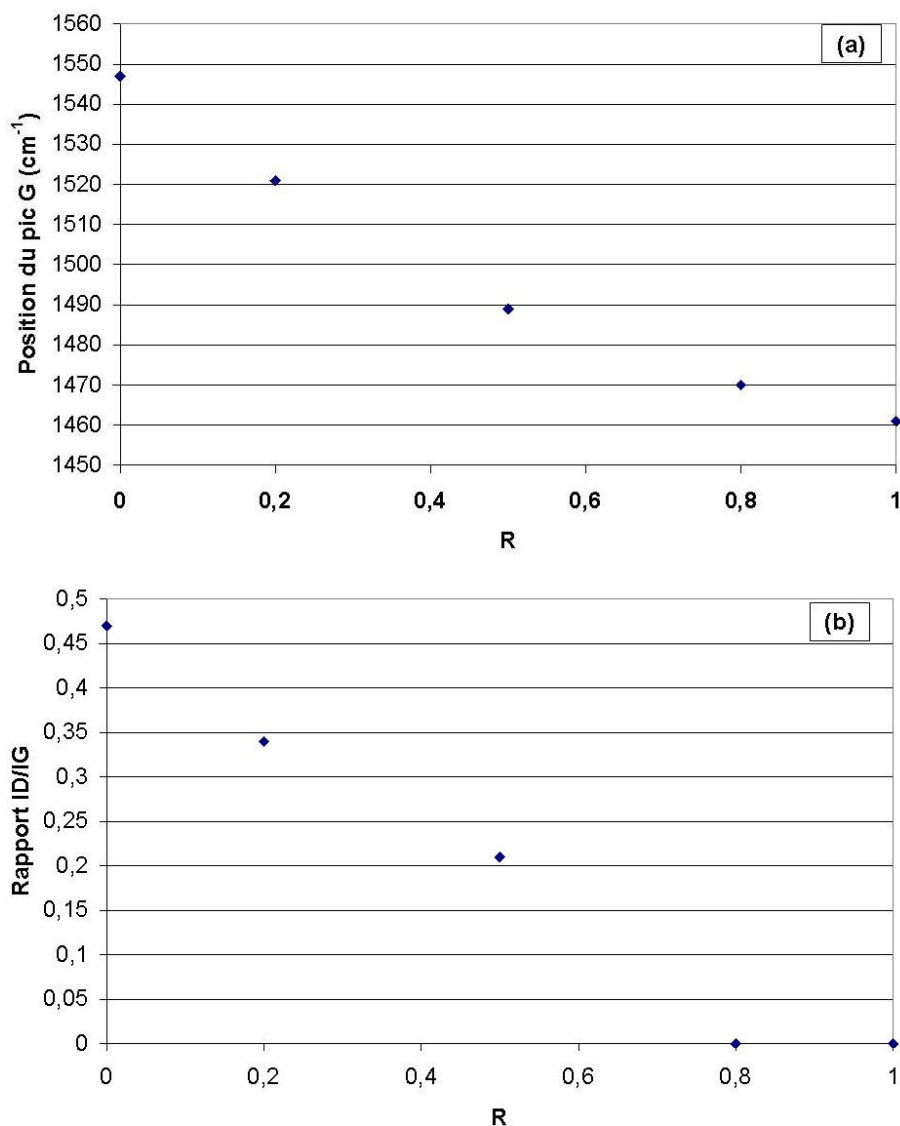


Figure 3.2 : Spectres Raman ( $\lambda = 514$  nm) des dépôts Si-DLC en fonction du rapport R.

Les spectres correspondant à des valeurs de R comprises entre 0 et 0,5 laissent apparaître les deux bandes D et G caractéristiques des revêtements DLC (cf. chapitre 2 III.2.4.b)) alors que les deux autres ( $R = 0,8$  et  $1$ ) ne présentent qu'une seule bande symétrique centrée autour de  $1460-1470$   $\text{cm}^{-1}$ . Des gaussiennes ont ensuite été utilisées pour déconvoluer ces spectres et obtenir ainsi des informations précises sur la position et l'intensité de ces différents pics (cf. chapitre 2 Figure 2.15). Conformément à ce que d'autres auteurs ont pu mettre en évidence lors de l'étude de DLC dopés au silicium à partir de TMS [Zha98] [Zha00] [Ise06] [Ben07], un déplacement significatif de la bande G apparaît ici lorsque R augmente, autrement dit, lorsque la quantité de silicium incorporée dans le dépôt est augmentée. Cette modification s'accompagne également d'une diminution du rapport  $I_D/I_G$  (rapport des intensités des deux bandes) puis d'une disparition totale de la bande D lorsque la quantité de silicium atteint 17 % (pour  $R \geq 0,8$ ). Ces deux évolutions, correspondant au déplacement de la bande G ainsi qu'à la variation du rapport  $I_D/I_G$ , sont représentées sur la Figure 3.3 en fonction de la valeur de R.



**Figure 3.3 : Évolution de la position du pic G (a) et du rapport  $I_D/I_G$  (b) en fonction des valeurs de R.**

Ces données montrent un déplacement de la bande G de  $1547 \text{ cm}^{-1}$  à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.3 (a)) ainsi qu'une diminution du rapport  $I_D/I_G$  de 0,47 jusqu'à une valeur nulle (Figure 3.3 (b)) lorsque R varie de 0 à 1. Ces évolutions coïncident avec celles mises en évidence par Papakonstantinou et al. [Pap02] sur des dépôts réalisés en PECVD RF à partir d'un mélange de TMS et d'acétylène.

La position de la bande G apporte des informations sur la microstructure du film et plus particulièrement sur les énergies et angles des liaisons, or, l'incorporation de silicium dans les dépôts entraînent la formation de liaisons Si-C possédant une énergie plus faible ( $< 3,10 \text{ eV}$ ) que les liaisons C-C ( $3,70 \text{ eV}$ ) pouvant ainsi expliquer le décalage du pic vers les plus faibles nombres d'onde [Zha98]. De plus, le déplacement de cette bande G peut également être attribué à une diminution des contraintes compressives des dépôts lorsque du silicium est introduit dans le film [Zha00]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe II.2.3.

Concernant le rapport  $I_D/I_G$ , il a été vu précédemment (cf. chapitre 2 III.2.4 b)) qu'une diminution de ce rapport, pour ce type de dépôt, correspond à une réduction de la taille des agrégats de carbone  $C_{sp^2}$  présents dans la couche. La diminution du rapport  $I_D/I_G$  observée sur la Figure 3.3 (b) avec le rapport R peut alors s'expliquer par une ouverture des agrégats de  $C_{sp^2}$  due à l'incorporation de silicium et au réarrangement de ces  $C_{sp^2}$  sous forme de chaîne limitant ainsi la taille de ces agrégats **[Rac01]**. Une étude récente, menée par Veres et al. **[Ver06]**, sur des dépôts élaborés à partir d'un mélange de TMS et de méthane a par ailleurs permis de révéler que cette incorporation de silicium ne s'effectuait pas de manière homogène dans les couches. En effet, des analyses Raman réalisées dans le domaine du visible (488 nm) et de l'infrarouge (785 nm) sur leurs dépôts ont permis de mettre en évidence la présence d'un certain nombre d'agrégats de  $C_{sp^2}$  ne présentant pas d'incorporation de silicium.

Enfin, certaines études ont également montré que cette réduction de taille des agrégats de  $C_{sp^2}$  avec l'incorporation de silicium, s'accompagnait d'une augmentation du nombre de liaisons de type  $sp^3$ . Bendavid et al. **[Ben07]** ont estimé, à partir des analyses Raman et en utilisant la méthode proposée par Ferrari et Robertson **[Fer00/1]**, une augmentation de la composante  $sp^3$  de leurs dépôts de 30 % pour un dépôt a-C:H exempt de silicium, à environ 55 % pour un dépôt contenant 13 % at. de silicium. L'augmentation de cette composante  $sp^3$  s'explique par le fait que le silicium, de par sa structure électronique, entraîne la formation d'un réseau Si-C uniquement tétravalent. Des analyses récentes de spectres RMN du silicium 29 par Iseki et al. **[Ise06]** confirment en effet la présence de ce réseau tétravalent.

De plus, il a été vu précédemment que le dopage des dépôts a-C:H avec du silicium par l'intermédiaire de TMS augmente leur teneur en hydrogène (cf. II.2.1). Ainsi, l'augmentation de TMS dans le mélange gazeux, entraîne également l'apparition d'une structure polymérique  $sp^3 CH_n$  ( $n > 1$ ) stabilisée par une teneur importante en hydrogène de ces dépôts.

Ces analyses Raman ont ainsi permis de mettre en évidence les modifications structurales en fonction de la quantité de silicium incorporée de dépôts élaborés en PECVD BF à partir d'un mélange  $C_6H_{12}/TMS$ . Les paragraphes suivants permettent d'approfondir cette étude en s'intéressant notamment aux évolutions observées sur les contraintes résiduelles, les duretés et les modules d'Young ainsi que sur les propriétés tribologiques de ces revêtements.

### II.2.3. Contraintes résiduelles

Les contraintes de ces dépôts Si-DLC ont été déterminées à partir de la méthode de la courbure décrite en ANNEXE 4 pour des épaisseurs de dépôt de 2  $\mu m$ .

Les contraintes obtenues pour ces dépôts restent compressives quelle que soit la quantité de silicium incorporée et leur évolution en fonction du rapport R apparaît sur la Figure 3.4.

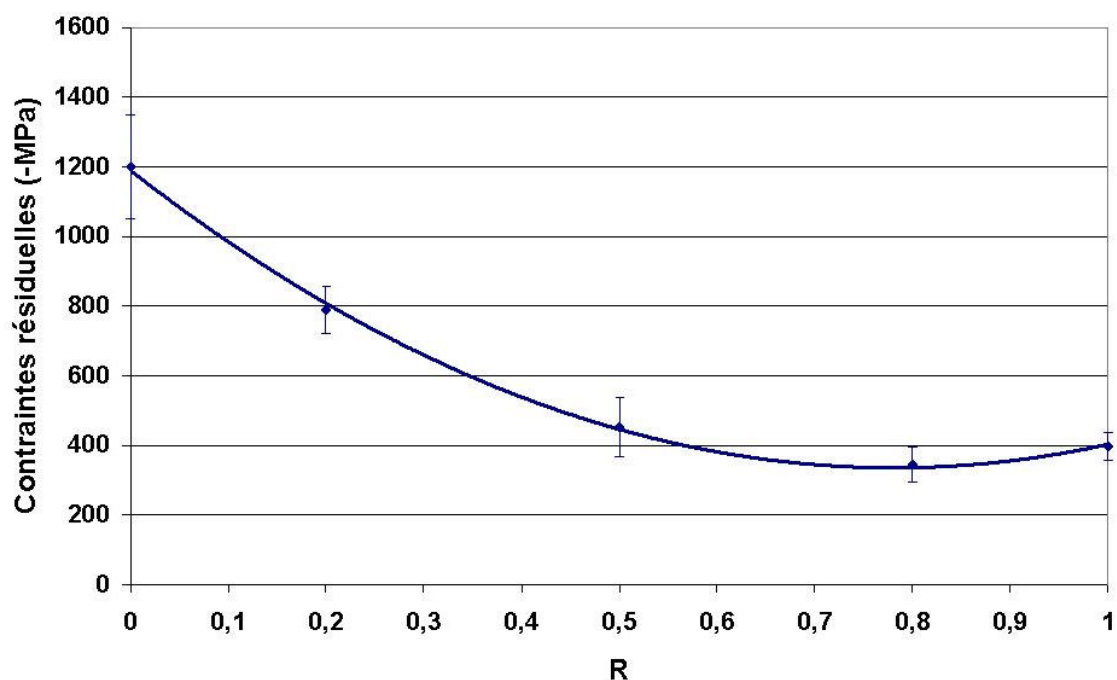


Figure 3.4 : Evolution des contraintes résiduelles des dépôts Si-DLC en fonction du rapport R.

Ce graphique met en évidence une diminution des contraintes résiduelles des dépôts avec R. Plus précisément, on constate une diminution importante (en valeur absolue) d'environ -1200 MPa à -400 MPa lorsque R varie entre 0 et 0,5 puis une stabilisation pour  $R \geq 0,5$  autour de -400 MPa. Une telle saturation a déjà été mise en évidence par d'autres auteurs [Yi98] [Ben07].

Ces dépôts Si-DLC permettent ainsi d'obtenir, dès 14 % de silicium incorporé ( $R = 0,5$ ) un gain de plus de 65 % sur les valeurs de contraintes résiduelles par rapport à celles d'un revêtement a-C:H non dopé ( $R=0$ ).

La couche élaborée avec  $R=1$  présente un niveau de contrainte de -400 MPa plus faible que celui obtenu au chapitre précédent (-620 MPa) (cf. Chapitre 2 Tableau 2.17) pour un dépôt a-SiC:H élaboré à la même tension de polarisation (660 V). L'origine de cette différence peut provenir de la nature du gaz diluant utilisé. En effet, lors de l'étude des couches a-SiC:H, le TMS était mélangé avec de l'argon alors qu'ici le mélange de base auquel est incorporé progressivement le TMS est composé d'hydrogène. La valeur plus élevée obtenue précédemment pourrait donc provenir d'un bombardement ionique plus intense créé par les ions argon.

La diminution des contraintes résiduelles avec le taux de silicium introduit dans les couches est conforme avec les évolutions des spectres Raman étudiés au paragraphe précédent.

Ainsi, l'augmentation de la teneur en TMS dans le mélange gazeux s'accompagne d'une hydrogénation des dépôts qui augmente le nombre de liaisons C-H permettant ainsi la relaxation des couches et la diminution de leurs niveaux de contraintes.

### II.3. Propriétés mécaniques et tribologiques

#### II.3.1. Dureté et module d'Young

Des essais de nanoindentation (ANNEXE 1) ont ensuite été effectués sur cette même série de dépôt. Les résultats obtenus en fonction de R sont présentés sur la Figure 3.5.

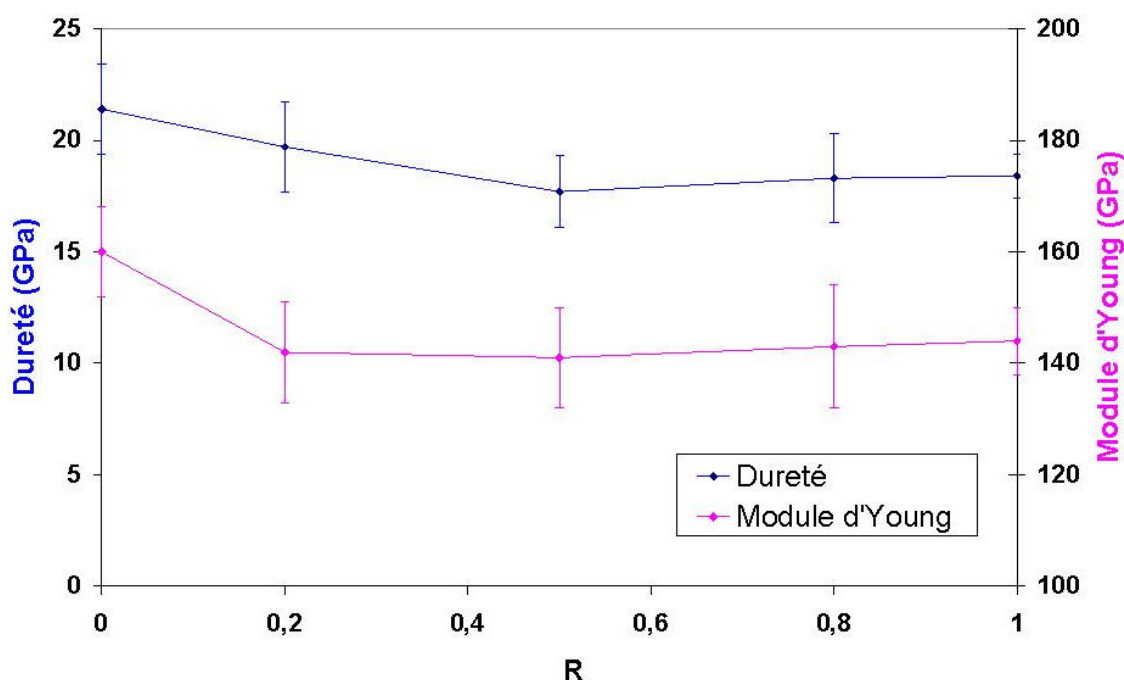


Figure 3.5 : Évolution des duretés et modules d'Young en fonction du rapport R.

De même que pour l'évolution des contraintes résiduelles, cette Figure 3.5 met en évidence une légère diminution de dureté de 22 GPa à 18 GPa lorsque R passe de 0 à 0,5 puis montre ensuite une stabilisation autour de 18 GPa pour  $R \geq 0,5$ . Une diminution du module d'Young d'environ 160 GPa à 145 GPa est également constatée lorsque R varie de 0 à 0,2. Le module d'Young se stabilise ensuite autour de 145 GPa pour les autres échantillons. La diminution de ces propriétés mécaniques suit une évolution similaire à celle observée précédemment concernant les contraintes résiduelles (Figure 3.4) et peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité d'hydrogène de ces dépôts ainsi que par la création de liaisons Si-C, Si-H et C-H d'énergies plus faibles que les liaisons C-C.

### II.3.2. Propriétés tribologiques

Les propriétés tribologiques de cette série d'échantillons ont ensuite été évaluées à l'aide du tribomètre bille/plan (ANNEXE 8) déjà utilisé lors de l'étude précédente des deux monocouches.

Le but de ces essais est de mettre en évidence l'influence du dopage réalisé sur les propriétés de frottement et d'usure des dépôts dans des conditions de test données. De même que précédemment, les tests ont été réalisés dans l'air avec une humidité relative de l'ordre de 40-50 % et une température d'environ  $20 \pm 2$  °C. Les paramètres fixés pour ces essais sont détaillés dans le Tableau 3.3.

Matériau bille	Diamètre bille (mm)	Charge (N)	Pression de Hertz initiale (MPa)	Vitesse de glissement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	Distance parcourue (m)
acier (100Cr6)	6	3	~830	20	4400

Tableau 3.3 : Paramètres de test utilisés pour les essais tribologiques sur la série d'échantillons Si-DLC.

La Figure 3.6 présente l'évolution des coefficients de frottement obtenus en fonction de R sur cette série d'échantillons Si-DLC dans les conditions précédemment citées. Les valeurs indiquées ci-dessous correspondent à une valeur moyenne du coefficient de frottement stabilisé après les 10000 premiers cycles et jusqu'à la fin du test (50000 cycles). Les barres d'erreur représentent la gamme de variation du coefficient de frottement observée pendant cette période.

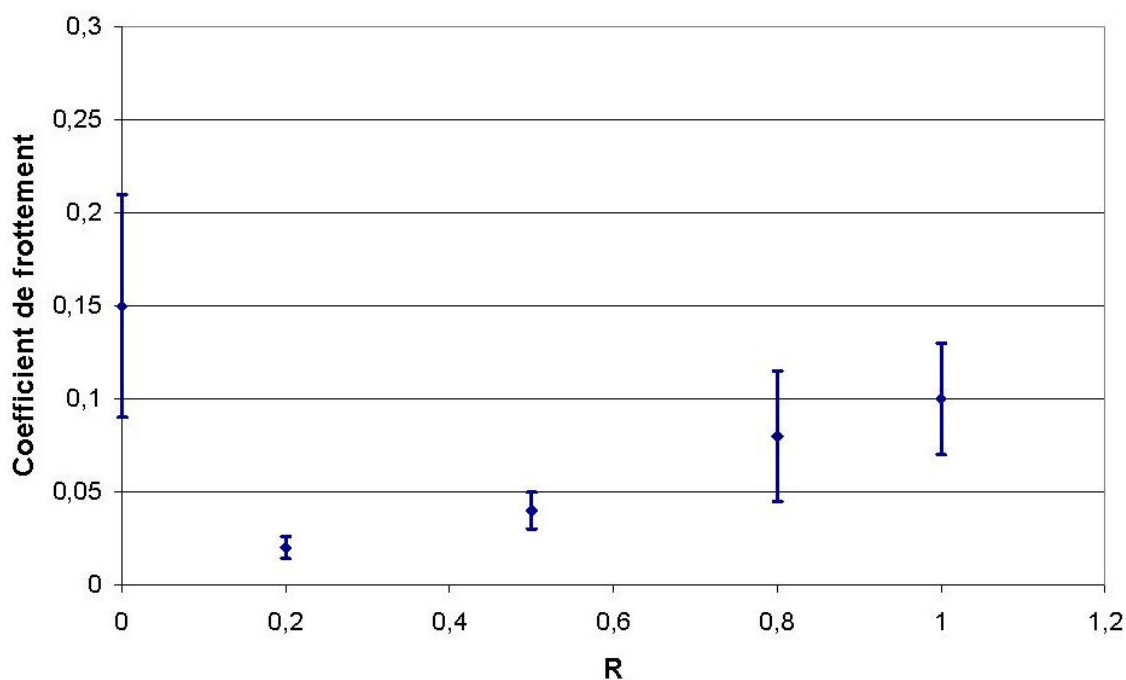


Figure 3.6 : Évolution des coefficients de frottement des dépôts Si-DLC en fonction du rapport R.

Ce graphique met en évidence, dans un premier temps, une diminution significative ainsi qu'une plus grande stabilité du coefficient de frottement des revêtements Si-DLC contenant environ 6 % et 14 %at. de silicium (respectivement  $R = 0,2$  et  $0,5$ ) par rapport à celui du revêtement a-C:H ( $R=0$ ).

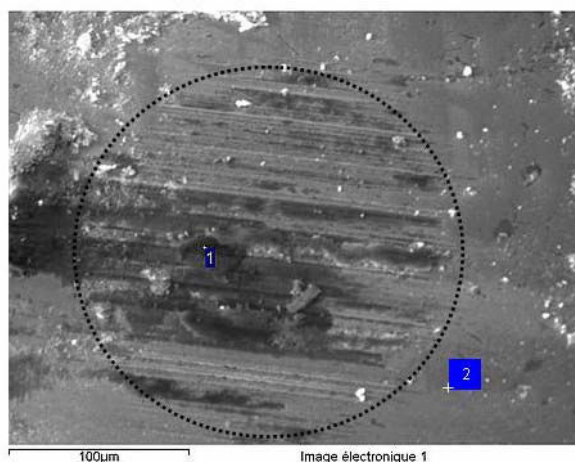
Les coefficients de frottement pour ces échantillons restent en effet inférieur à 0,05 alors que celui du revêtement a-C:H ( $R=0$ ) se trouve être de l'ordre de 0,15 dans ces mêmes conditions.

Un comportement similaire a déjà été observé pour des dépôts a-C:H dopés au silicium à partir de silane. Park et al. [Par04] ont ainsi noté, pour des essais réalisés dans des conditions similaires à celles de cette étude, une diminution du coefficient de frottement de 0,08 à 0,05 lorsque 2 %at. de silicium sont incorporés dans un revêtement a-C:H. De même, pour Wu et al. [Wu98], avec une diminution du coefficient de frottement de 0,1 à 0,01 ainsi que pour Racine et al. [Rac01], avec une diminution de 0,17 à 0,1 pour des dopages au silicium de couche a-C:H de l'ordre de 5 %at. et 15 %at. respectivement.

Ces diminutions de coefficients de frottement peuvent s'expliquer par les conditions de test choisies pour cette étude notamment l'environnement puisque ces essais ont été réalisés dans l'air avec une humidité relative non négligeable. Les premiers auteurs à s'être intéressés à ce phénomène sont Oguri et Arai et ils justifient ce comportement par la formation, lors du frottement d'un revêtement Si-DLC dans une atmosphère humide, d'une couche de transfert contenant des particules de  $\text{SiO}_2$  qui agiraient comme un lubrifiant au cours du test et permettraient ainsi de réduire les coefficients de frottement [Ogu92].

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont été réalisées sur la zone usée d'une bille en acier ayant parcouru environ 3150 m, dans des conditions identiques à celles précisées dans le Tableau 3.3, contre un dépôt Si-DLC élaboré avec un rapport  $R = 0,2$ . Une photographie de cette bille, réalisée au MEB, est représentée sur la Figure 3.7 et permet de mettre en évidence les deux zones qui ont été analysées en EDS. La première correspond à la couche de transfert créée sur la bille au cours du test (zone n°1) et la seconde correspond à une zone de la bille en acier qui n'a pas été affectée par le test (zone n°2). Les compositions atomiques obtenues par ces analyses sont résumées dans le Tableau 3.4. D'après ces résultats, on note que le signal obtenu pour la zone n°1 laisse apparaître le signal de la bille en acier, puisqu'on retrouve notamment du fer et du chrome, mais également une quantité importante de carbone, de silicium et surtout d'oxygène dans des proportions différentes de celles correspondant à la composition du dépôt Si-DLC (cf. Tableau 3.2 pour  $R=0,2$ ).

Même si des analyses XPS seraient ici nécessaires pour connaître la composition chimique exacte de cette couche de transfert, ces résultats semblent toutefois confirmer l'hypothèse de la formation d'un oxyde de silicium qui pourrait alors être à l'origine de la diminution importante des coefficients de frottement dans le cas d'un dépôt Si-DLC (élaboré ici avec un rapport  $R=0,2$ ).



**Figure 3.7 : Image MEB de la zone usée sur la bille après une distance parcourue de 3150 m face à un dépôt Si-DLC ( $R=0,2$ )**

Eléments	Composition (% atomique)	
	Couche de transfert dans la zone usée (1)	Bille acier (2)
C	32,34	4,55
Si	15,12	0,73
O	32,90	-
Cr	0,18	0,99
Fe	19,45	93,72

**Tableau 3.4 : Compositions atomiques obtenues par analyses EDS des zones repérées 1 et 2 sur la Figure 3.7. (Résolution = 0,1 %).**

D'autres auteurs [Par04], expliquent cette réduction de coefficient par le fait que la présence de silicium dans les dépôts, améliore leur stabilité thermique et empêche ainsi la graphitisation et l'agglomération des débris d'usure observées dans le cas de couches de DLC non dopées.

Le deuxième point intéressant à noter sur la Figure 3.6, correspond à l'augmentation progressive des valeurs ainsi que des instabilités des coefficients de frottement de ces revêtements Si-DLC lorsque  $R$  est augmenté. L'analyse des traces d'usure laissées sur ces différents dépôts en fin de test montre que cette évolution s'accompagne également d'une augmentation importante des volumes de dépôts usés.



La Figure 3.8 permet de visualiser les profils des pistes laissées sur ces dépôts ainsi que les zones usées obtenues sur les billes en acier en fonction de la valeur du rapport R.

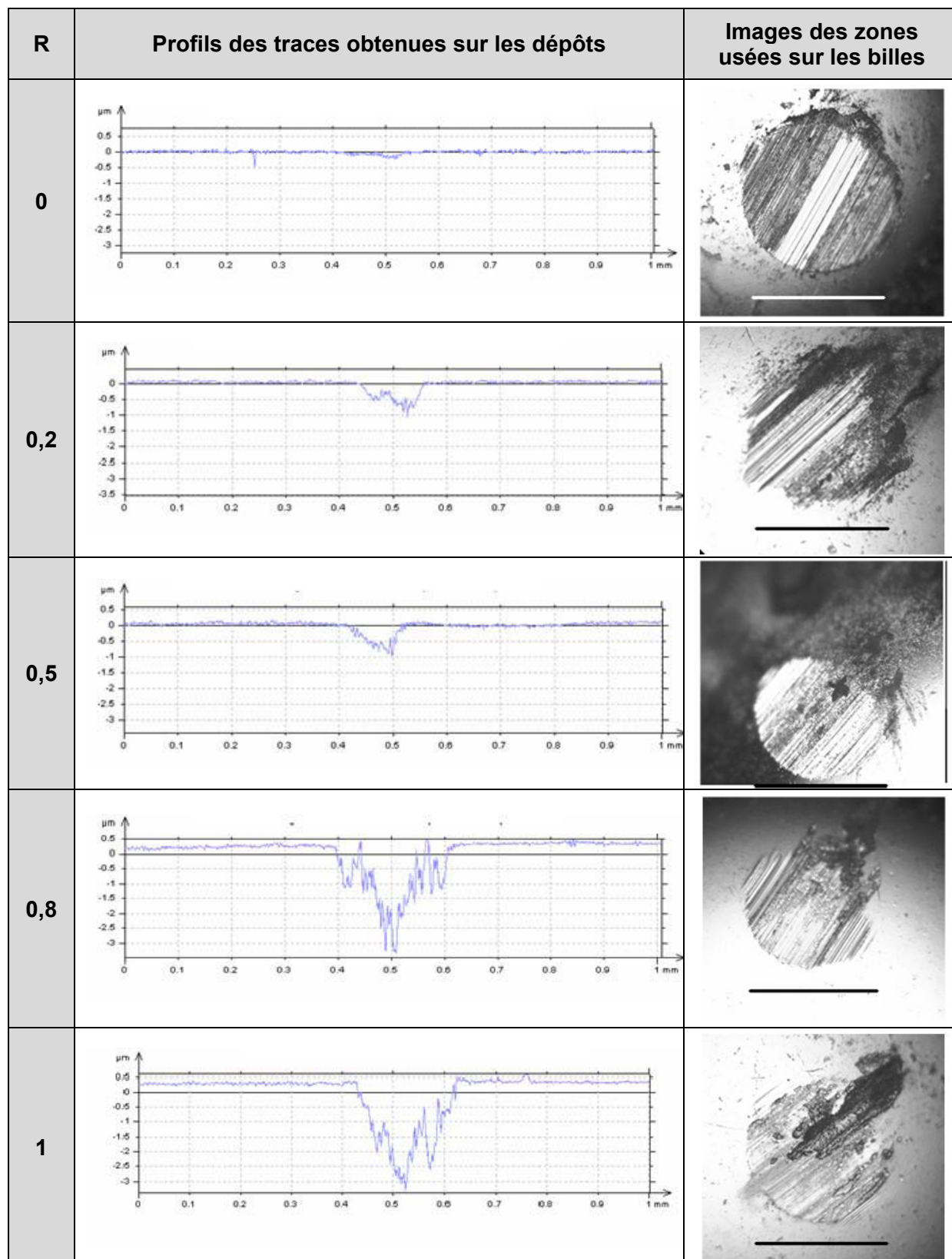


Figure 3.8 : Profils d'usure (profilomètre optique) obtenus sur les dépôts en fin de test et photographie (microscope optique) des zones usées sur les billes en acier en fonction de R. La barre d'échelle sur les photographies correspond à 200 µm.

On constate ainsi qu'au-delà de 14% at. de silicium incorporé dans ces dépôts ( $R > 0,5$ ), la couche Si-DLC de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est totalement usée en fond de trace à la fin des 50000 cycles. On retrouve alors les plus faibles résistances à l'usure des couches a-SiC:H mises en évidence dans ces mêmes conditions de test au chapitre 2 (chapitre 2 Tableau 2.18).

Pour les dépôts élaborés avec les plus faibles quantités de silicium ( $R = 0,2$  et  $R = 0,5$ ), les taux d'usure des couches sont similaires de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Cette valeur est relativement faible mais reste cependant supérieure à celle correspondant à une couche a-C:H non dopée qui est, comme il a été vu au chapitre 2 précédent, de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  dans les mêmes conditions de test. Ce résultat est en accord avec les travaux réalisés par Gilmore et Hauert qui mettent en évidence une diminution de la résistance à l'usure de revêtements Si-DLC même dans le cas de faibles pourcentages de silicium incorporés [Gil00]. Ce comportement peut en partie s'expliquer par les évolutions de dureté et de module d'Young observées précédemment (Figure 3.5) qui mettent en évidence une diminution du rapport  $H^3/E^2$  d'environ 0,5 pour  $R = 0$  à 0,28 pour  $R = 0,5$ .

Les zones usées sur les billes observées sur les images de la Figure 3.8 montrent la présence d'une couche de transfert plus importante dans le cas des plus petites valeurs de  $R$ .

#### II.4. Bilan

Cette étude a permis de mettre en évidence les propriétés structurales et mécaniques de revêtements DLC hydrogénés dopés au silicium élaborés dans un réacteur PECVD alimenté en basses fréquences à partir d'un mélange de cyclohexane et de tétraméthylsilane (TMS). Ce dernier précurseur présente l'avantage, comme il a déjà été précisé précédemment, de pouvoir être employé plus facilement que du silane dont l'inflammabilité rend parfois difficile l'utilisation. Le faible taux d'ionisation du TMS en fait également un précurseur de choix en vue d'une application industrielle car il permet d'obtenir des vitesses de dépôt intéressantes, supérieures par exemple à celle d'un dépôt a-C:H (élaboré en PECVD à partir des précurseurs hydrocarbonés les plus fréquemment rencontrés : benzène, méthane, éthane,...).

Des modifications structurales des couches a-C:H ont pu être mises en évidence lors de leur dopage avec du silicium. En effet, l'augmentation du pourcentage de TMS dans le mélange gazeux s'accompagne d'une hydrogénation des dépôts qui augmente le nombre de liaisons C-H et qui permet ainsi une réduction importante des contraintes résiduelles par rapport à celles d'un revêtement a-C:H non dopé. Cette diminution est de l'ordre de 30 % pour un taux de silicium incorporé de 6 %at. et peut même aller jusqu'à 65 % à partir de 14 %at. de silicium.

Cette diminution de contraintes résiduelles s'accompagne d'une très légère réduction des valeurs de dureté et de module d'Young qui peut être liée à la création de liaisons Si-C, C-H et Si-H d'énergies plus faibles qu'une liaison C-C. Enfin, ces revêtements ont également révélé, pour les plus faibles taux de silicium incorporés ( $\leq 14\%$ ) et conformément aux études antérieures, des propriétés tribologiques intéressantes en atmosphère humide. Toutefois, dans les conditions testées ici, leur résistance à l'usure reste inférieure à celle d'un revêtement a-C:H non dopé.

Ces résultats permettent ainsi de compléter les études déjà menées sur ces revêtements Si-DLC en caractérisant de façon structurale, mécanique et tribologique une série d'échantillons dont les particularités résident dans leur mode d'élaboration (procédé PECVD BF) ainsi que dans la nature du mélange gazeux utilisé (cyclohexane et TMS).

Cette étude sert également de base pour la suite de ce travail puisqu'elle va permettre la sélection d'un dépôt Si-DLC qui sera incorporé dans les empilements multicouches présentés dans le paragraphe suivant.

### **III. Étude des multicouches a-C:H/a-SiC:H et a-C:H/Si-DLC**

#### **III.1. Conditions expérimentales**

Le mode opératoire est identique à celui suivi lors des études précédentes des trois monocouches : décapage chimique, décapage ionique, dépôt d'une sous-couche d'accroche de 400 nm de a-SiC:H puis réalisation des empilements multicouches.

La période ( $\lambda$ ) d'un système multicouche correspond à la somme des épaisseurs de deux couches consécutives constituant l'empilement, soit dans ce cas une couche a-C:H et une couche a-SiC:H ou Si-DLC. Différentes périodes ont été étudiées ici, mais le nombre de couches total a toujours été ajusté de façon à maintenir une épaisseur finale d'environ 2  $\mu\text{m}$ . L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'influence de la nature et de l'épaisseur des couches constituant l'empilement sur les propriétés mécaniques des systèmes multicouches obtenus (contraintes résiduelles, dureté et module d'Young, propriétés tribologiques, résistance à la traction et à la flexion). Pour cela, quatre couches élémentaires (une couche a-C:H, deux couches a-SiC:H différentes et une couche Si-DLC) ont été sélectionnées à partir des études précédentes.

La couche a-C:H correspond à un dépôt élaboré avec une tension de polarisation élevée. Elle possède de ce fait une dureté relativement élevée (21 GPa) ainsi que de bonnes

performances tribologiques, mais présente également un niveau de contraintes résiduelles relativement élevé de l'ordre de -1,2 GPa (cf. chapitre 2 II.).

Deux couches a-SiC:H ont été sélectionnées car l'étude menée sur ces dépôts (cf. chapitre 2 III.) a permis de mettre en évidence la possibilité de faire évoluer de façon importante les caractéristiques de ces dépôts en fonction de leurs conditions d'élaboration. Ainsi, la première couche a-SiC:H<sup>a</sup> présente une dureté, un module d'Young ainsi qu'un niveau de contraintes résiduelles élevés alors que ceux de la seconde couche sélectionnée a-SiC:H<sup>b</sup> sont beaucoup plus faibles.

Enfin, la couche Si-DLC choisie correspond à celle élaborée avec un rapport R de 0,2 c'est-à-dire avec un pourcentage de silicium incorporé de l'ordre de 6 % atomique. Il a en effet été vu précédemment que ce niveau de dopage permettait de réduire les contraintes résiduelles d'environ 30 % (cf. Figure 3.4) tout en conservant des propriétés mécaniques très proches d'une couche a-C:H standard (cf. paragraphe II.3.)

Le Tableau 3.5 résume les principaux paramètres d'élaboration ainsi que les valeurs de dureté, module d'Young et contraintes résiduelles de ces quatre monocouches sélectionnées.

	a-C:H	a-SiC:H <sup>a</sup>	a-SiC:H <sup>b</sup>	Si-DLC
<b>Composition des mélanges gazeux (proportion en % de chaque gaz)</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (80) H <sub>2</sub> (20)	TMS (50) Ar (50)	TMS (100)	TMS (20) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (70) H <sub>2</sub> (10)
<b>Tension de polarisation (V)</b>	660	660	400	660
<b>Dureté (GPa)</b>	21 ±2	20 ±1,5	7 ±1	20 ±2
<b>Module d'Young (GPa)</b>	160 ±9	165 ±8	53 ±4	142 ±9
<b>Contraintes résiduelles (MPa)</b>	-1200	-600	-360	-780

**Tableau 3.5 : Paramètres d'élaboration et propriétés mécaniques des quatre couches élémentaires sélectionnées pour l'étude des empilements multicouches.**

Les systèmes multicouches étudiés correspondent tous à l'association du revêtement a-C:H avec une des trois autres couches décrites ci-dessus. Ces trois configurations sont intéressantes car elles permettent d'étudier différents cas :

- un système a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> pour lequel les deux couches élémentaires présentent des duretés et modules d'Young similaires mais des valeurs de contraintes résiduelles différentes,
- un système a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> pour lequel les deux couches élémentaires présentent des duretés, modules d'Young et niveaux de contraintes résiduelles très différents,

- un système a-C:H/Si-DLC pour lequel la configuration est identique à celle du premier empilement, à savoir des duretés et modules d'Young similaires pour les deux couches mais avec des valeurs de contraintes résiduelles inférieures pour la couche Si-DLC. La différence provient, dans ce cas, des propriétés tribologiques de la couche de Si-DLC (avec  $R=0,2$ ) qui sont nettement supérieures à celles des deux couches a-SiC:H (cf. paragraphe II.3.2).

Un aspect important à souligner ici, concerne la nature de ces différentes couches puisque dans tous les cas il s'agit d'empilements constitués de deux couches amorphes. L'étude des comportements mécaniques (contraintes résiduelles, dureté et module d'Young) en fonction de la période apparaît de ce fait intéressante à réaliser et à comparer aux comportements plus connus concernant des empilements multicouches constitués de couches cristallines.

Les périodes testées sont comprises entre 14 nm et 400 nm pour les empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup>, entre 25 nm et 400 nm pour les empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> et seule une période de 50 nm a été étudiée pour l'empilement a-C:H/Si-DLC. Dans chaque cas, l'épaisseur du multicouche a été fixée à 2 µm faisant ainsi varier le nombre total de couches entre 286 pour une période de 14 nm et 10 pour une période de 400 nm.

Ces trois différents systèmes sont schématisés sur la Figure 3.9.

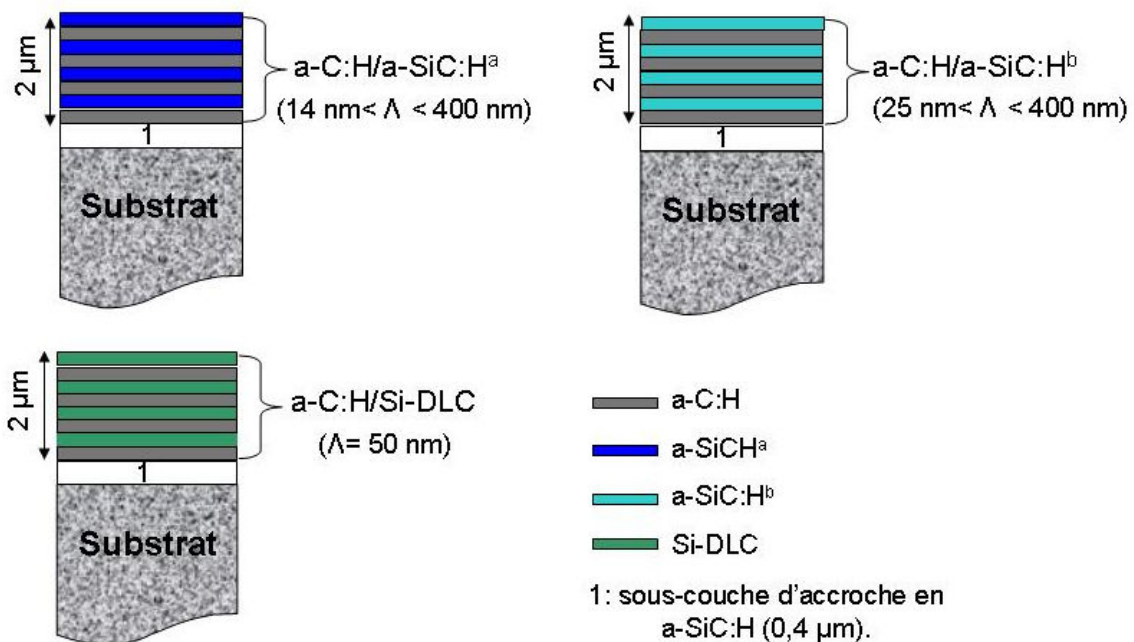


Figure 3.9 : Schéma des différents empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup>, a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> et a-C:H/Si-DLC réalisés.

Lors de l'élaboration de ces revêtements multicouches, le passage d'une couche à l'autre est effectué de manière semi-automatique, c'est-à-dire que seule la tension de polarisation doit être réglée manuellement à chaque transition. Tous les autres paramètres (nature et débits des gaz, pression) sont gérés via un automate.

Toutes les couches constituant les empilements ont été élaborées avec une pression de travail identique de 4 Pa. Cette pression correspond à celle qui avait été utilisée lors des études préliminaires des différentes monocouches.

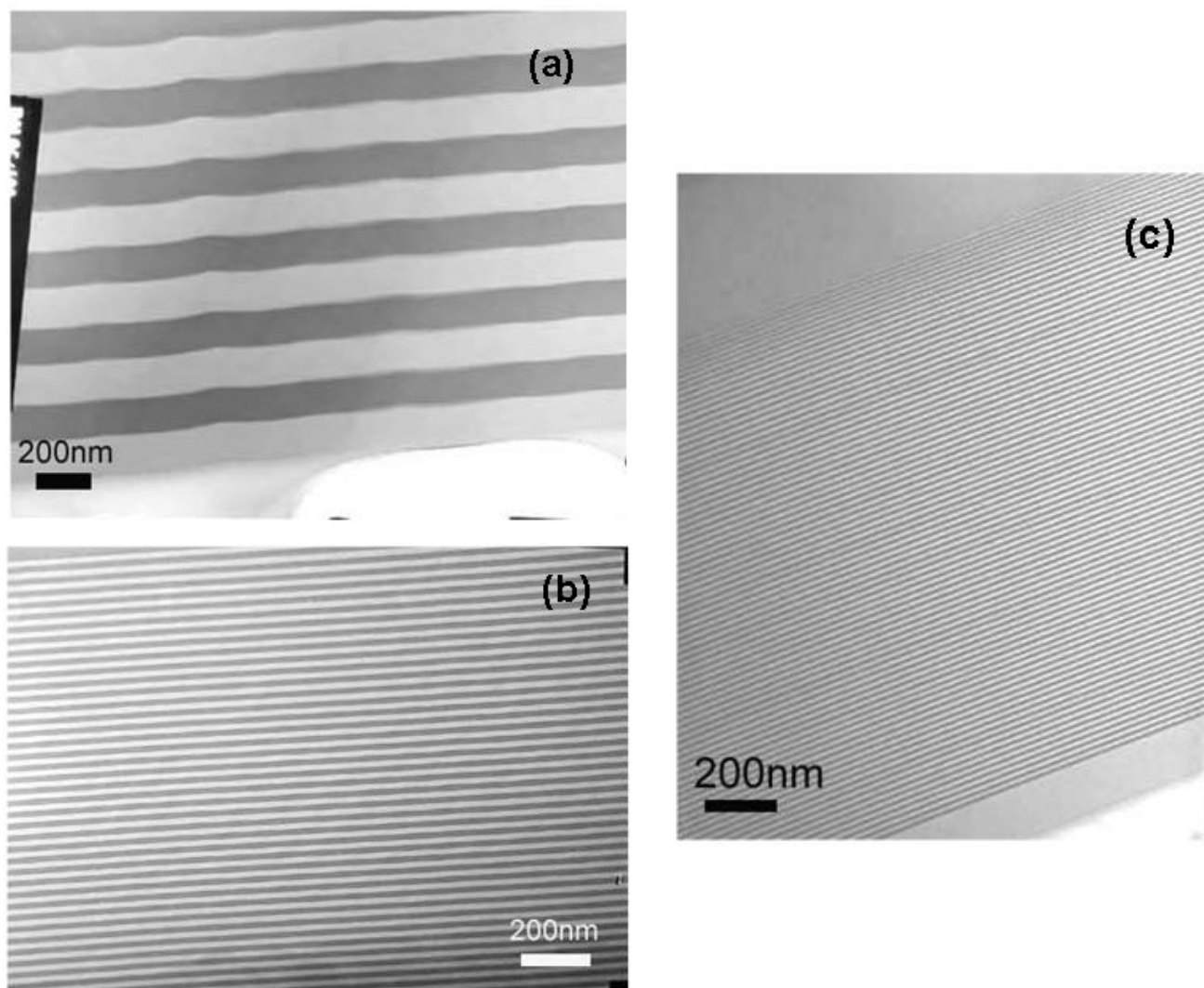
Une épaisseur de 14 nm pour les périodes constitue une limite inférieure fixée par les caractéristiques de l'équipement. En effet, une épaisseur de couche d'environ 7 nm correspond à une durée de dépôt de l'ordre de 14 s pour la couche a-C:H et de 9 s pour les couches a-SiC:H. Stabiliser le procédé de dépôt pour des temps plus courts semble donc difficile dans ces conditions.

Enfin, il est important de noter ici, que pour l'ensemble des revêtements multicouches élaborés dans cette étude :

- l'épaisseur d'une couche a-C:H et celle d'une couche a-SiC:H (ou Si-DLC) sont identiques au sein d'une même période,
- la dernière couche de l'empilement correspond à une couche contenant du silicium (a-SiC:H ou Si-DLC), comme le montre les schémas de la Figure 3.9.

### **III.2. Architecture des empilements**

Afin de vérifier la qualité des empilements élaborés en fonction de leurs périodes, trois multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> avec des périodes de 280 nm, 40 nm et 20 nm ont été observés au microscope électronique en transmission (MET). La Figure 3.10 présente les clichés de trois coupes transversales réalisées sur ces empilements. Des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont permis d'identifier la nature des différentes couches : la couche claire correspond à la couche a-C:H et la plus sombre à la couche a-SiC:H<sup>a</sup>.



**Figure 3.10 : Coupes transversales de trois empilements multicouches élaborés avec des périodes de 280 nm (a), 40 nm (b) et 20 nm (c). Images obtenues par microscopie électronique en transmission (JEOL 2000FX), grossissements x 30 k pour (a) et x 40 k pour (b) et (c).**

Deux principales remarques peuvent être effectuées à partir de ces clichés :

- Ces clichés révèlent des interfaces très bien définies même pour la période la plus fine de 20 nm,
- Ces observations ont permis de connaître précisément les vitesses de croissance de ces couches et d'affiner ainsi les temps de dépôt pour les périodes les plus fines.

Ces observations ont permis de valider le procédé de dépôt de ces empilements multicouches. En effet, les interfaces obtenues sont fines et très bien définies même dans le cas de couches d'environ 10 nm d'épaisseur (période 20 nm). Ces systèmes multicouches ont ensuite été caractérisés mécaniquement de façon à obtenir des informations sur leur niveau de contraintes résiduelles, leur dureté et leur module d'Young ainsi que sur leur résistance face à des sollicitations de traction et de flexion.

Enfin, de même que pour tous les revêtements étudiés précédemment, des analyses tribologiques ont également été réalisées sur certains de ces empilements.

### **III.3. Caractérisations mécaniques**

#### **III.3.1. Contraintes résiduelles**

##### **a) Multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>**

Les contraintes résiduelles de ces multicouches ont été déterminées en suivant la méthode de la courbure décrite en ANNEXE 4. Les Figures 3.11 et 3.12 présentent les évolutions de ces contraintes en fonction des périodes pour les systèmes multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>. Les valeurs correspondant aux contraintes résiduelles des monocouches constituant chacun des empilements ont également été repérées sur les axes des ordonnées des graphiques. L'épaisseur des dépôts utilisés pour la détermination de ces contraintes est identique pour les monocouches et les multicouches, soit environ 2  $\mu\text{m}$ .



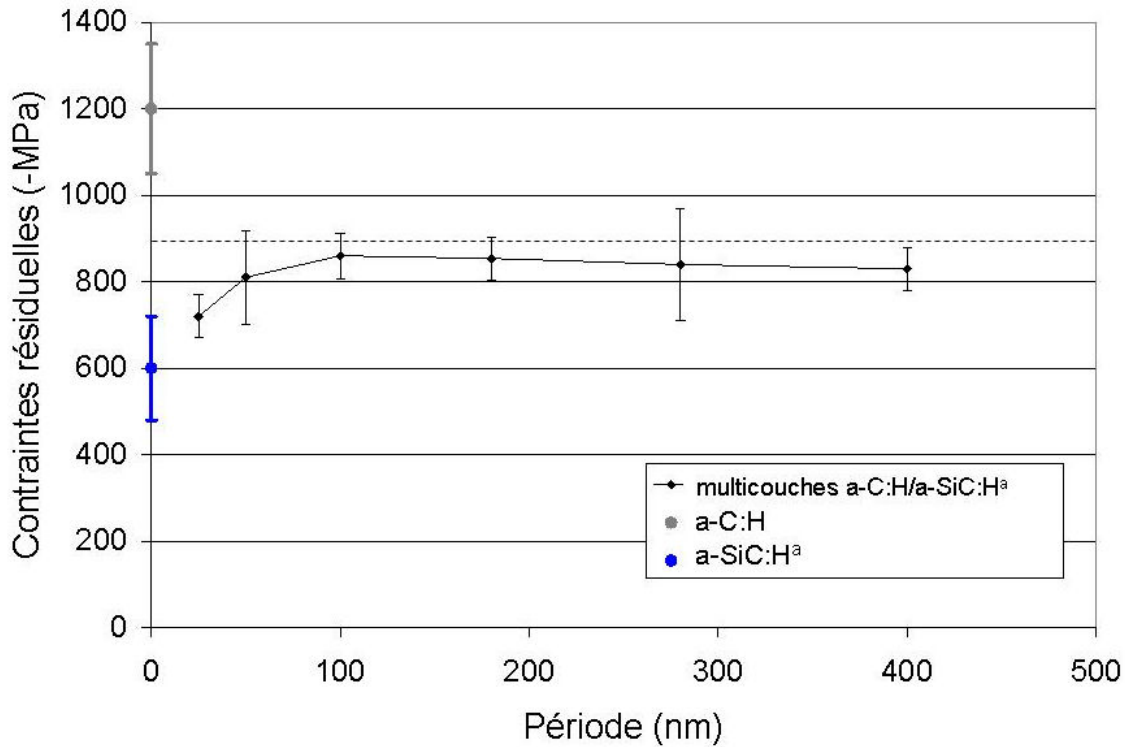


Figure 3.11 : Évolution des contraintes résiduelles des multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> en fonction de la période des empilements. Les points gris et bleu correspondent aux valeurs des contraintes résiduelles obtenues pour les revêtements monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>a</sup> respectivement et la ligne tiretée représente la moyenne de ces deux valeurs.

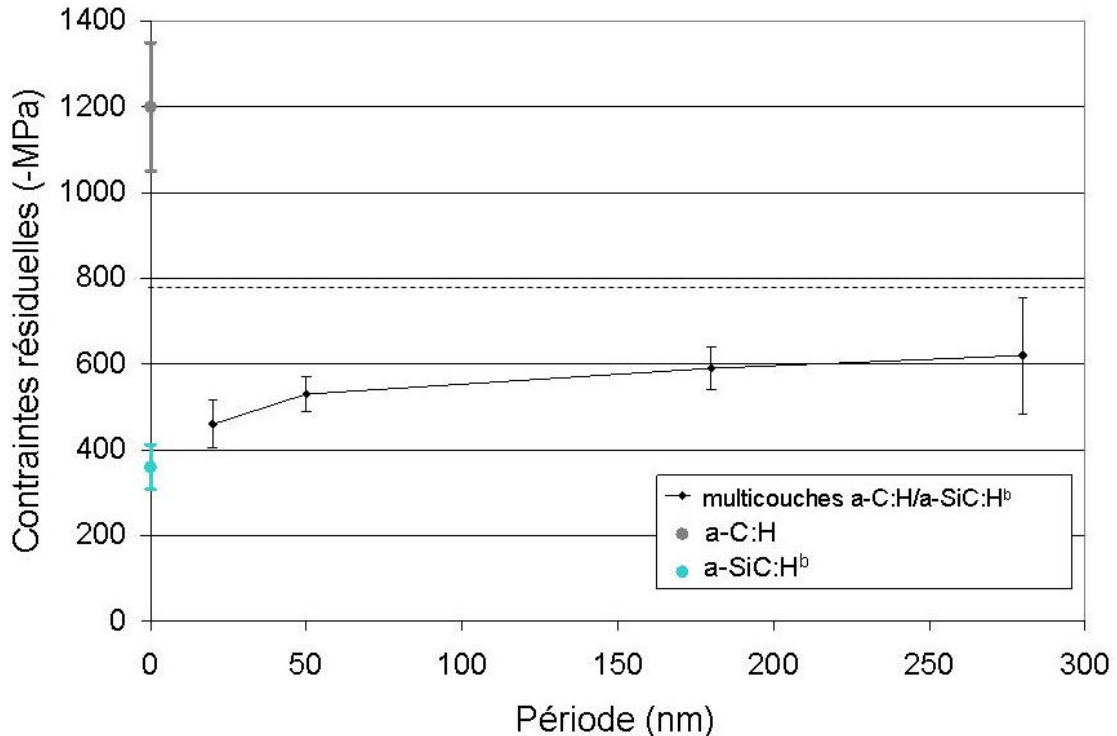


Figure 3.12 : Évolution des contraintes résiduelles des multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> en fonction de la période des empilements. Les points gris et bleu clair correspondent aux valeurs des contraintes résiduelles obtenues pour les revêtements monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>b</sup> respectivement et la ligne tiretée représente la moyenne de ces deux valeurs.

Pour ces deux systèmes, ces figures montrent de façon générale que quelle que soit l'épaisseur des couches constituant les empilements, les valeurs des contraintes résiduelles des multicouches sont toutes comprises entre celles des contraintes résiduelles des deux monocouches de référence. Ce résultat a déjà été obtenu par d'autres auteurs dans le cas de systèmes multicouches constitués d'empilements de couches a-C:H « hard » et « soft » [Gup04] [Zha05].

Une étude plus approfondie de ces graphiques, permet ensuite de constater pour ces deux systèmes, une légère diminution des niveaux de contraintes résiduelles pour les périodes les plus faibles. Il faut cependant rester prudent concernant cette évolution compte tenu des erreurs relativement importantes obtenues sur ces valeurs. Toutefois, un tel comportement a également été mis en évidence par Zhang et al. [Zha05] dans le cas d'un empilement de deux couches de carbone amorphe.

Une explication possible de cette évolution provient des effets de tension de surface créés aux interfaces des multicouches. En effet, si l'on considère par exemple, un substrat S recouvert d'une première couche A puis d'une deuxième couche B ; la création de cette nouvelle interface B/A, fait que le système A/S va se courber pour tenter de minimiser l'énergie totale.

Les contraintes globales présentes dans B vont donc provenir, d'une part, des contraintes intrinsèques de cette couche mais également de cette courbure du système (qui induit une contrainte dans le sens opposé). Ainsi, la multiplication du nombre d'interfaces entraîne une diminution globale des contraintes, ce qui pourrait alors expliquer la légère diminution observée ici pour les plus faibles périodes puisqu'elles correspondent aux empilements possédant le plus de couches et donc le plus grand nombre d'interfaces.

On constate enfin, dans le cas du système a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> (cf. Figure 3.11), que les valeurs des contraintes obtenues pour les épaisseurs de périodes supérieures à 50 nm, sont très proches de la moyenne des contraintes résiduelles des deux monocouches alors que dans le cas du deuxième système a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>, les valeurs des contraintes des multicouches apparaissent nettement inférieures à la moyenne des valeurs des contraintes des deux monocouches (cf. Figure 3.12).

Les résultats observés dans le premier cas semblent vérifier une approche théorique identique à celle proposée par Townsend et al. en 1987 [Tow87] concernant l'étude des contraintes résiduelles de systèmes multicouches.

Ce dernier a en effet montré, en utilisant l'approximation d'un substrat épais ( $t_s \gg \sum t_i$ ), que la courbure finale d'un système multicouche serait une simple superposition linéaire des courbures induites par chaque élément de l'empilement.

L'Équation 3.1 correspondant à la relation de Stoney simplifiée (cf. Équation A4.1 ANNEXE 4) et exprimée ici en fonction de la variation de la flèche ( $\Delta f$ ) :

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{L^2 t_f} \Delta f \quad \text{Équation 3.1}$$

deviendrait alors, pour un empilement quelconque de N couches, l'Équation 3.2 :

$$\Delta f = \frac{3}{4} \frac{1 - \nu_s}{E_s} \frac{L^2}{t_s^2} \sum_{i=1}^N \sigma_i t_i \quad \text{Équation 3.2}$$

Avec,

$\nu_s$  et  $E_s$ , le coefficient de Poisson et le module d'Young du substrat,

$t_s$  et  $L$ , l'épaisseur et la longueur du substrat,

$t_i$  et  $\sigma_i$ , l'épaisseur et la contrainte de la couche  $i$  constituant l'empilement.

Ce formalisme implique que l'on considère que le substrat, de part sa masse, impose à l'ensemble de la structure ses propres déformations, comme si chaque couche interagissait directement avec lui sans être influencée par la présence des couches adjacentes. Ainsi, la connaissance préalable des contraintes de chaque couche permettrait une prévision de la déformation totale du composant. Cependant, cette relation suppose que les différentes couches n'interagissent pas chimiquement, que toutes les interfaces soient parfaitement adhérentes et que l'on reste dans le domaine élastique des déformations.

Les systèmes multicouches élaborés dans cette étude étant constitués d'une épaisseur totale cumulée des couches a-C:H égale à celle des couches a-SiC:H, cette approche semble donc s'appliquer au système a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> car les valeurs des contraintes résiduelles des multicouches correspondent pratiquement à la moyenne des valeurs des contraintes résiduelles des couches élémentaires.

Concernant le deuxième système a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>, on note que les valeurs des contraintes obtenues sont inférieures, quelle que soit la période, à la moyenne des contraintes des deux monocouches.

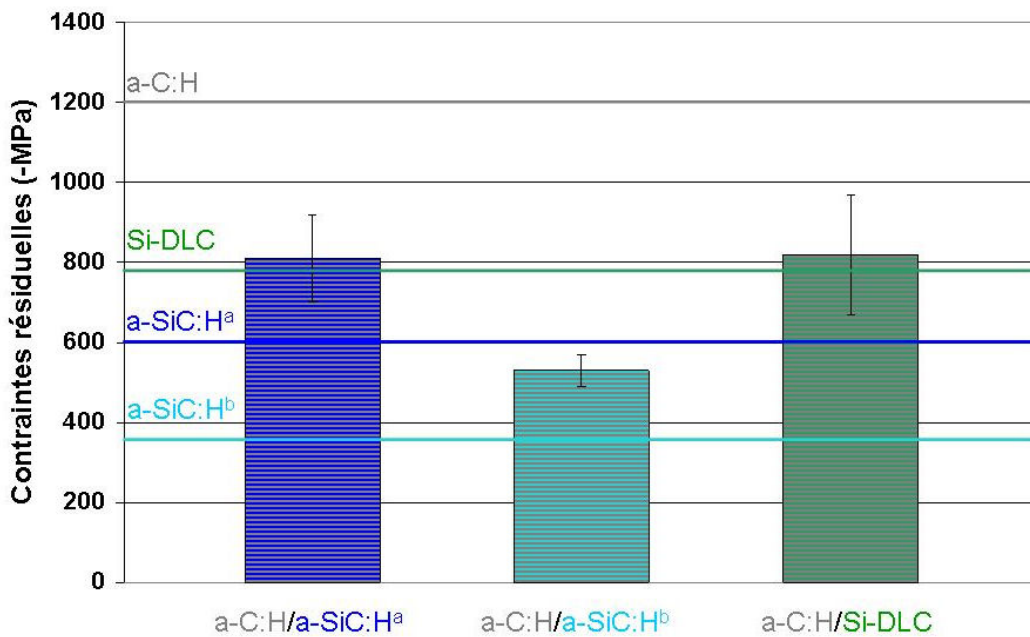
Un tel phénomène de relaxation de contraintes au sein d'un système multicouches constitué de couches amorphes a déjà été mis en évidence par Logothetidis et al. [Log99]. L'explication pourrait provenir, selon ces auteurs, de la différence de propriétés élastiques des deux couches associées.

En effet, si une couche A peut se déformer plastiquement plus qu'une autre (faible retour élastique ou faible rapport  $H^3/E^2$ ), on peut supposer que cette dernière va pouvoir se déformer légèrement lorsqu'elle va être recouverte d'une couche B, permettant ainsi une relaxation des contraintes dans cette couche B. Dans ce cas, la couche A agirait comme une

### b) Multicouches a-C:H/Si-DLC

Ces empilements a-C:H/Si-DLC ont été élaborés avec une période de 50 nm.

La Figure 3.13 présente le niveau de contraintes résiduelles observé pour ce système et compare celui-ci avec les valeurs des contraintes des deux monocouches a-C:H et Si-DLC ( $R=0,2$ ) ainsi qu'avec les valeurs obtenues pour les périodes de 50 nm des deux systèmes multicouches précédents a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>. Ces résultats montrent que, de même que pour les deux premiers empilements, ce troisième système permet d'obtenir, pour une période de 50 nm, un niveau de contraintes résiduelles inférieur à la moyenne des valeurs des contraintes des deux monocouches.



**Figure 3.13 : Niveaux de contraintes résiduelles des trois empilements multicouches étudiés pour des périodes de 50 nm. Les lignes horizontales indiquent les valeurs des contraintes résiduelles des monocouches.**

### c) Bilan

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés mécaniques et en particulier des niveaux de contraintes résiduelles des monocouches sur les propriétés de leur empilement sous forme de multicouches. Les résultats montrent que quel que soit

l'empilement étudié, les valeurs des contraintes résiduelles des multicouches sont comprises entre celles des deux monocouches. Les différences de dureté et de module d'Young de ces deux monocouches jouent également un rôle important. En effet, un empilement réalisé à partir de deux couches possédant des valeurs de rapport  $H^3/E^2$  différentes peut entraîner une réduction globale des valeurs de contraintes résiduelles de l'empilement par rapport à la valeur théorique donnée par Townsend.

Ainsi, les trois empilements étudiés ici présentent des contraintes résiduelles inférieures à celles d'un revêtement a-C:H monocouche, autrement dit leur élaboration peut être envisagée sur des épaisseurs plus importantes. Ceci peut notamment présenter un avantage non négligeable dans le cas de revêtements destinés à la protection d'ensembles mécaniques.

### III.3.2. Dureté et module d'Young

De même que pour la caractérisation des revêtements monocouches précédents, la technique de nanoindentation a été utilisée ici (ANNEXE 1). La détermination des valeurs de dureté et de module d'Young reste toutefois très délicate dans le cas de ces empilements multicouches (différence de propriétés élastiques des couches, l'augmentation (pour une même profondeur d'analyse) du nombre de couches pénétrées lorsque la période est diminuée,...). Les résultats suivants permettent donc, dans un premier temps, de réaliser une étude comparative des propriétés de ces différents empilements.

#### a) Multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>

Les valeurs de duretés et de modules d'Young des systèmes multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> sont présentées respectivement sur les Figure 3.14 et 3.15 en fonction de la période des empilements. Dans chaque cas, les valeurs des duretés et des modules d'Young des monocouches, obtenues en suivant les mêmes paramètres de test que pour l'analyse des multicouches, sont indiquées sur les axes des ordonnées. Les épaisseurs de ces monocouches et des empilements multicouches sont identiques et de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .

L'observation de ces graphiques permet de mettre en évidence deux points :

- on constate dans un premier temps que quelle que soit la nature de l'empilement a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> ou a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>, les évolutions de dureté et de module d'Young en fonction des périodes ne sont pas significatives.

En particulier, aucune augmentation de dureté n'a pu être constatée même pour la plus faible période de 14 nm d'épaisseur (cf. Figure 3.14) ;

- on remarque ensuite, pour les deux systèmes multicouches étudiés, que les valeurs des duretés et modules d'Young obtenues sont comprises entre celles des deux monocouches constituant l'empilement et apparaissent même très proches de leur

valeur moyenne. Ce fait apparaît plus clairement dans le second cas pour lequel les propriétés des deux monocouches sont très différentes. Chaque empilement multicouche étant composé d'une proportion identique de dépôt a-C:H et de dépôt a-SiC:H, les valeurs obtenues semblent donc respecter la « loi des mélanges ».

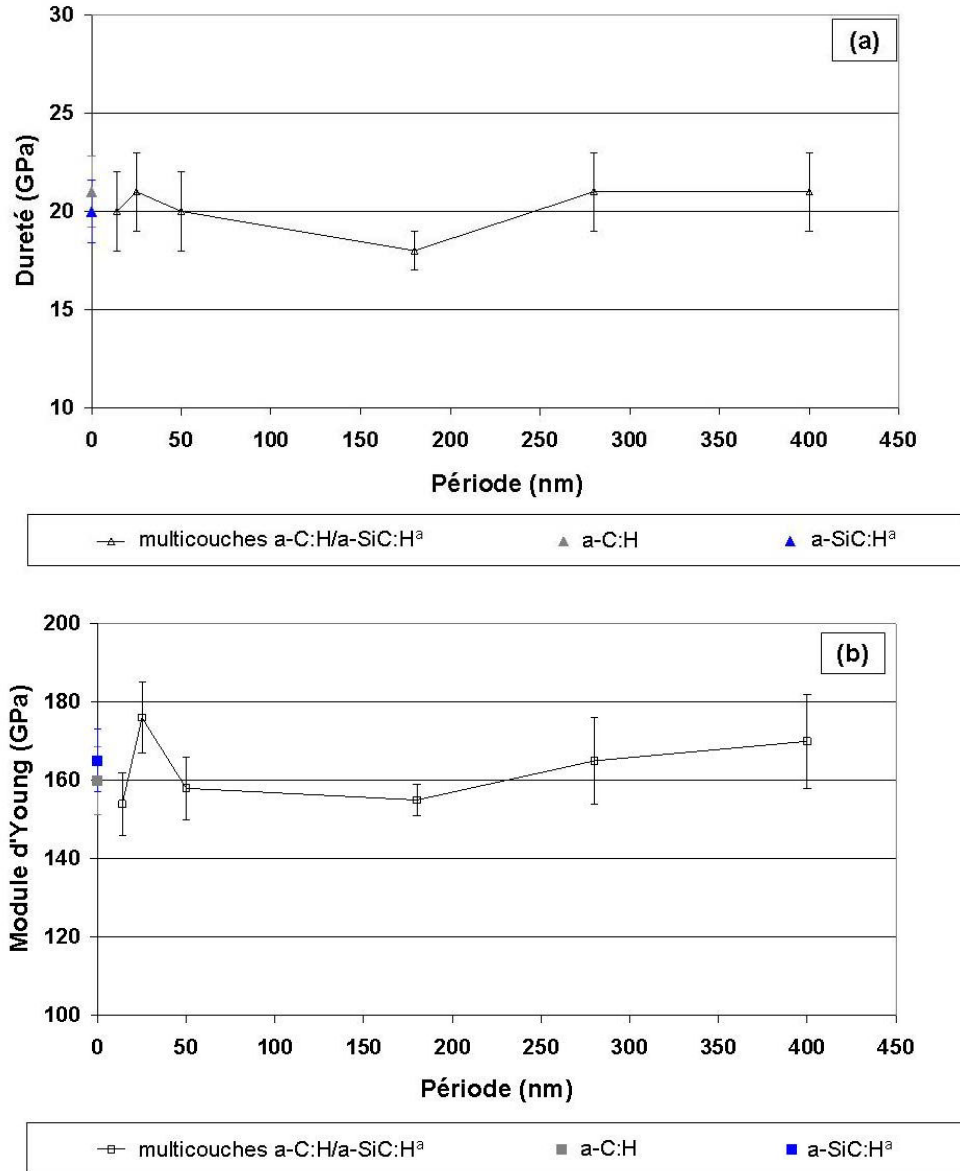
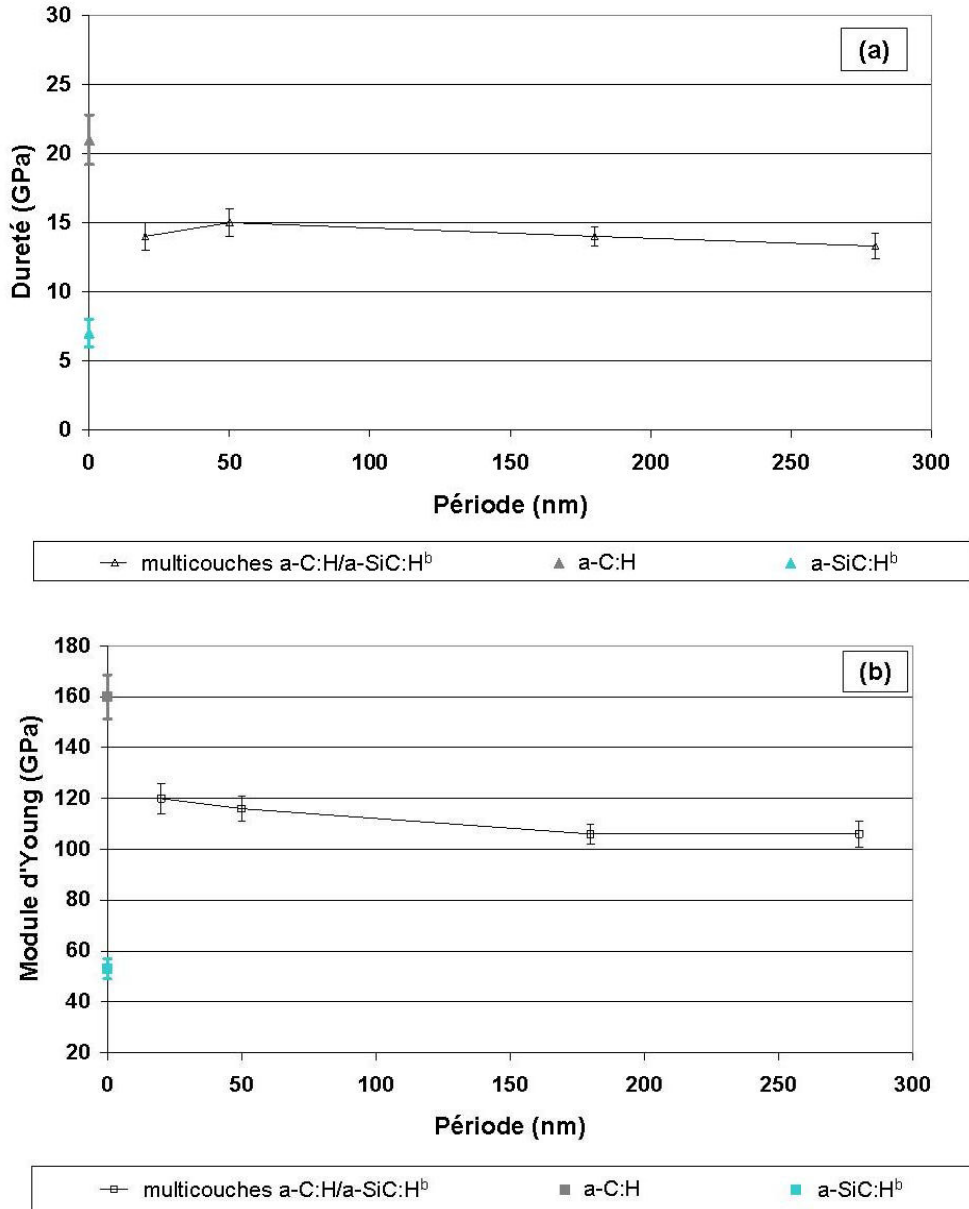


Figure 3.14 : Évolution des duretés (a) et modules d'Young (b) des multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> en fonction de la période. Les points gris et bleu correspondent aux valeurs de duretés et modules d'Young obtenues pour les revêtements monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>a</sup> respectivement.



**Figure 3.15 : Évolution des duretés (a) et modules d'Young (b) des multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> en fonction de la période. Les points gris et bleu clair correspondent aux valeurs des duretés et modules d'Young obtenues pour les revêtements monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>b</sup> respectivement.**

Ces comportements mécaniques, observés ici pour ces empilements de couches amorphes, diffèrent de ceux fréquemment rencontrés pour les empilements constitués de couches cristallines. Ces derniers laissent en effet très souvent apparaître un renforcement structural pour les épaisseurs de périodes les plus faibles [Mar02] [Duc06].

L'explication de ce comportement repose sur le modèle proposé par Koehler en 1970 [Koe70] dans lequel il montre qu'un renforcement mécanique d'un système multicouche peut être observé dans le cas d'un empilement de deux matériaux cristallins possédant des modules de cisailage différents et avec des épaisseurs limitées à quelques nanomètres.

Cet effet est créé par la différence de module de cisaillement des deux couches qui empêche le mouvement des dislocations à l'origine du renforcement mécanique. Ce modèle a ensuite été repris par Lehoczky, en 1978 [Leh78/1] [Lek78/2] puis par Chu et Barnett en 1995 [Chu95] et ces derniers ont alors proposé, pour des systèmes multicouches basés sur le modèle de Koeler, des corrélations directes entre les propriétés mécaniques des empilements et leur période.

Cependant, ces évolutions de propriétés en fonction de la période, observées dans la plupart des études d'empilements de couches cristallines, n'ont pas été mises en évidence pour les deux systèmes multicouches étudiés ici. Le caractère amorphe des couches associées semble en effet empêcher l'apparition d'un renforcement structural même dans le cas d'épaisseur de couche de l'ordre de 10 nm.

Ce résultat n'est toutefois pas en accord avec les travaux menés par Logothetidis et al. [Log04] sur des empilements de couches de carbone amorphe a-C, l'une riche en Csp<sup>3</sup> et l'autre riche en Csp<sup>2</sup>. Ces derniers ont en effet observé, malgré la nature amorphe de leur couche, des évolutions similaires à celles rencontrées pour des systèmes cristallins, à savoir une augmentation de la dureté du système multicouche lorsque l'épaisseur de la période évolue de 45 nm à 14 nm. Cette évolution suit l'Équation 3.3 similaire à celle établie par Koehler et Lehoczky.

$$H_f = H_o + k/\lambda \quad \text{Équation 3.3}$$

Avec,

$H_f$  et  $H_o$ , respectivement les duretés du système multicouche et du matériau le plus mou,  
 $k$ , un paramètre qui dépend des épaisseurs des couches et des propriétés de la couche la plus dure,

$\lambda$ , l'épaisseur d'une période.

Logothetidis et al. expliquent ce phénomène par la différence de module d'Young des deux couches constituant l'empilement, à savoir 120 GPa pour la couche riche en Csp<sup>2</sup> (couche n°1) et 200 GPa pour la couche riche en Csp<sup>3</sup> (couche n°2) ainsi que par les interactions créées entre les sites sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup> de ces différentes couches. Plus précisément, ces auteurs ont montré l'apparition de phénomènes de mouvement ou de transformation d'atomes au voisinage de l'interface couche n°1/couche n°2, qui peuvent expliquer le renforcement structural observé [Log00] [Pat05].

Cependant, une telle évolution n'a pas été observée dans cette étude même dans le cas de l'empilement a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> pour lequel les modules d'Young des deux couches varient de 160 GPa pour la couche a-C:H à 53 GPa pour la couche a-SiC:H<sup>b</sup>.



Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par le fait que, contrairement au cas étudié par Logothetidis et al., les structures des couches a-C:H et a-SiC:H sont différentes et que les interactions pouvant exister lorsqu'on associe deux couches de même nature a-C, ne se produise pas lorsque les structures des couches sont plus éloignées. Cette différence de structure a par ailleurs été partiellement mise en évidence précédemment lors de l'analyse des deux spectres Raman correspondant à R=0 (couche a-C:H) et R=1 (couche a-SiC:H) de la série des Si-DLC (cf. Figure 3.2).

### b) Multicouches a-C:H/Si-DLC

Le Tableau 3.6 présente les valeurs de dureté et de module d'Young obtenues pour l'empilement a-C:H/Si-DLC pour une période de 50 nm et compare celles-ci avec celles des deux autres systèmes multicouches étudiés précédemment (a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup>) ainsi qu'avec les valeurs des quatre monocouches.

	Monocouches (2 $\mu\text{m}$ )				Multicouches (2 $\mu\text{m}$ ) Période 50 nm		
	a-C:H	a-SiC:H <sup>a</sup>	a-SiC:H <sup>b</sup>	Si-DLC (R=0,2)	a-C:H/ a-SiC:H <sup>a</sup>	a-C:H/ a-SiC:H <sup>b</sup>	a-C:H/ Si-DLC
<b>Dureté (GPa)</b>	21 $\pm$ 2	20 $\pm$ 1,5	7 $\pm$ 1	20 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	15 $\pm$ 1	21 $\pm$ 2
<b>Module d'Young (GPa)</b>	160 $\pm$ 9	165 $\pm$ 8	53 $\pm$ 4	142 $\pm$ 9	158 $\pm$ 8	116 $\pm$ 5	150 $\pm$ 8

**Tableau 3.6 : Valeurs de dureté et de module d'Young des trois empilements multicouches étudiés pour des périodes de 50 nm ainsi que les valeurs correspondantes aux monocouches constituant les empilements.**

Ce troisième type d'empilement possède un comportement similaire à celui des deux autres systèmes multicouches, autrement dit, il ne présente pas, pour la période de 50 nm étudiée, de renforcement structural par rapport aux deux monocouches qui le composent (a-C:H et Si-DLC). De par les propriétés de ces monocouches, il possède une dureté et un module d'Young équivalents à ceux du système a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup>.

### c) Bilan

Ces résultats mettent en évidence les différences de comportements mécaniques existant entre un empilement de couches cristallines et de couches amorphes. En effet, les valeurs de duretés et de modules d'Young obtenues ici pour les systèmes a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/a-SiC:H<sup>b</sup> ne montrent aucun phénomène de renforcement mécanique pour les périodes les plus fines.

Les valeurs obtenues pour les trois systèmes étudiés dépendent de celles correspondantes aux monocouches constituant les empilements et semblent suivre plus précisément, la « loi des mélanges ».

### III.3.3. Propriétés tribologiques

Seules les propriétés tribologiques des systèmes multicouches présentant les valeurs de dureté et de module d'Young les plus élevées ont été analysées dans cette étude. Il s'agit donc, compte tenu des évolutions mises en évidence au paragraphe précédent, des empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/Si-DLC.

Les résultats de ces caractérisations sont présentés en deux temps :

- le premier point concerne tout d'abord, l'influence de la période de l'empilement sur les propriétés de frottement et d'usure du système multicouche a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup>,
- le second point permet de mettre en évidence l'influence de la nature de la couche associée au dépôt a-C:H (a-SiC:H<sup>a</sup> ou Si-DLC) pour une épaisseur de période de 50 nm, sur les caractéristiques tribologiques des empilements et compare leurs performances avec celles d'un revêtement a-C:H monocouche.

Les conditions et les paramètres utilisés pour l'ensemble de ces essais sont identiques à ceux employés précédemment pour les tests tribologiques avec les billes en acier sur les revêtements monocouches (a-C:H, a-SiC:H et Si-DLC) à savoir des diamètres de billes de 6 mm, une charge de 3 N (Pression de Hertz initiale = 830 MPa) ainsi qu'une vitesse de glissement de 20 cm.s<sup>-1</sup>.

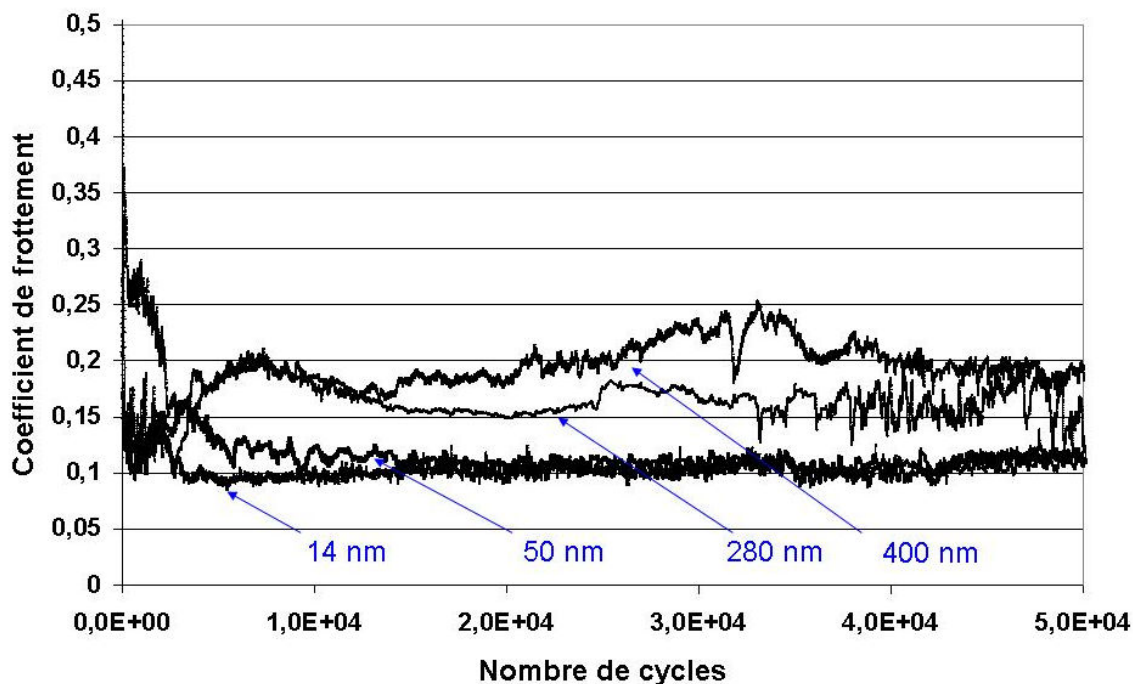
#### a) Influence de la période

La Figure 3.16 présente les évolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles de quatre empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> avec des périodes de 14 nm, 50 nm, 280 nm et 400 nm. La distance totale parcourue est d'environ 4400 m.

De façon générale ce graphique montre des valeurs de coefficients de frottement comprises environ entre 0,09 et 0,25 pour ces quatre dépôts multicouches.

Rappelons que dans ces mêmes conditions, un revêtement a-C:H monocouche possède un coefficient de frottement de l'ordre de 0,15 avec de fortes instabilités (cf. Figure 3.6) alors qu'un revêtement a-SiC:H<sup>a</sup> possède un coefficient de frottement de l'ordre de 0,25 avec une plus faible résistance à l'usure (cf. chapitre 2 Figure 2-35).

De plus, les empilements possédant les plus petites périodes (14 nm et 50 nm) présentent des coefficients de frottement plus bas et plus stables que ceux correspondant aux empilements avec les périodes les plus grandes (280 nm et 400 nm).



**Figure 3.16 : Évolution des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour quatre empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> réalisés avec des périodes de 14 nm, 50 nm, 280 nm et 400 nm.**

Il convient de rappeler ici, comme il avait été précisé au début du paragraphe III.1. (cf. Figure 3.9) que pour ces revêtements multicouches, la dernière couche de l'empilement correspond à une couche a-SiC:H<sup>a</sup> qui possède dans ces mêmes conditions de test un coefficient de frottement ainsi qu'un taux d'usure plus importants que ceux de la couche a-C:H. (cf. chapitre 2 Tableau 2.18).

Ainsi, dans le cas des périodes les plus élevées, les couches de a-SiC:H<sup>a</sup> plus épaisses en surface (140 nm pour la période de 280 nm et 200 nm pour la période de 400nm) pourraient expliquer les coefficients de frottement plus élevés en début de test (cf. Figure 3.16). Les instabilités apparaissant ensuite en fonction du nombre de cycles pourraient provenir des différences de comportements des deux couches de l'empilement.

Dans le cas des deux premiers empilements avec les périodes de 14 nm et 50 nm, les épaisseurs plus faibles de ces couches de a-SiC:H<sup>a</sup> (respectivement 7 nm et 25 nm) ont un impact moins important sur les évolutions des coefficients de frottement.

Ces derniers présentent d'ailleurs des valeurs plus faibles comparé au coefficient de frottement d'un revêtement a-C:H monocouche ainsi qu'une plus grande stabilité en fonction du nombre de cycles.

Le Tableau 3.7 présentant l'évolution des pistes d'usure obtenues sur ces empilements en fin de test met également en évidence une différence de comportement en fonction des épaisseurs de périodes.

En effet, les pistes d'usure observées sur les deux empilements avec les plus petites périodes ont une profondeur en fin de test comprise entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$  avec des largeurs de l'ordre de 150 nm pour la période de 14 nm et de 200 nm pour la période de 50 nm. En revanche, les profils obtenus sur les deux autres empilements ont une profondeur plus faible de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$  avec des largeurs beaucoup plus importantes de l'ordre de 300 nm pour la période de 280 nm et pratiquement 400 nm pour la période de 400 nm.

Deux mécanismes d'usure différents semblent donc apparaître pour ces empilements multicouches en fonction des épaisseurs de leurs périodes. Dans le cas des périodes de 280 nm et 400 nm, les plus grandes largeurs de pistes d'usure pourraient s'expliquer par les dégradations créées lors du frottement des couches a-SiCH<sup>a</sup> qui possèdent pour ces deux empilements des épaisseurs plus importantes que pour les plus petites périodes. La limitation de la profondeur pour ces mêmes empilements peut ensuite être expliquée par la présence de couches a-C:H relativement épaisses (140 nm pour la période de 280 nm et 200 nm pour la période de 400 nm) qui limitent l'usure du multicouche une fois que la couche a-SiC:H<sup>a</sup> précédente est complètement usée. Dans le cas des périodes de 14 nm et 50 nm, les épaisseurs plus faibles de a-SiC:H<sup>a</sup> n'entraînent pas d'élargissement de la trace d'usure mais par contre les couches a-C:H également plus fines sont usées plus rapidement expliquant ainsi les profondeurs de piste plus importantes.

Malgré ces différences de comportement, les volumes usés en fin de test sont quasiment identiques pour les quatre valeurs de période et les taux d'usure correspondant sont compris entre  $1.10^{-6}$  et  $8.10^{-7}$   $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ .

Ces valeurs se trouvent exactement comprises entre celles correspondantes aux deux monocouches constituant ces empilements qui sont de l'ordre de  $3.10^{-8}$   $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  pour une couche a-C:H et  $5.10^{-6}$   $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  pour une couche a-SiC:H<sup>a</sup> (testées dans les mêmes conditions de test).

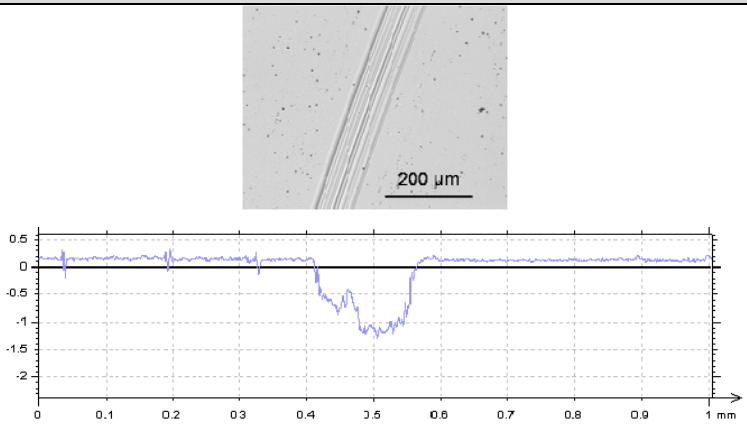
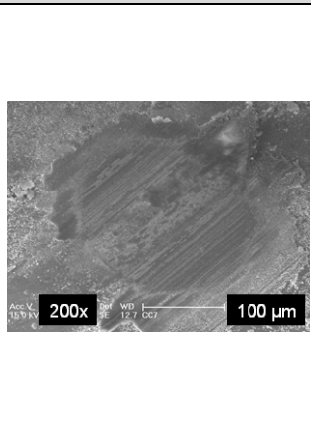
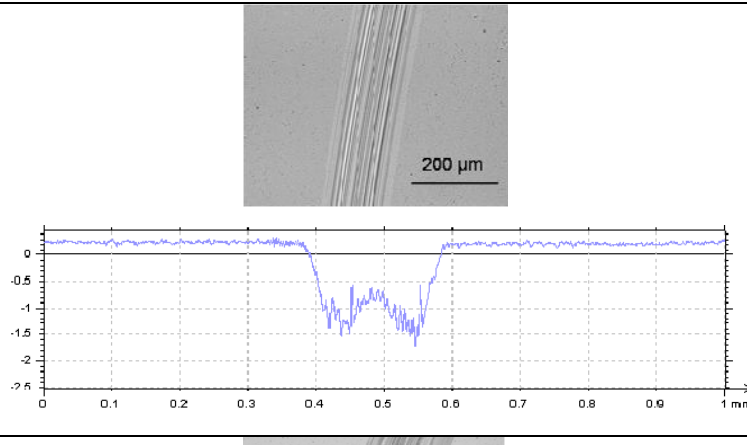
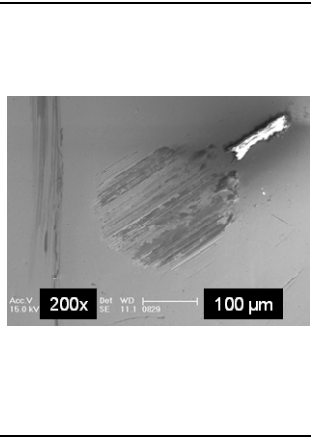
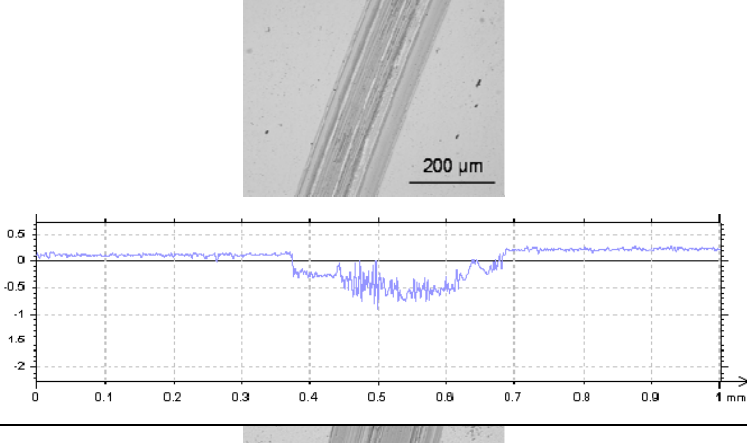
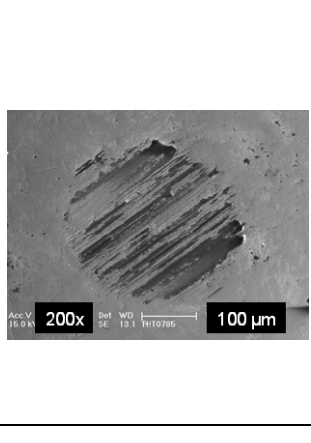
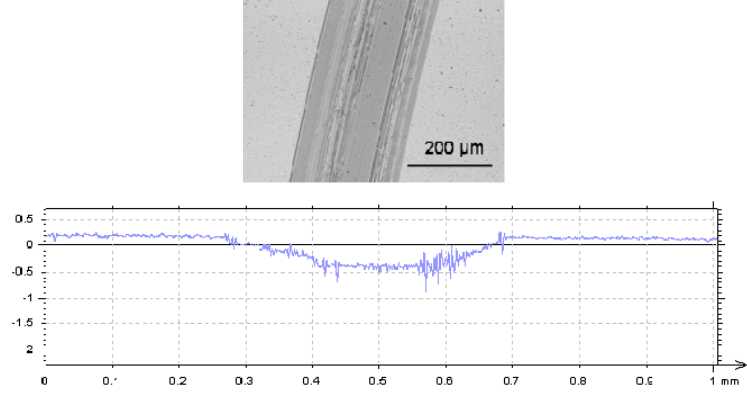
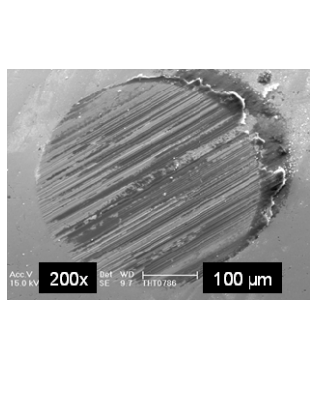
$\lambda$ nm	Images et profils des pistes d'usure sur les dépôts	Images des zones usées sur les billes
14		
50		
280		
400		

Tableau 3.7 : Images (microscope optique) et profils des pistes (profilomètre optique) obtenus sur les dépôts en fin de test et photographie (MEB) des zones usées sur les billes en acier.

### b) Influence de la nature de la couche associée à la couche a-C:H

Pour compléter ces essais, l'empilement multicouche (période de 50 nm) constitué d'une couche a-C:H et d'une couche Si-DLC contenant un taux de silicium d'environ 6%at. ( $R = 0,2$ ) a également été testé dans les mêmes conditions que la série précédente.

La Figure 3.17 présente l'évolution du coefficient de frottement de cet empilement en fonction du nombre de cycles. Le résultat qui avait été obtenu précédemment dans les mêmes conditions (cf. Figure 3.16) pour l'empilement a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> possédant une période identique de 50 nm a également été reportée sur cette Figure 3.17.

Les valeurs des coefficients de frottements stabilisés ainsi que des taux d'usure obtenus dans les mêmes conditions sur les trois monocouches de référence sont reportées dans le Tableau 3.9 pour comparaison.

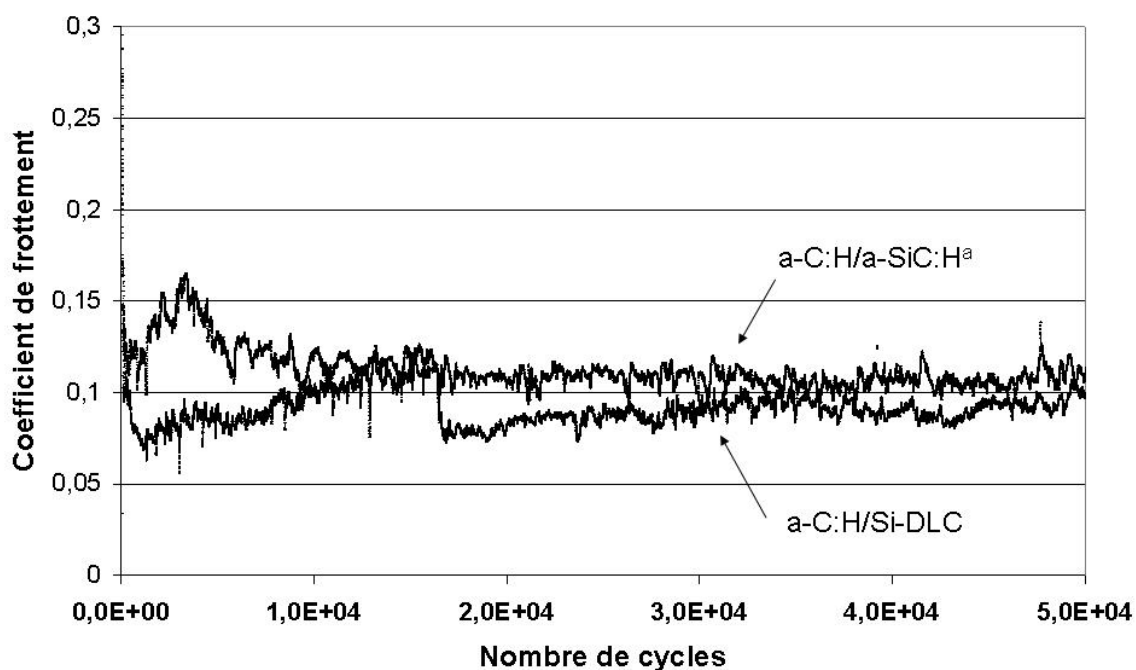
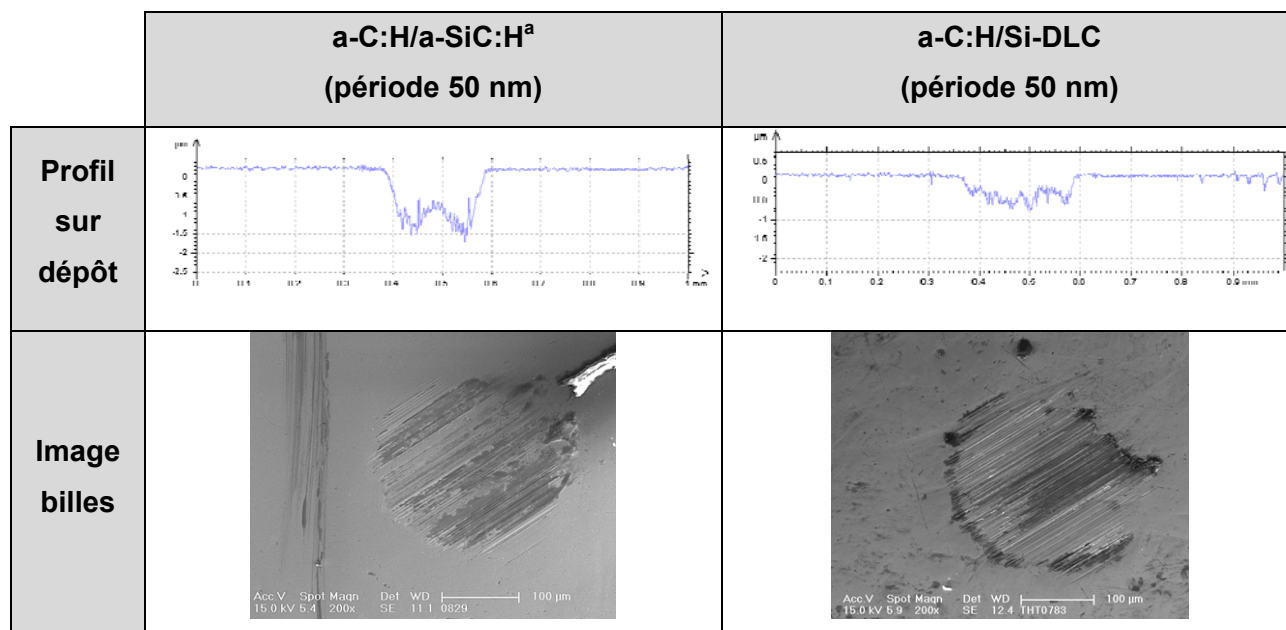


Figure 3.17 : Évolution des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles pour deux empilements multicouches (a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et a-C:H/Si-DLC) élaborés avec des périodes de 50 nm.

Le coefficient de frottement initial est légèrement plus faible dans le cas de l'empilement a-C:H/Si-DLC et ceci peut s'expliquer par les différences de propriétés tribologiques des couches a-SiC:H<sup>a</sup> et Si-DLC se trouvant à la surface de ces deux empilements. Les valeurs de coefficients de frottement se stabilisent ensuite dans les deux cas autour de 0,1.

Les profils des zones usées obtenues sur ces deux empilements ainsi que les traces laissées sur les billes en acier à la fin de ces essais sont présentées dans le Tableau 3.8.



**Tableau 3.8 : Profils des pistes d'usure (profilométrie optique) et images (MEB) des traces obtenues sur les billes en acier en fin de test.**

Ces résultats indiquent que pour une même période et dans les mêmes conditions de test, une optimisation des performances tribologiques de ces empilements multicouches et en particulier concernant leur résistance à l'usure peut être effectuée en remplaçant la couche a-SiC:H<sup>a</sup> par une couche Si-DLC (contenant 6% at. de silicium). Les taux d'usure obtenus sont de l'ordre de  $1.10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  pour l'empilement a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> et de  $6.10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  pour l'empilement a-C:H/Si-DLC. Les valeurs correspondantes aux monocouches sont reportées dans le Tableau 3.9.

Monocouches	Coefficient de frottement moyen stabilisé	Taux d'usure ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
a-C:H	0,15	$3.10^{-8}$
a-SiC:H <sup>a</sup>	0,25	$5.10^{-6}$
Si-DLC (6 %at. Si)	0,02	$4.10^{-7}$

**Tableau 3.9 : Valeurs des coefficients de frottement (moyen stabilisé) et des taux d'usure des trois monocouches a-C:H, a-SiC:H<sup>a</sup> et Si-DLC (élaboré avec R = 0,2).**

### c) Bilan

Ces caractérisations tribologiques ont montré que dans les conditions testées (bille acier, Pression de Hertz initiale de 830 MPa, vitesse de glissement de  $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , température de 20°C et humidité relative d'environ 40-50%), les propriétés tribologiques (coefficient de frottement et taux d'usure) des revêtements multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> sont comprises

entre celles des deux monocouches constituant les empilements quelle que soit la période testée (comprise entre 14 nm et 400 nm).

Cette période entraîne toutefois des différences de comportement en terme de frottement et d'usure des empilements. Les plus stables et plus faibles coefficients de frottement sont obtenus pour les plus petites périodes. Concernant l'usure, des mécanismes différents apparaissent également en fonction des périodes mais les volumes usés restent toutefois très proches pour les quatre périodes étudiées ici.

Cette résistance à l'usure peut d'ailleurs être optimisée en fonction de la nature de la couche associée au revêtement a-C:H. Un revêtement Si-DLC (6%at. de Si) permet alors de réduire l'usure globale de l'empilement sans pour autant permettre d'atteindre les très faibles taux d'usure d'un revêtement a-C:H monocouche.

Cette étude a donc permis de faire une première comparaison des performances tribologiques de ces différents types de revêtements. Des analyses complémentaires pourraient être menées pour d'une part préciser les mécanismes d'usure en fonction des épaisseurs des périodes et d'autre part étudier les propriétés de ces empilements avec une couche de surface en a-C:H.

### **III.3.4. Résistance de ces revêtements face à des sollicitations de traction uniaxiale et de flexion 4-points**

#### **a) Objectifs**

Ces essais ont pour but d'approfondir la connaissance des comportements mécaniques des revêtements monocouches et multicouches élaborés dans cette étude, plus particulièrement concernant leur stabilité mécanique ainsi que leur endommagement face aux sollicitations induites lors d'essai de flexion et de traction. Les informations apportées par ces données, telle que la résistance à la propagation de fissures au sein des dépôts, peuvent en effet avoir un impact important sur les performances d'un revêtement protecteur [Hog00]. Quatre dépôts ont donc été sélectionnés parmi ceux caractérisés précédemment, puis testés à la fois par des essais de flexion 4-points et de traction uniaxiale.

Ces quatre dépôts correspondent aux deux monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>a</sup> ainsi qu'à deux des empilements a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> étudiés précédemment avec les périodes de 50 nm et de 400 nm. Les épaisseurs des dépôts ont toutes été fixées à environ 2 µm comme pour les caractérisations précédentes.

Le Tableau 3.10 reprend les valeurs de dureté, module d'Young ainsi que les niveaux de contraintes résiduelles obtenus pour les quatre revêtements sélectionnés.



	a-C:H	a-SiC:H <sup>a</sup>	a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> période 50 nm	a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> période 400 nm
Structure	monocouche	monocouche	multicouches* (80 couches)	multicouches* (10 couches)
Epaisseur (µm)	2,1	1,9	2,1	2,0
Dureté (GPa)	21	20	20	21
Module d'Young (GPa)	160	165	158	170
Contraintes résiduelles (MPa)	-1200	-600	-810	-830

**Tableau 3.10 : Propriétés mécaniques des quatre dépôts sélectionnés pour les essais de flexion 4-points et de traction uniaxiale.**

*\*Ces deux empilements sont strictement identiques à ceux étudiés précédemment, autrement dit la dernière couche est en a-SiC:H<sup>a</sup>.*

Ces revêtements ont été sélectionnés car ils vont permettre de comparer :

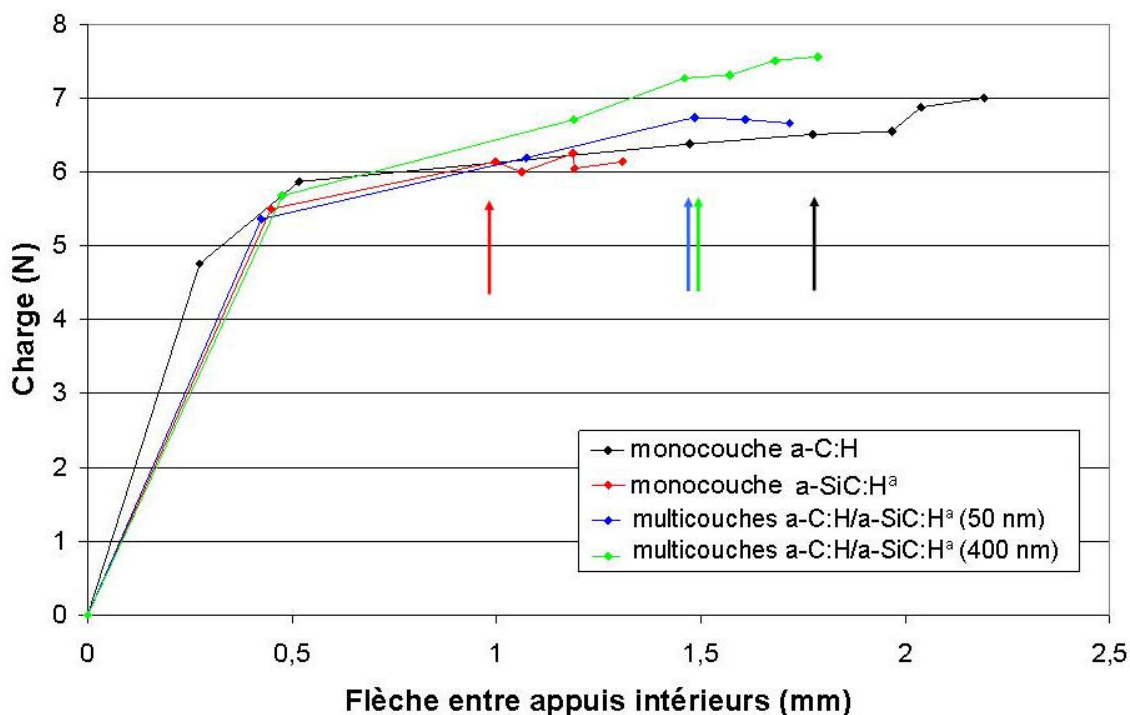
- d'une part, les comportements mécaniques des deux monocouches a-C:H et a-SiC:H<sup>a</sup>,
- d'autre part, les comportements de ces deux monocouches avec ceux des deux systèmes multicouches possédant des périodes différentes.

Les substrats utilisés pour les deux types d'expérience de caractérisation sont en acier inoxydable 304L avec une épaisseur de 0,9 mm.

#### **b) Essais de flexion 4 points**

Le principe de la technique ainsi que les paramètres utilisés pour ces essais sont détaillés en ANNEXE 9. La Figure 3.18 présente les évolutions de la charge appliquée en fonction de la flèche induite entre les deux appuis intérieurs pour les quatre revêtements étudiés.

La déformation plastique du substrat en cours d'essai est observée pour chacune de ces courbes.



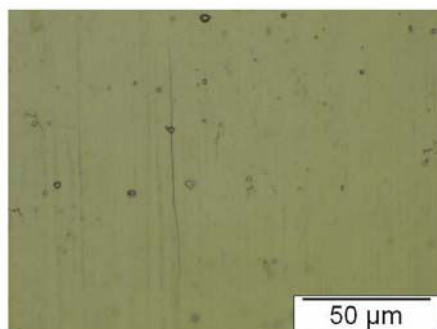
**Figure 3.18 : Courbes de flexion obtenues pour les quatre revêtements testés. Les flèches indiquent l'apparition des premières fissures dans la zone centrale.**

Le comportement macroscopique général observé au cours de ces essais est identique pour tous les échantillons testés, à savoir :

**1)** Dans un premier temps l'apparition, dès que l'on atteint la zone de déformation plastique, de fissures sur les bords des échantillons.

Deux types de fissures s'activent : des fissures perpendiculaires à la contrainte appliquée en traction mais également quelques fissures non perpendiculaires à la contrainte appliquée qui peuvent certainement être associées à une rupture interfaciale du système. Il faut toutefois tenir compte du fait que, même si les arêtes des éprouvettes ont été préalablement polies pour éliminer les défauts de bords, certains peuvent tout de même subsister et conduire à la formation prématurée de fissures.

**2)** L'apparition, ensuite, lorsque les charges sont augmentées de fissures dans la zone d'étude centrale de l'échantillon. Un exemple de ces fissures, apparu dans ce cas sur un défaut visible, est donné sur la Figure 3.19 ci-dessous.



**Figure 3.19 : Exemple de fissure observée sur ces dépôts. Image réalisée au microscope optique après le test.**

Les paramètres (charge, flèche) conduisant à l'apparition de la première fissure sont repérés par les flèches sur la Figure 3.18. Une différence de comportement est observée en fonction des dépôts analysés. On note en effet que l'apparition de la première fissure du dépôt a-SiC:H<sup>a</sup> apparaît pour une flèche beaucoup plus faible que celle correspondant au dépôt a-C:H. Ceci apporte des informations sur la fragilité des couches : la couche a-SiC:H<sup>a</sup> apparaît donc plus fragile que la couche a-C:H. Le comportement des deux multicouches se situe entre ceux des deux monocouches et l'apparition des premières fissures ne semble pas influencée par la période de l'empilement.

L'évolution du nombre de fissures dans cette même zone centrale a ensuite été étudiée et la Figure 3.20 présente les densités de fissures observées en fonction de la déformation appliquée. Il est important de noter ici que les déformations appliquées indiquées sur ce graphique ont été corrigées du fait de la déformation plastique importante du substrat au cours de ces essais. Les détails concernant cette correction sont donnés en ANNEXE 9.

Les résultats présentés sur cette Figure 3.20 permettent de confirmer les différences de comportement observées précédemment entre les différents dépôts.

A savoir, une résistance à la fissuration plus importante pour la monocouche a-C:H ainsi que pour les deux multicouches a-C:H/a-SiC:H<sup>a</sup> par rapport à la monocouche a-SiC:H<sup>a</sup>.

On note également que les valeurs de déformations appliquées auxquelles apparaissent les premières fissures sont relativement élevées (de l'ordre de 0,7 % dans le cas de la couche a-C:H par exemple). Ceci peut notamment s'expliquer par les niveaux importants de contraintes de compression présents dans ces dépôts (cf. Tableau 3.10).

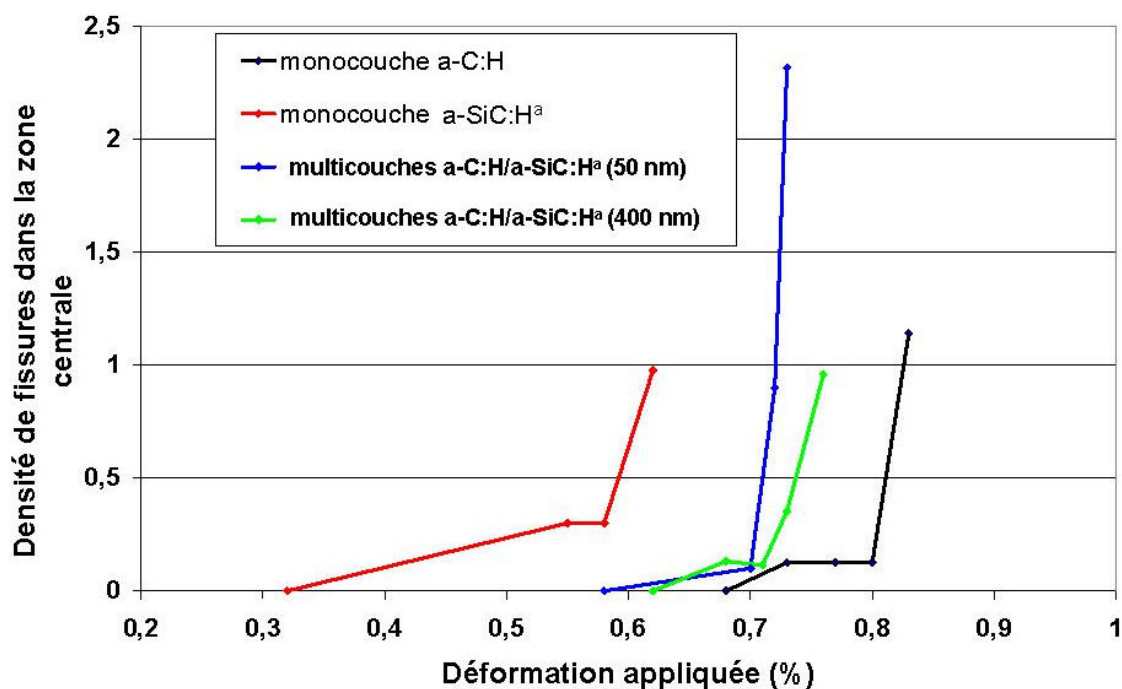
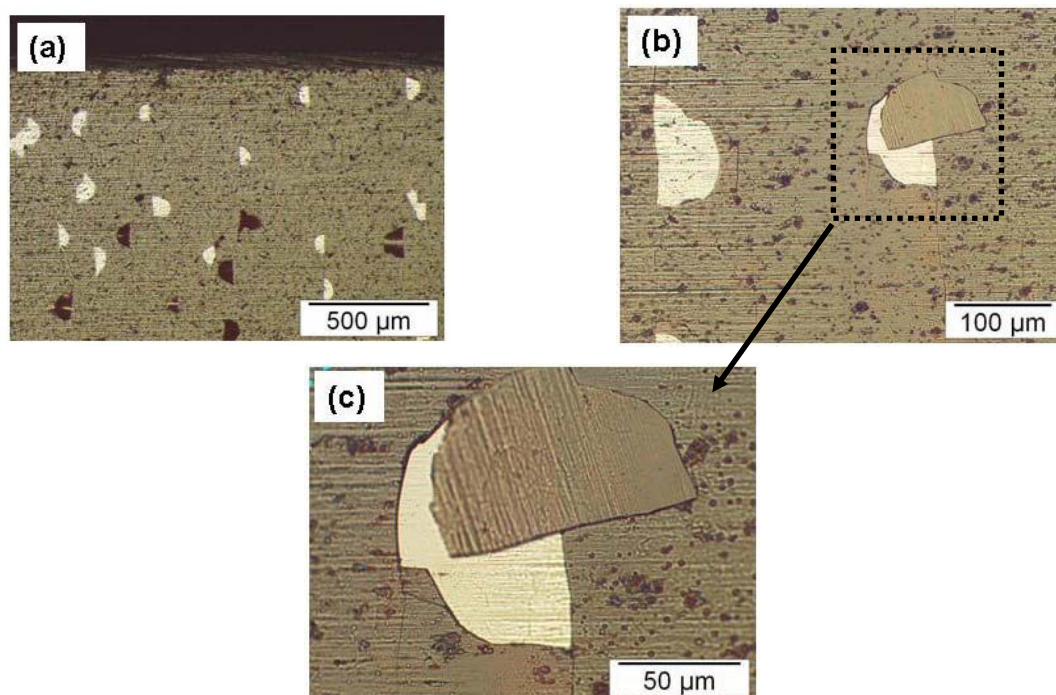


Figure 3.20 : Evolution des densités de fissures en fonction de la déformation appliquée pour les quatre revêtements testés.

3) On note enfin, pour ces quatre dépôts, l'existence d'une déformation appliquée limite au-delà de laquelle apparaissent des phénomènes de décohésion des films. De même que pour les fissures, ces phénomènes se produisent dans un premier temps sur les bords de l'échantillon puis ensuite au centre dans la zone d'étude. La déformation limite à partir de laquelle ces phénomènes apparaissent au centre de l'échantillon correspond à la valeur de déformation maximale atteinte sur les courbes de la Figure 3.20. Ces phénomènes de décohésion sont similaires pour tous les échantillons et apparaissent entre deux fissures parallèles. Les écailles ainsi créées possèdent une forme de demi-lune comme le montrent les images de la Figure 3.21 suivante.



**Figure 3.21 : Images (microscope optique) des écaillages observés sur le dépôt a-SiC:H<sup>a</sup> (avec différents grossissements) après l'essai.**

Les Figure 3.21 (b) et (c) permettent plus particulièrement de mettre en évidence une de ces écailles. On constate que celle-ci, après s'être décollée du substrat a pris la forme d'une calotte sphérique. Cela reflète une différence de contrainte entre les parties internes et externes du dépôt. En effet, la partie interne, voisine du substrat correspond à la sous-couche d'accroche de a-SiC:H qui donc possède une contrainte compressive plus faible que le reste du dépôt.

La taille de ces écailles incurvées est déterminée par l'intensité des contraintes internes, l'épaisseur de la couche et ses caractéristiques mécaniques (constantes élastiques, ténacité,...). Nous reviendrons sur cet aspect ultérieurement lors de l'analyse des essais de traction uniaxiale.

### **c) Essais de traction uniaxiale**

Le principe de la technique ainsi que les conditions de tests suivies pour ces essais sont détaillés en ANNEXE 9.

Le traitement des données brutes des capteurs de forces et de déplacements permet de tracer la courbe d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour chaque échantillon. Ces courbes sont représentées sur la Figure 3.22.

La déformation est obtenue à partir des mesures de déplacement d'après la relation suivante :

$$\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{Équation 3.4}$$

Avec  $L_0$  la longueur utile de l'éprouvette avant l'essai.

La contrainte  $\sigma$  est définie par la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{Équation 3.5}$$

Avec  $F$  la force appliquée et  $S$  la section de la partie utile de l'éprouvette.

Cependant, au cours de l'essai la section de l'éprouvette se modifie. La conservation de son volume au cours de la déformation permet alors d'écrire :

$$S_0 \cdot L_0 = S \cdot L \quad \text{Équation 3.6}$$

Avec  $S$  et  $L$ , la section et la longueur de la partie utile de l'éprouvette au cours de l'essai.

Avec cette hypothèse, l'Équation 3.5 devient :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F \cdot L}{S_0 \cdot L_0} = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{Équation 3.7}$$

Une fois ce traitement effectué, deux corrections ont alors dû être réalisées afin d'obtenir le graphique de la Figure 3.22 :

- la première concerne le début des courbes. En effet, la mise en place de l'éprouvette dans les mordaches lorsque la traction commence peut entraîner l'apparition d'une partie convexe au pied de la courbe au lieu de la courbe linéaire attendue lors d'un essai de traction. Un décalage d'origine de la courbe permet de corriger cet effet,
- la deuxième est liée à la pente de la partie élastique des courbes. En effet, compte tenu de la faible épaisseur du film par rapport à celle de l'éprouvette, la pente de la partie élastique devrait correspondre à la valeur du module d'Young du substrat (200 GPa) ce qui n'est pas le cas pour les données brutes. Cet effet s'explique par la rigidité de la platine qui n'est pas infinie ainsi que par la plastification des bords de l'éprouvette aux points d'appuis des mords. Une correction de la composante élastique de la déformation permet de s'affranchir de cet aspect.

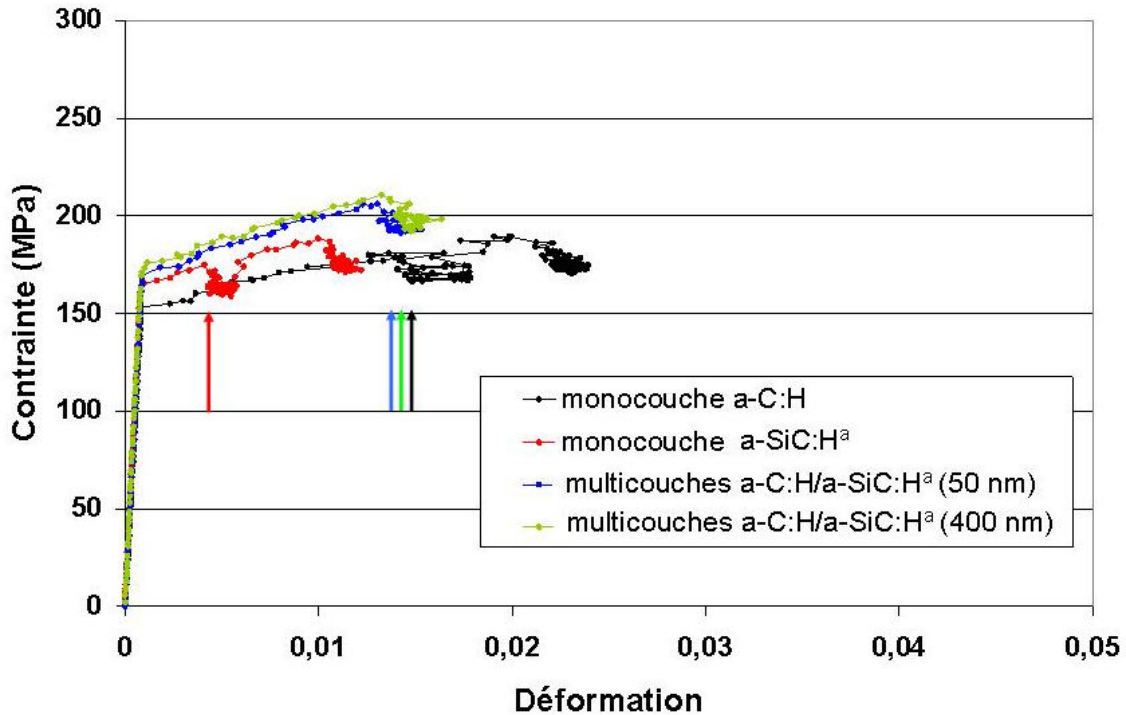


Figure 3.22 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour les quatre revêtements testés.

Les décrochements, observés dans la partie plastique de ces courbes, correspondent aux pauses effectuées pour les observations MEB. Les flèches indiquent l'apparition des premières fissures observées pour les quatre revêtements.

Les résultats obtenus ici sont similaires à ceux observés en flexion 4 points (cf. Figure 3.18). Une meilleure rigidité de la monocouche a-C:H par rapport à la monocouche a-SiC:H<sup>a</sup> est ainsi également constatée. Concernant les deux multicouches, on note que l'apparition des premières fissures se produit pratiquement simultanément et pour la même déformation que celle conduisant à l'apparition des premières fissures pour le dépôt monocouche a-C:H.

Des zones de décollement en forme de demi-lunes, identiques à celles observées au cours des essais de flexion 4-points, apparaissent également sur les différents échantillons testés.

L'exploitation de ces essais permet de déterminer les paramètres critiques liés à la stabilité mécanique des revêtements à savoir, leur énergie de fissuration en volume  $G_c^f$  ainsi que leur ténacité  $K_{1c}^f$ . Ces propriétés ont été obtenues à partir du modèle de Hu et Evans [Hu89] en fonction des contraintes et des déformations dans le revêtement et le substrat.

D'après ce modèle, l'énergie de fissuration en volume  $G_c^f$  (J.m<sup>-2</sup>) est donnée par l'Équation 3.8.

$$G_c^f = \frac{e^f (\sigma_c^f)^2}{E_f} \left[ \pi F \left( \frac{E_f}{E_s} \right) + \frac{\sigma_c^f}{\sqrt{3} \sigma_e^s} \right] \quad \text{Équation 3.8}$$

Avec,

$e^f$ , l'épaisseur du revêtement,

$E_f$  et  $E_s$ , les modules d'Young du revêtement et du substrat respectivement,

$F(E_f/E_s)$ , une fonction du rapport des modules d'Young du revêtement et du substrat [Hu89],

$\sigma_e^s$ , la limite élastique du substrat lue directement sur la Figure 3.22,

$\sigma_c^f$ , la contrainte critique de fissuration dans le revêtement défini par :

$$\sigma_c^f = E_f \varepsilon_c^f \quad \text{Équation 3.9}$$

Avec,

$\varepsilon_c^f$ , la déformation critique appliquée au film et déterminée à partir de la Figure 3.22 en faisant l'hypothèse d'un transfert de déplacement « élastique » du substrat vers le revêtement.

La ténacité en mode I,  $K_{1c}^f$  (MPa.m<sup>1/2</sup>) est ensuite déterminée par la relation classique [Ash91] :

$$K_{1c}^f = \sqrt{E_f G_c^f} \quad \text{Équation 3.10}$$

Ce modèle de Hu et Evans a tout d'abord été utilisé dans le cas des deux revêtements monocouches de référence puis il a ensuite été étendu aux revêtements multicouches. Ceci suppose une parfaite adhésion entre les différentes couches constituant l'empilement permettant ainsi une continuité des déplacements.

Les valeurs apparentes des énergies de fissuration en volume ainsi que des ténacités pour les quatre revêtements testés sont regroupées dans le Tableau 3.11.

Revêtement	$e^f$ (µm)	$G_c^f$ (J.m <sup>-2</sup> )	$K_{1c}^f$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
a-C:H (monocouche)	2,1	4,2 ± 1,3	0,82 ± 0,12
a-SiC:H <sup>a</sup> (monocouche)	1,9	3,7 ± 1,1	0,77 ± 0,12
a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> (multicouche, λ=50 nm)	2,1	3,8 ± 1,1	0,78 ± 0,13
a-C:H/a-SiC:H <sup>a</sup> (multicouche, λ=400 nm)	2,0	4,0 ± 1,2	0,81 ± 0,13

Tableau 3.11 : Valeurs apparentes de  $G_c^f$  et de  $K_{1c}^f$  pour les quatre revêtements testés. Ces paramètres sont déterminés à partir des équations 3.8 et 3.10.

Ces résultats montrent des valeurs apparentes d'énergies de fissuration de l'ordre de 4 J.m<sup>-2</sup> et de ténacités d'environ 0,8 MPa.m<sup>1/2</sup> pour ces quatre revêtements testés. Aucune valeur



comparative n'a pu être trouvée dans la littérature concernant ce type de revêtement. On peut ici toutefois citer par exemple les ténacités obtenues pour des couches Ti(C,N) de 0,18 MPa.m<sup>1/2</sup> à 1,9 MPa.m<sup>1/2</sup> [Meh85], des couches Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de 1,8 MPa.m<sup>1/2</sup> [Fan90] et des empilements multicouches W/WC d'environ 0,7 MPa.m<sup>1/2</sup> [Har98]. Les valeurs obtenues ici apparaissent donc du même ordre de grandeur que pour ces différents revêtements.

Il apparaît également que les deux caractéristiques correspondant aux multicouches sont encadrées une fois de plus par celles des couches élémentaires les constituant mais il faut toutefois rester prudent car l'erreur reste relativement importante lors de la détermination de ce type de paramètre (estimée à environ 30% sur les valeurs apparentes des énergies de fissuration).

Concernant les propriétés de l'interface, d'autres auteurs ont déjà observé l'apparition de zones de décollement identiques à celles obtenues dans cette étude. Des formalismes développés par Scafidi et Ignat [Sca95] ou encore plus récemment par Kim et al. [Kim07] permettent de remonter, à partir de l'étude de ces décollements, aux valeurs d'énergies d'interface des revêtements étudiés. Toutefois, ces modèles font intervenir des dimensions géométriques des zones décollées et les incertitudes des mesures effectuées dans le cadre de cette étude ne permettent pas l'utilisation de ces formalismes. Des mesures plus précises, in situ des dimensions de ces décollements seraient ici nécessaires pour réaliser une étude des propriétés d'interface de ces systèmes

#### d) Bilan

Ces caractérisations mécaniques complémentaires de traction uniaxiale et de flexion 4-points ont permis de mettre en évidence deux principaux aspects :

- le premier concerne le comportement général de résistance à la fissuration de ces dépôts soumis à des sollicitations de traction ou de flexion. On remarque dans les deux cas, que les revêtements monocouches a-SiC:H<sup>a</sup> paraissent plus fragiles que les revêtements monocouches a-C:H et que les deux empilements multicouches testés présentent des propriétés intermédiaires quelle que soit la sollicitation testée. Ces résultats peuvent notamment s'expliquer par les différences de niveaux de contraintes résiduelles de ces revêtements.
- le second point soulevé par ces essais correspond à l'adhérence limitée de ces dépôts face à de telles sollicitations.

En effet, les décollements observés aussi bien au cours des essais de flexion que de traction mettent en évidence la nécessité d'optimiser ce paramètre. Ce point fera l'objet de la première partie du chapitre 4.

#### IV. Conclusions et perspectives

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les principales caractéristiques de deux classes de revêtements élaborées en PECVD en régime de basses fréquences à partir de tétraméthylsilane et de cyclohexane. Ces deux systèmes correspondent d'une part à des revêtements de carbone amorphe hydrogénés dopés au silicium élaborés à partir d'un mélange des deux précurseurs précédemment cités ; d'autre part à des systèmes multicouches correspondant à des empilements de couches de carbone amorphe hydrogéné et de couches de carbure de silicium amorphe hydrogéné.

Le principal avantage apporté par ces deux systèmes, par rapport à un revêtement monocouche a-C:H, est la possibilité d'augmenter considérablement l'épaisseur de dépôt grâce à leurs plus faibles contraintes résiduelles, tout en conservant un niveau de dureté intéressant. Les mécanismes conduisant à cette réduction de contraintes résiduelles sont différents pour ces deux systèmes.

Concernant les revêtements a-C:H dopés au silicium, cette diminution provient de transformations structurales des couches, en particulier d'une hydrogénation créée par l'introduction de TMS dans le mélange gazeux. Cette augmentation de la teneur en hydrogène accroît alors le nombre de liaisons C-H permettant ainsi la relaxation des contraintes des dépôts. Une légère diminution des duretés et des modules d'Young est toutefois constatée mais les niveaux restent très proches d'un revêtement a-C:H monocouche.

Dans le cas des revêtements multicouches, la réduction de ces contraintes résiduelles par rapport à un revêtement a-C:H monocouche est obtenue grâce à la présence de la couche a-SiC:H. En effet, les niveaux de contrainte résiduelle inférieurs de ce type de couche permettent d'abaisser les contraintes globales des empilements a-C:H/a-SiC:H. Cette contrainte globale peut être optimisée en réduisant les épaisseurs des périodes, autrement dit en augmentant le nombre d'interfaces des empilements ; mais également en sélectionnant une deuxième couche possédant des propriétés élastiques différentes de la couche a-C:H. Ainsi, la présence dans l'empilement d'une deuxième couche pouvant se déformer plastiquement de façon plus importante que la couche a-C:H permet de limiter encore les contraintes résiduelles globales de l'empilement.

Cette réduction de contraintes résiduelles a permis l'élaboration de revêtements multicouches a-C:H/a-SiC:H avec des épaisseurs de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  sans aucun problème de délamination.

Ce chapitre a également mis en évidence une différence importante existante entre un empilement de couches cristallines et un empilement de couches amorphes. En effet, les systèmes multicouches a-C:H/a-SiC:H étudiés ici ne présentent pas de phénomènes de renforcement structural couramment rencontrés dans le cas d'empilements de couches cristallines lorsque les périodes sont diminuées. La nature amorphe des couches ne permet pas la réalisation de ce renforcement même dans le cas d'empilements de couches d'épaisseur inférieure à 10 nm et les valeurs des duretés et modules d'Young obtenues dans cette étude correspondent aux valeurs moyennes des propriétés des deux couches constituant l'empilement.

Ce comportement mécanique intermédiaire de ces revêtements multicouches aussi bien au niveau de leurs contraintes résiduelles que de leurs valeurs de dureté et de module d'Young se retrouve alors également lors de sollicitations de traction et de flexion. Ces essais ont par ailleurs souligné, pour les revêtements monocouches a-C:H et a-SiC:H comme pour les empilements multicouches, des niveaux d'adhérence relativement limités face à de telles sollicitations. Un travail d'optimisation de cette adhérence paraît donc nécessaire et ce point sera abordé dans le chapitre 4.

Enfin, il convient également de noter ici les différences de propriétés tribologiques de ces systèmes dopés et multicouches.

Pour les revêtements dopés, une amélioration significative du coefficient de frottement, par rapport à celui d'un revêtement monocouche a-C:H non dopé, est observée dans le cas d'une humidité ambiante relative de l'ordre de 40-50 % et pour des concentrations en silicium inférieures à 14 %at.. Cette évolution pourrait s'expliquer par la création lors du frottement d'une couche de transfert contenant des particules de SiO<sub>2</sub> qui agiraient comme un lubrifiant au cours du test et permettraient ainsi de réduire les coefficients de frottement.

Concernant les empilements multicouches, une influence des épaisseurs des périodes apparaît sur les propriétés de frottement et d'usure. Ainsi, les plus petites périodes présentent, dans les conditions testées, des coefficients de frottement de l'ordre de 0,1, plus stables et plus faibles que celui d'un revêtement a-C:H monocouche.

Toutefois, malgré les améliorations des propriétés de frottement mises en évidence dans les conditions testées ici, les performances tribologiques de ces systèmes dopés et multicouches restent inférieures à celles d'un revêtement monocouche a-C:H en termes de résistance à l'usure.

Des analyses complémentaires seraient cependant intéressantes à mener ici pour étudier l'influence de conditions de test différentes, notamment avec des températures plus élevées, de façon à mettre en évidence l'influence de la présence de silicium au sein de ces systèmes.

Ainsi, en fonction des applications visées une couche de surface en a-C:H peut donc être nécessaire pour optimiser la résistance à l'usure de ces deux systèmes. Il apparaît alors important d'approfondir l'étude des performances tribologiques de cette couche a-C:H et ce point fait également l'objet du chapitre 4 de ce manuscrit.

### Références bibliographiques du chapitre 3

- [Ash91]** M.F. ASHBY, D.R.H. JONES, Matériaux, Dunod, Paris, Tome I, (1991).
- [Ben07]** A. BENDAVID, P.J. MARTIN, C. COMTE, E.W. PRESTON, A.J. HAQ, F.S. MAGDON ISMAIL, R.K. SINGH, The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapour deposition, *Diamond and Related Materials* 16, (2007), 1616-1622.
- [Chu95]** X. CHU, S.A. BARNETT, Model of superlattice yield stress and hardness enhancements, *Journal of Applied Physics* 77, (1995), 4403-4411.
- [Duc06]** C. DUCROS, F. SANCHETTE, Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 2: Mechanical properties and cutting performances, *Surface and Coatings Technology* 201, (2006), 1045-1052.
- [Fan90]** L.S. FAN, R.T. HOWE, R.S. MULLER, Fracture-toughness characterization of brittle thin-films, *Sensors and actuators A-Physical* 23, (1990), 872-874.
- [Fer00/1]** A.C. FERRARI, J. ROBERTSON, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61, (2000), 14095-14107.
- [Gil00]** R. GILMORE, R. HAUERT, Comparative study of the tribological moisture sensitivity of Si-free and Si-containing diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 133-134, (2000), 437-442.
- [Gup04]** P. GUPTA, E.I. MELETIS, Tribological behaviour of plasma-enhanced CVD a-C:H films. Part II: multilayers, *Tribology International* 37, (2004), 1031-1038.
- [Har98]** E. HARRY, Stabilité mécanique et modes d'endommagement de revêtements multicouches à base de tungstène et de tungstène-carbone élaborés par PVD, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, (1998).
- [Hog00]** S. HOGMARK, S. JACOBSON, M. LARSSON, Design and evaluation of tribological coatings, *Wear* 246, (2000), 20-33.
- [Hu89]** M.S. HU, A.G. EVANS, The cracking and decohesion of thin films on ductile substrates, *Acta metallurgica* 37, (1989), 917-925.
- [Ise06]** T. ISEKI, H. MORI, H. HASEGAWA, H. TACHIKAWA, K. NAKANISHI, Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon, *Diamond and Related Materials* 16, (2006), 1004-1010.
- [Kim07]** H.J. KIM, M.W. MOON, D.I. KIM, K.R. LEE, K. H. OH, Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading, *Scripta Materialia* 57, (2007), 1016-1019.

- [Koe70]** J.S. KOEHLER, Attempt to design strong solid, *Physical Review B* 2, (1970), 547-51.
- [Leh78/1]** S.L. LEHOCZKY, Retardation of dislocation generation and motion in thin layered metal, *Physical Review Letter* 41, (1978), 1814-1818.
- [Leh78/2]** S.L. LEHOCZKY, Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates, *Journal of Applied Physics* 49, (1978), 5479-5485.
- [Log99]** S. LOGOTHETIDIS, M. GIOTI, C. CHARITIDIS, P. PATSALAS, A new process for the development of hard and stable sputtered amorphous carbon films, *Vacuum* 53, (1999), 61-65.
- [Log00]** S. LOGOTHETIDIS, C. CHARITIDIS, M. GIOTI, Y. PANAYIOTATOS, H. HANDREA, W. KAUTEK, Comprehensive study on the properties of multilayered amorphous carbon films, *Diamond and Related Materials* 9, (2000), 756-760.
- [Log04]** S. LOGOTHETIDIS, S. KASSAVETIS, C. CHARITIDIS, Y. PANAYIOTATOS, A. LASKARAKIS, Nanoindentation studies of multilayer amorphous carbon films, *Carbon* 42, (2004), 1133-1136.
- [Mar02]** E. MARTINEZ, J. ROMERO, A. LUSA, J. ESTEVE, Mechanical strengthening in nanometric CrN/Cr multilayers measured by nanoindentation, *Journal of Applied Physics* 35, (2002), 1880-1883.
- [Meh85]** P.K. MEHROTRA, D.T. QUINTO, Techniques for evaluating mechanical-properties of hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A-Vacuum Surfaces and films* 3, (1985), 2401-2405.
- [Ogu92]** K. OGURI, T. ARAI, Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapour deposition, *Journal of Material and Research* 7, (1992), 1313-1316.
- [Pap02]** P. PAPAKONSTANTINO, J.F. ZHAO, P. LEMOINE, E.T. McADAMS, J.A. McLAUGHLIN, The effects of Si incorporation on the electromechanical and nanomechanical properties of DLC thin films, *Diamond and Related Materials* 11, (2002), 1074-1080.
- [Par04]** S.J. PARK, K.R. LEE, D.H. KO, Tribochemical reaction of hydrogenated diamond-like carbon films: a clue to understand the environmental dependence, *Tribology International* 37, (2004), 913-921.
- [Pat05]** P. PATSALAS, S. LOGOTHETIDIS, P.C. KELIRES, Surface and interface morphology and structure of amorphous carbon thin and multilayer films, *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1241-1254.
- [Rac01]** B. RACINE, A.C. FERRARI, N.A. MORRISON, I. HUTCHINGS, W.I. MILNE, J. ROBERTSON, Properties of amorphous carbon-silicon alloys deposited by a plasma density source, *Journal of Applied Physics* 90, (2001), 5002-5012.

- [Sca95]** P. SCAFIDI, Etude de la stabilité mécanique de films de passivation destinés à la microélectronique, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, (1995).
- [Tow87]** P.H. TOWNSEND, D.M. BARNETT, T.A. BRUNNER, Elastic relationships in layered composite media approximation for the case of thin films on thick substrate, *Journal of Applied Physics* 62, (1987), 4438-4444.
- [Ver06]** M. VERES, M. KOOS, N. ORSOS, S. TOTH, M. FULE, M. MOHAI, I. BERTOTI, Incorporation of Si in a-C:Si:H films monitored by infrared excited Raman scattering, *Diamond and Related Materials* 15, (2006), 932-935.
- [Wu98]** W.J. WU, T.M. PAI, M.H. HON, Wear behaviour of silicon-containing diamond-like carbon coatings, *Diamond and Related Materials* 7, (1998), 1478-1484.
- [Yi98]** J.W. YI, Y.H. LEE, B. FAROUK, Effects of gas composition and r.f. power on properties of a-C:H/SiC:H composite films grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 326, (1998), 154-159.
- [Zha98]** X. ZHANG, W.H. WEBER, W.C. VASSELL, T.J. POTTER, M.A. TAMOR, Optical study of silicon-containing amorphous hydrogenated carbon, *Journal of Applied Physics* 83, (1998), 2820-2825.
- [Zha00]** J.F. ZHAO, P. LEMOINE, Z.H. LIU, J.P. QUINN, J.A. McLAUGHLIN, The effects of Si incorporation on the microstructure and nanomechanical properties of DLC thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12, (2000), 9201-9213.
- [Zha05]** W. ZHANG, A. TANAKA, B.S. KOGA, Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application, *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1361-1367.





# CHAPITRE 4

## VERS UNE SOLUTION INDUSTRIELLE : OPTIMISATION DE L'ADHERENCE DES REVETEMENTS ET DE LEURS PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES EN CONDITIONS LUBRIFIEES

I.	INTRODUCTION.....	169
II.	ADHERENCE DES REVETEMENTS.....	170
II.1.	<i>Systèmes testés</i> .....	170
II.2.	<i>Présentation des résultats</i> .....	171
II.3.	<i>Bilan</i> .....	174
III.	LUBRIFICATION ET TEXTURATION.....	175
III.1.	<i>Contexte</i> .....	175
III.1.1.	Notions fondamentales de lubrification.....	175
III.1.2.	Introduction à la texturation de surface.....	178
III.2.	<i>Objectifs de l'étude et démarche suivie</i> .....	179
III.3.	<i>Présentation des résultats</i> .....	180
III.3.1.	1 <sup>ère</sup> étape : Approche lithographie grille.....	180
a)	Présentation du procédé de texturation.....	180
b)	Premiers essais tribologiques.....	182
c)	Conclusion.....	185
III.3.2.	2 <sup>ème</sup> étape : Approche lithographie laser.....	185
a)	Présentation du procédé de texturation.....	185
b)	Principaux résultats.....	186
III.4.	<i>Bilan</i> .....	196
IV.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	197
	BIBLIOGRAPHIE.....	199



## **4. CHAPITRE 4 : Vers une solution industrielle : optimisation de l'adhérence des revêtements et de leurs performances tribologiques en conditions lubrifiées**

### **I. Introduction**

Ce dernier chapitre a pour but de compléter ce travail de thèse en s'intéressant en particulier à l'adhérence des dépôts sur un substrat donné ainsi qu'à leurs performances tribologiques en conditions lubrifiées, qui constituent bien souvent deux critères déterminants dans le choix d'un revêtement.

Concernant le premier aspect, l'objectif est ici d'étudier l'influence de la présence de sous-couches de différentes natures élaborées par des procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD), sur l'adhérence de revêtements à base carbone présentés dans les chapitres précédents. Trois sous-couches ont été testées et l'adhérence des systèmes sur un substrat en acier a été mise en évidence par l'intermédiaire d'essais de scratch test. La présentation de ces différents résultats fait l'objet du paragraphe II de ce chapitre.

L'étude du deuxième aspect, concernant les propriétés tribologiques en conditions lubrifiées, a été motivée par la présence quasi-systématique de lubrifiant dans la plupart des ensembles mécaniques et par la nécessité d'optimiser cette lubrification en fonction des sollicitations mises en jeu dans le contact. La méthode envisagée dans cette étude correspond à une texturation de la surface du revêtement. Le but est alors d'une part de mettre en évidence le comportement tribologique d'un revêtement a-C:H sélectionné, à partir d'essais sur un tribomètre bille/plan dans différentes conditions de lubrification (bille acier 100Cr6 et lubrifiant moteur), puis de tester d'autre part, dans des conditions de lubrification identiques, l'influence de différentes texturations à la surface de cet échantillon sur les propriétés de frottement et d'usure des systèmes. Après un rappel des notions fondamentales de lubrification et de texturation, le paragraphe III de ce chapitre sera alors consacré à la présentation des phénomènes mis en évidence par ces essais.

## II. Adhérence des revêtements

### II.1. Systèmes testés

Le but de ce travail est de réaliser une étude comparative des propriétés d'adhérence de plusieurs systèmes précédemment étudiés, associés ou non à une sous-couche élaborée par PVD (évaporation par arc cathodique ou pulvérisation cathodique magnétron).

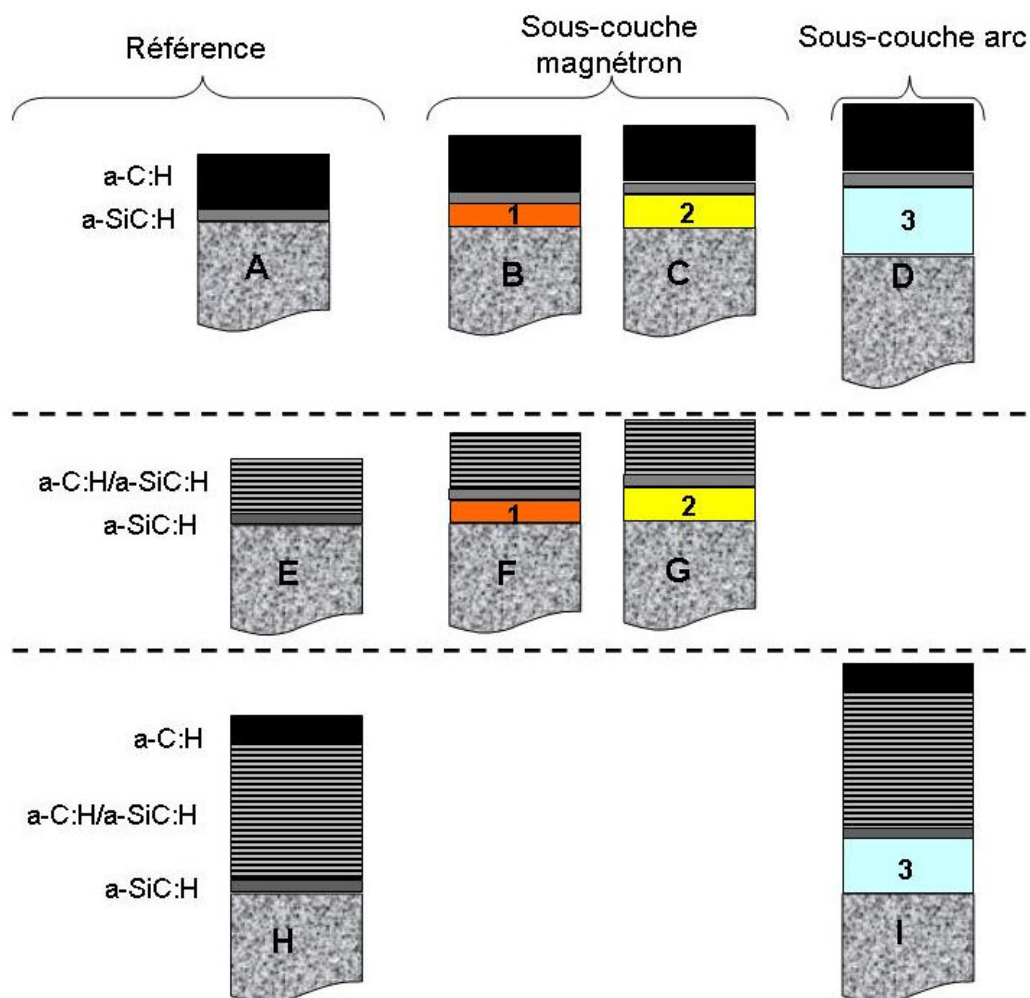
Les revêtements sélectionnés pour cette étude sont représentés sur la Figure 4.1. Il s'agit d'une monocouche a-C:H de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (systèmes A, B, C et D), d'un système multicouche a-C:H/a-SiCH<sup>a</sup> (période de 50 nm) de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (systèmes E, F et G) ainsi que d'un revêtement composé d'un empilement multicouche identique au précédent (a-C:H/a-SiCH<sup>a</sup> avec une période de 50 nm) de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur revêtu d'une couche de surface de 1  $\mu\text{m}$  en a-C:H (systèmes H et I). Tous ces revêtements ont été réalisés sur un substrat en acier (disque en acier rapide) avec une couche d'accroche en a-SiC:H d'environ 400 nm d'épaisseur.

De plus, pour certains, une sous-couche intermédiaire a également été ajoutée entre l'acier et cette couche de a-SiC:H. Ces sous-couches supplémentaires (1, 2 et 3) ont toutes été élaborées par un procédé PVD et donc dans un équipement différent de celui destiné à la réalisation des revêtements à base carbone. Deux procédés PVD différents ont été utilisés dans cette étude ; un procédé de pulvérisation cathodique magnétron pour élaborer les sous-couches 1 et 2 et un procédé d'évaporation par arc cathodique pour l'élaboration de la sous-couche 3.

La sous-couche 1 correspond à un empilement de trois couches, à savoir en partant du substrat, une couche de titane, une couche de nitrure de titane puis une couche de nitrure de carbone (CN<sub>x</sub>). L'épaisseur totale de cet empilement est d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  (les couches de titane et de nitrure de titane étant très fines de l'ordre de 50 nm chacune).

La sous-couche 2 correspond à un système bicouche d'environ 1,7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, constitué d'une couche de titane et d'une couche de carbure de titane (TiC).

La sous-couche 3 est constituée d'une couche de chrome (~20 nm), d'une couche de nitrure de chrome (~200 nm) puis d'un empilement nanocouche de nitrure de titane et de nitrure de chrome TiN/CrN (~1,8  $\mu\text{m}$ ) avec une période de l'ordre de 10 nm, soit près de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur totale pour cette sous-couche 3.



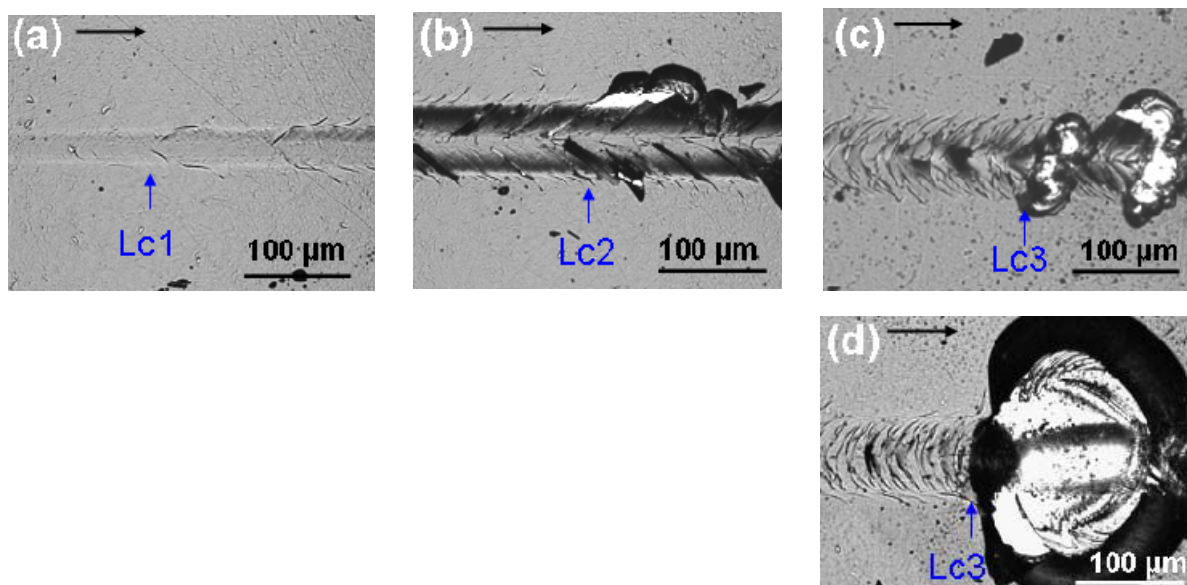
**Figure 4.1 : Représentation schématique des revêtements analysés par le test de la rayure. Les systèmes A, E et H correspondent aux trois échantillons de référence (sans sous-couches PVD), les systèmes B et F ont été élaborés avec la sous-couche 1, les systèmes C et G avec la sous-couche 2 et les systèmes D et I avec la sous-couche 3.**

Les résultats des essais de scratch test réalisés sur ces échantillons ainsi que la mise en évidence de l'influence de ces différentes sous-couches font l'objet du paragraphe suivant.

## II.2. Présentation des résultats

Les différents systèmes ont été sollicités par des essais de rayure dans des conditions toujours identiques. Le principe de l'essai ainsi que les conditions de tests utilisées dans cette étude sont détaillés en ANNEXE 10.

Les phénomènes d'endommagement observés sur les revêtements à la fin des tests sont représentés sur la Figure 4.2.



**Figure 4.2 : Images (microscopie optique) des principaux phénomènes d'endommagement observés sur les revêtements et correspondant aux charges critiques Lc1 pour (a), Lc2 pour (b) et Lc3 pour (c) et (d). La direction de la rayure est indiquée par la flèche noire.**

La Figure 4.2 (a) représente l'apparition de premières fissures transversales du revêtement. Ces premières fissures sont initiées à l'arrière de l'indenteur sous l'effet de la contrainte de traction qu'exerce l'indenteur sur la surface et permettent de définir la première charge critique Lc1.

Lorsque la charge normale appliquée augmente, des phénomènes de fissuration à travers l'épaisseur du revêtement apparaissent et donnent naissance aux premiers écaillages localisés en bordure de trace (Figure 4.2 (b)). La charge correspondante à l'apparition d'un tel écaillage est notée Lc2.

Enfin, à la charge critique Lc3, l'écaillage devient adhésif et traverse la trace de part en part (Figure 4.2 (c) et (d)). Les sept premiers échantillons testés (A, B, C, D, E, F et G) présentent un mécanisme d'endommagement identique à celui de la Figure 4.2 (c) alors que l'endommagement observé sur les deux derniers échantillons (H et I) correspond à celui présenté sur la Figure 4.2 (d). Ces deux modes d'endommagements différents apparaissant ici en fonction des systèmes testés correspondent aux deux phénomènes rencontrés lors d'essais de rayure effectués sur des revêtements durs déposés sur un substrat plus mou [Luo08]. D'après Bull [Bul06], le deuxième phénomène (cf. Figure 4.2 (d)) apparaît le plus souvent pour les revêtements les plus épais, ce qui correspond bien au cas des systèmes H et I de cette étude. En effet, ces revêtements, ne peuvent présenter de part de leur épaisseur importante de mécanisme de rupture par flambement (qui correspond au mécanisme de la Figure 4.2 (c)) et l'endommagement apparaît alors sous forme d'écaillage créé par la fissuration du revêtement en amont de l'indenteur.

Dans la suite de l'étude, c'est la valeur de cette charge critique Lc3 qui sera prise en compte dans le but de comparer de façon semi quantitative l'adhérence des différents systèmes. Cette charge critique Lc3 correspond d'ailleurs pratiquement dans tous les cas à la charge à partir de laquelle l'émission acoustique atteint un palier de saturation.

L'observation par microscopie optique des rayures obtenues sur les échantillons testés montre que les valeurs des charges critiques diffèrent en fonction des systèmes. La Figure 4.3 regroupe les valeurs de ces trois charges critiques pour l'ensemble des neuf revêtements (cf. Figure 4.1) analysés.

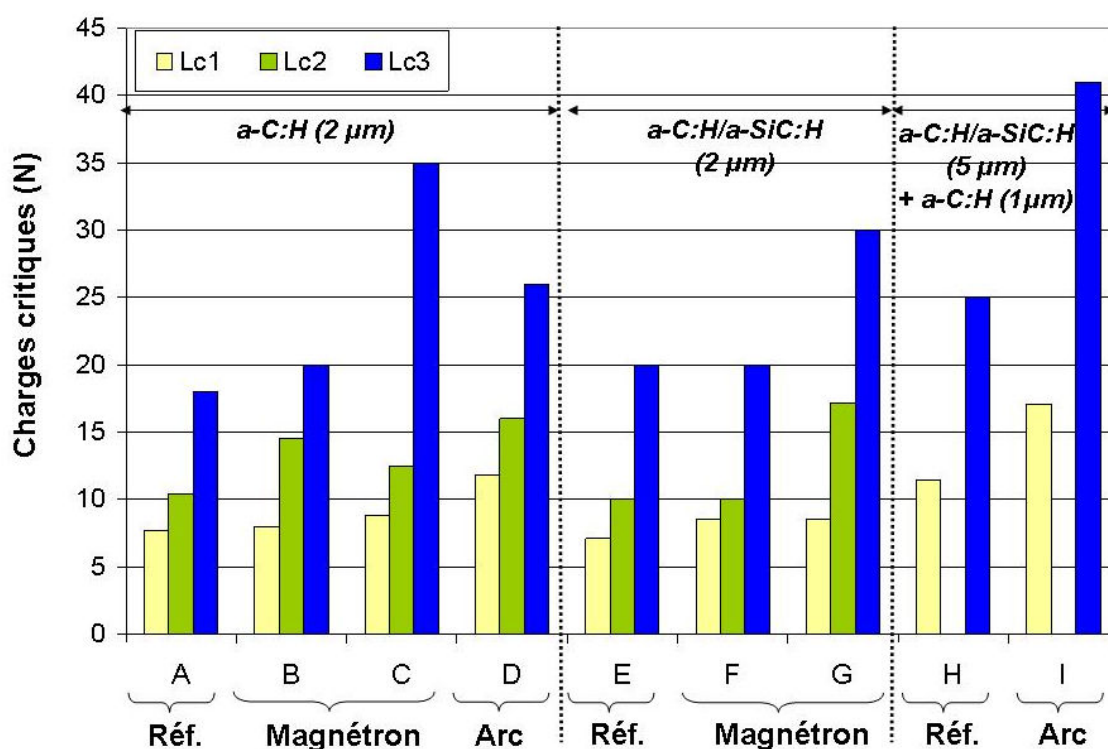


Figure 4.3 : Valeurs des charges critiques Lc1, Lc2 et Lc3 des échantillons testés. La description des échantillons est donnée sur la Figure 4.1.

Si l'on s'intéresse tout d'abord au comportement des échantillons de référence (A, E, H), autrement dit sans sous-couche PVD, on remarque que la couche a-C:H (A) et le revêtement multicouche a-C:H/a-SiC:H de 2  $\mu\text{m}$  (E) possèdent des charges critiques très proches, avec une valeur de Lc3 de l'ordre de 18 N pour A et de 20 N pour E. Cette similitude de comportement apparaît cohérente avec les résultats des essais de traction présentés dans le chapitre 3 (III.3.4.c)). Ces derniers avaient en effet permis de mettre en évidence des résistances à la fissuration ainsi que des valeurs de ténacités très proches pour ces deux systèmes.

Dans le cas du troisième échantillon de référence (H) correspondant au revêtement multicouche a-C:H/a-SiC:H plus épais, l'initiation des fissures et de l'écaillage au centre de l'empreinte apparaît pour des charges critiques plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une couche plus épaisse supporte une part importante de la charge appliquée par l'indenteur et permet de réduire le niveau de déformation plastique du substrat. Ainsi, les contraintes induites par la plastification du substrat sont diminuées. De plus ce résultat montre que l'augmentation d'épaisseur d'un revêtement multicouche lui permet de supporter une énergie plus importante conférée au cours de l'essai au travers des phénomènes de cisaillement et d'indentation.

Il est important de remarquer ensuite que pour les échantillons élaborés avec les sous-couches magnétron, l'adhérence est améliorée par rapport à la référence, dans le cas de la sous-couche 2 à base de TiC (cf. échantillons C et G) alors qu'aucune amélioration significative n'apparaît avec la sous-couche 1 à base de CN<sub>x</sub> (cf. échantillons B et F). Une amélioration d'adhérence est également constatée pour les systèmes élaborés avec les sous-couches arc (cf. échantillons D et I). On note ainsi par exemple que pour le système I, correspondant au revêtement multicouche épais associé à la sous-couche arc, une valeur de charge critique Lc3 importante de l'ordre de 40 N est atteinte avec ce substrat en acier.

Cette amélioration d'adhérence liée à l'introduction de ces sous-couches PVD peut s'expliquer par différents phénomènes. Elle peut provenir d'une affinité chimique avec le substrat ou encore d'une modification de la distribution des contraintes dans les dépôts et aux interfaces. En effet, ces couches jouent un rôle tampon entre les propriétés du dépôt et du substrat et permettent ainsi d'absorber l'effet des contraintes de compression du revêtement et d'augmenter alors la tenue mécanique globale des systèmes.

### **II.3. Bilan**

Ces essais de scratch test ont permis de comparer les propriétés d'adhérence, sur un substrat en acier, de différents revêtements. L'observation des rayures laissées sur les dépôts a permis de mettre en évidence une amélioration significative de l'adhérence d'un revêtement de référence (monocouche a-C:H ou multicouche a-C:H/a-SiC:H) lorsqu'une sous-couche PVD est préalablement déposée sur le substrat. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de la sous-couche magnétron à base de TiC ainsi que de la nanocouche TiN/CrN élaborée par arc.

Des valeurs de charge critique d'écaillage (Lc3) comprises entre 25 N et 40 N ont ainsi été obtenues pour ces systèmes. Ces valeurs correspondent à celles annoncées (sur substrat



acier) pour les principaux revêtements à base de DLC industrialisés et cités dans le premier chapitre de ce mémoire (cf. chapitre 1 I.2.1).

Il serait intéressant ici de tester les systèmes élaborés avec ces sous-couches PVD par des essais de flexion et/ou de traction pour mettre en évidence de manière quantitative les différentes énergies d'interface de ces systèmes.

Enfin, un autre aspect très important dont il faut tenir compte correspond à l'état de surface des dépôts. En effet, dans cette étude la troisième sous-couche a été élaborée par un procédé d'évaporation par arc cathodique qui possède la particularité de créer des rugosités de surface plus importantes que celles obtenues par un procédé magnétron. Ici, la rugosité ( $R_a$ ) du dépôt TiN/CrN est de l'ordre de  $0,3 \mu\text{m}$  alors que celle des deux dépôts magnétron est d'environ  $0,1 \mu\text{m}$ .

L'impact de cette rugosité doit donc être estimé sur les autres propriétés des revêtements en particulier sur leurs caractéristiques tribologiques.

### **III. Lubrification et texturation**

#### **III.1. Contexte**

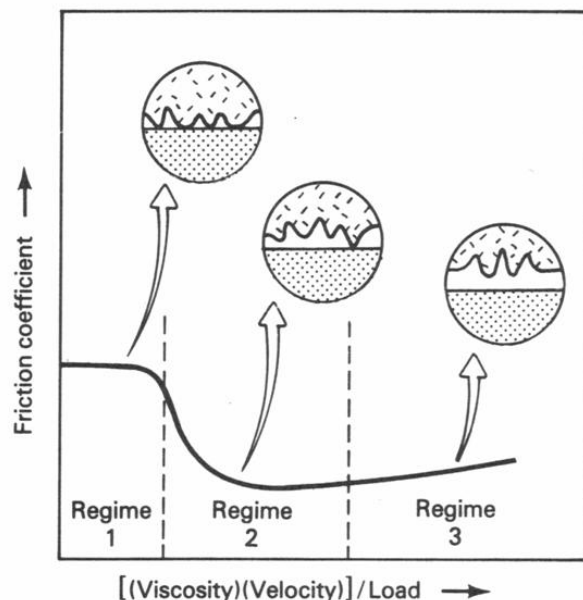
##### **III.1.1. Notions fondamentales de lubrification**

Malgré les propriétés tribologiques remarquables des revêtements DLC, mises en évidence dans les chapitres précédents, la lubrification reste un élément clé pour l'optimisation des performances de nombreux systèmes mécaniques. Elle permet en effet de réduire encore le frottement et l'usure tout en s'affranchissant notamment de l'influence non négligeable des conditions atmosphériques, en particulier de l'humidité sur les propriétés tribologiques de certains types de revêtement DLC. Enfin, elle joue également un rôle important au niveau du flux thermique et permet ainsi le refroidissement des pièces de moteur par exemple.

Quelle que soit la nature du contact étudié (surfacique ou Hertzien), il est commode d'utiliser une courbe de Stribeck pour présenter une classification des différents phénomènes de lubrification rencontrés. Ce diagramme représente les évolutions du coefficient de frottement en fonction d'un paramètre  $S$  sans dimension qui dépend de la vitesse  $V$  et de la charge  $Q$  impliquées dans le contact ainsi que de la viscosité du lubrifiant utilisé  $\eta$ . Ce paramètre  $S$  apparaît sous différentes formes et appellations (nombre de Stribeck ou de Sommerfeld), mais il est défini d'une manière générale par l'Équation 4.1.

$$S = \frac{\eta.V}{Q} \quad \text{Équation 4.1}$$

Une représentation d'une courbe de Stribeck est donnée sur la Figure 4.4.



**Figure 4.4 : Représentation d'une courbe de Stribeck et des trois principaux régimes de lubrification [Che92].**

Le premier domaine (Régime 1 sur la Figure 4.4) correspond à un **régime de lubrification limite ou extrême pression** pour lequel les deux surfaces sont en contact direct. La présence et la teneur des additifs dans le lubrifiant jouent alors un rôle déterminant.

Le deuxième domaine (Régime 2 sur la Figure 4.4) est appelé **régime de lubrification élasto-hydrodynamique (EHL ou EHD)**. Il correspond au cas idéal pour lequel un film de lubrifiant sépare totalement les deux pièces antagonistes, empêchant ainsi toute interaction entre les surfaces. Dans ce cas, le frottement et plus précisément l'épaisseur du film de lubrifiant dans le contact sont dominés par les caractéristiques rhéologiques du lubrifiant (coefficient de piézoviscosité), l'état de surface et les propriétés élastiques des pièces antagonistes ainsi que par la géométrie, la nature et les caractéristiques du contact (vitesses, charges,...) [Bas03]. La création d'effets thermiques pendant le frottement joue également un rôle non négligeable sur les propriétés de lubrification.

Le troisième domaine (régime 3 sur la Figure 4.4) est le régime **hydrodynamique** pour lequel seule la viscosité du lubrifiant pilote le cisaillement.

Cette courbe de Stribeck est donc très utile pour mettre en évidence les différents régimes de lubrification que l'on peut rencontrer dans certains systèmes mécaniques et particulièrement dans le domaine de l'automobile. Elle permet ainsi de présenter, comme le montre la Figure 4.5, les régimes de fonctionnement auxquels sont soumis différents types de pièce de moteur par exemple. On constate alors que certaines d'entre elles sont amenées à fonctionner dans plusieurs régimes de lubrification au cours d'un même cycle. Ceci permet d'ailleurs d'expliquer en partie les difficultés souvent rencontrées au cours des études visant à optimiser leurs performances [Pri00].

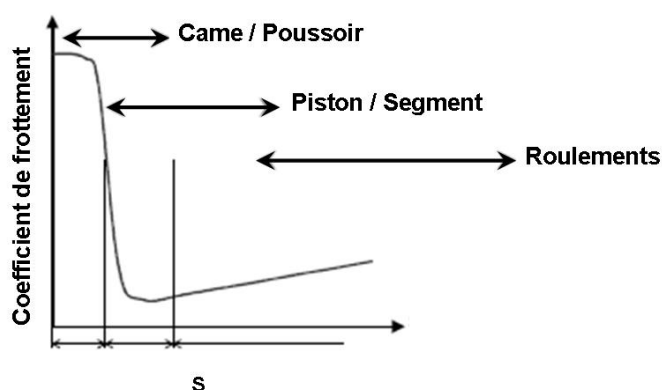


Figure 4.5 : Positionnement de quelques pièces moteur sur une courbe de Stribeck.

Les différents régimes de lubrification étant maintenant définis il apparaît alors clairement que l'amélioration des propriétés tribologiques d'un système fonctionnant en conditions lubrifiées, passe par l'optimisation du régime limite (régime 1). Ce dernier correspond en effet au régime pour lequel l'alimentation en lubrifiant est la plus réduite, ce qui entraîne l'apparition de coefficients de frottement plus élevés ainsi que de phénomènes d'usure et de grippage des surfaces.

Deux voies peuvent alors être envisagées pour réaliser cette optimisation :

- la première concerne les interactions entre les surfaces et les lubrifiants qui dominent le frottement dans ce régime limite. Dans le cas où l'une des surfaces en contact est revêtue de DLC, l'optimisation peut alors provenir soit du dopage du revêtement soit de la modification de la composition des lubrifiants et notamment des additifs [Pod05]. De plus, ces études concernant les interactions entre les surfaces et les lubrifiants sont également motivées par les restrictions environnementales qui vont amener à modifier considérablement la composition des lubrifiants (réduction voir suppression d'éléments tels que le Phosphore ou le soufre). Certains auteurs ont d'ailleurs déjà obtenu des résultats tribologiques très prometteurs dans le cas de revêtements DLC non hydrogénés (ta-C) en présence d'additifs organiques tels que du Glycerol Mono-Oléate (GMO) mélangé à une huile Poly-Alpha-Oléfine (PAO) ou encore du glycerol pur [Kan05] [Bar08].

- la seconde correspond à la réalisation d'une texturation de surface sur l'un des éléments impliqués dans le contact. L'objectif est d'ici de venir retarder l'apparition du régime limite en élargissant le domaine élasto-hydrodynamique. Autrement dit, l'intérêt est ici de modifier le contact de façon à permettre la conservation d'un film de lubrifiant continu et épais au cours du frottement. D'un point de vue industriel et en particulier dans le domaine de l'automobile, l'une des plus anciennes applications de cette texturation de surface concerne les chemises de pistons, mais d'autres systèmes sont également concernés tels que les segments de pistons [Ryk06] ou encore les butées [Wan03]. Les premiers résultats mis en évidence par ces études sont très encourageants et expliquent l'intérêt croissant suscité par cette texturation de surface.

C'est donc cette solution qu'il a été choisi de développer dans ce travail. Le paragraphe suivant permet d'introduire les paramètres spécifiques liés à cette technique.

### **III.1.2. Introduction à la texturation de surface**

La texturation d'un revêtement peut être obtenue par deux méthodes différentes. On peut en effet réaliser une texturation du substrat avant dépôt, ce dernier suivra alors le motif du substrat lors de son élaboration ou bien une texturation directe du revêtement.

Dans les deux cas, les deux principaux procédés rencontrés dans la bibliographie sont soit la photolithographie suivie d'une gravure chimique ou plasma [Pet03] [Cos07] soit la gravure par laser appelée Laser Surface Texturing (LST) [Ets05].

Pour ce deuxième procédé, la technologie et notamment la nature de la source laser doivent être adaptées de façon à ne pas venir endommager les surfaces exposées (revêtement ou substrat en fonction de la voie de texturation mise en œuvre) [Dum08]. L'utilisation de laser femtoseconde se présente alors comme une solution très prometteuse pour optimiser ce procédé. En effet, la très faible durée des impulsions permet de créer des interactions laser/matière très particulières élargissant ainsi l'éventail des applications possibles [Val05] [Mou08].

Quel que soit le procédé de gravure envisagé, plusieurs paramètres spécifiques sont à prendre en compte pour évaluer l'impact d'une texture sur les propriétés tribologiques d'une surface [Cos07] [Ren07]. Les principales grandeurs sont : la profondeur du motif, sa largeur, sa géométrie, le taux d'ouverture de la texture autrement dit, le rapport entre les surfaces des zones texturées et non texturées et enfin le dernier point correspond à l'orientation de ces motifs par rapport à la sollicitation tribologique rencontrée.

Ces paramètres sont donc importants à contrôler et à maîtriser et les résultats des essais présentés dans la suite de ce chapitre mettent en évidence l'influence de certaines de ces grandeurs sur les propriétés de frottement dans les conditions tribologiques testées.

### III.2. Objectifs de l'étude et démarche suivie

Le système testé dans ce travail correspond à un contact entre une surface revêtue d'un dépôt a-C:H et une surface en acier. Ce choix a été effectué car il se rapproche de contacts couramment rencontrés dans différentes parties d'un moteur automobile par exemple. De plus, les travaux réalisés par Podgornik et al. [Pod03] ont mis en évidence que pour un système lubrifié fonctionnant en régime de lubrification limite le frottement et la résistance à l'usure sont meilleurs si le contact a lieu entre une surface revêtue de DLC et une autre non revêtue plutôt qu'entre deux surfaces revêtues de DLC.

L'essai tribologique employé correspond à un tribomètre bille/plan identique à celui utilisé pour les tests présentés aux chapitres précédents.

Ainsi, dans la configuration étudiée ici, l'élément plan du système correspond à un disque en acier rapide sur lequel est déposé une couche a-C:H et la bille est l'élément antagoniste en acier (100Cr6).

L'objectif de cette étude est de mettre au point une technique permettant de texturer la surface du revêtement a-C:H, dans le but d'améliorer les performances tribologiques en conditions lubrifiées du système venant d'être défini.

Le revêtement monocouche a-C:H sélectionné pour ces essais est identique à celui qui avait été choisi lors de l'étude des systèmes multicouches au chapitre 3 précédent. Les substrats utilisés correspondent à des disques en acier rapide et une sous-couche d'accroche d'environ 400 nm en a-SiC:H a été systématiquement déposée sous chaque revêtement a-C:H. Les principales caractéristiques structurales et mécaniques de ce revêtements a-C:H sont rappelées dans le Tableau 4.1.

Pourcentage d'hydrogène total (% at.)	$C_{sp^2}/C_{sp^3}$	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Contraintes résiduelles (GPa)
25	~ 3	21 ±2	160 ±9	-1,2

**Tableau 4.1 : Principales caractéristiques structurales et mécaniques du revêtement a-C:H sélectionné pour cette étude.**

Cette étude s'est ensuite déroulée en deux étapes.

La première a été réalisée à partir d'un procédé de texturation par masquage à l'aide d'une grille (« hard mask ») puis d'une gravure dans un plasma d'oxygène. L'objectif était ici de montrer si les différents motifs testés pouvaient présenter un effet sur les évolutions des coefficients de frottement dans les conditions testées.

La seconde étape a été réalisée en vue de mener une étude plus complète d'optimisation de cette texturation pour différentes conditions de lubrification. Les limitations du procédé de texturation mis en œuvre au cours de la première étape ont montré la nécessité de développer une nouvelle technique plus reproductible en vue d'une application industrielle. Après validation de l'étape de réalisation de cette texture par l'intermédiaire d'un procédé de lithographie laser utilisant un masquage à l'aide d'une couche de silice (« soft mask »), les influences de la dimension et de la profondeur des motifs sur le frottement et l'usure des pièces en contact ont été mises en évidence pour différentes conditions de lubrification.

Cette étude constitue une première étape de mise en évidence des phénomènes par l'intermédiaire d'un test tribologique standard (tribomètre bille/plan décrit en ANNEXE 8). L'étape suivante, en vue d'une application industrielle sur un système mécanique particulier, devra alors tester l'influence de cette texture dans des conditions les plus proches possibles de la sollicitation réelle.

### **III.3. Présentation des résultats**

#### **III.3.1. 1<sup>ère</sup> étape : Approche lithographie grille**

##### **a) Présentation du procédé de texturation**

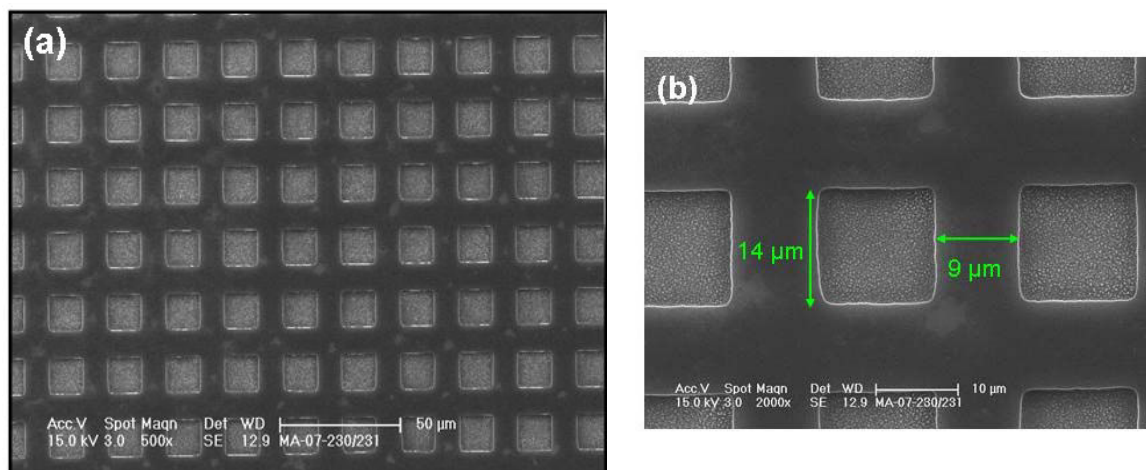
Le procédé utilisé ici est relativement simple et consiste à fixer sur le dépôt, par l'intermédiaire d'une résine photo-sensible, une grille souple possédant le motif désiré. L'application de la résine est réalisée à l'aide d'une tournette qui permet de contrôler l'épaisseur déposée, et la grille est ensuite fixée manuellement sur l'échantillon.

Une étape d'ouverture de la couche de résine puis de gravure du dépôt présent dans les motifs ajourés de la grille est ensuite effectuée dans un plasma d'oxygène de façon à reproduire ce motif à la surface du dépôt. Cette étape est réalisée dans un équipement spécifique RIE (Reactive Ion Etching). Les paramètres utilisés ainsi que les courbes d'étalonnage des vitesses de gravure du dépôt a-C:H sont données en ANNEXE 11.

Une fois cette gravure plasma achevée, un bain d'acétone permet de décoller la grille de l'échantillon et d'éliminer les résidus de résine.

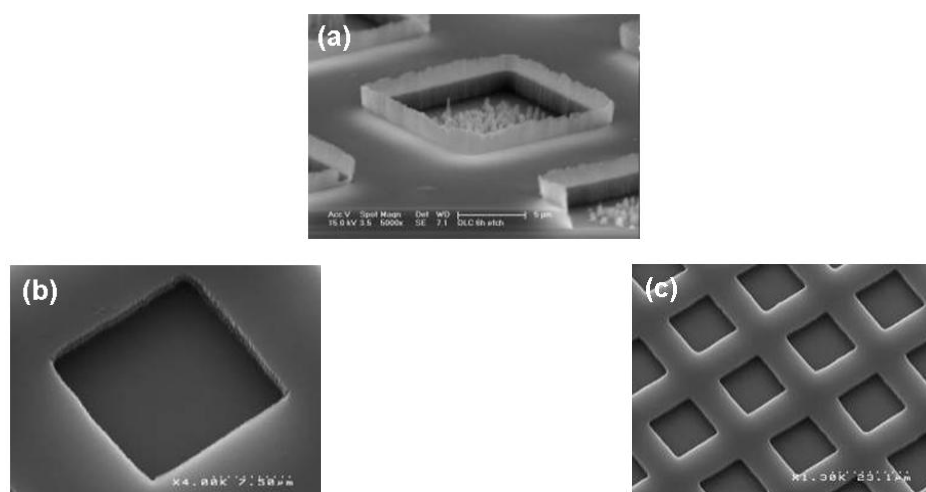
Les grilles utilisées dans ce travail sont en nickel et les motifs ont une géométrie carrée. Deux paramètres contrôlent le taux d'ouverture de ces grilles, à savoir, la dimension du côté du motif carré ainsi que la distance entre deux carrés consécutifs.

Les premiers essais de texturation réalisés sur la couche a-C:H sélectionnée ont validé la faisabilité de la technique. Les Figures 4.6 (a) et (b) présentent des images réalisées au



**Figure 4.6 : Images MEB de la surface de la couche a-C:H texturée à partir d'un masquage avec une grille en nickel. Grossissement x500 pour (a) et x2000 pour (b).**

Une analyse plus approfondie des surfaces ainsi obtenues met en évidence la présence de résidus de gravure en fond et en bordure de ces motifs comme le montre l'image MEB de la Figure 4.7 (a). L'apparition de ces résidus pourrait provenir de phénomènes de pulvérisation de la grille lors de l'étape de gravure plasma et une analyse EDS a en effet montré une teneur importante en nickel dans ces zones. Un nettoyage chimique adapté à base d'une solution basique (EKC-LE chauffée) puis d'une solution HF fortement diluée (1 %) a permis de s'affranchir de ce problème et d'obtenir une surface texturée exempte de résidus de gravure (Figure 4.7 (b) et (c)).



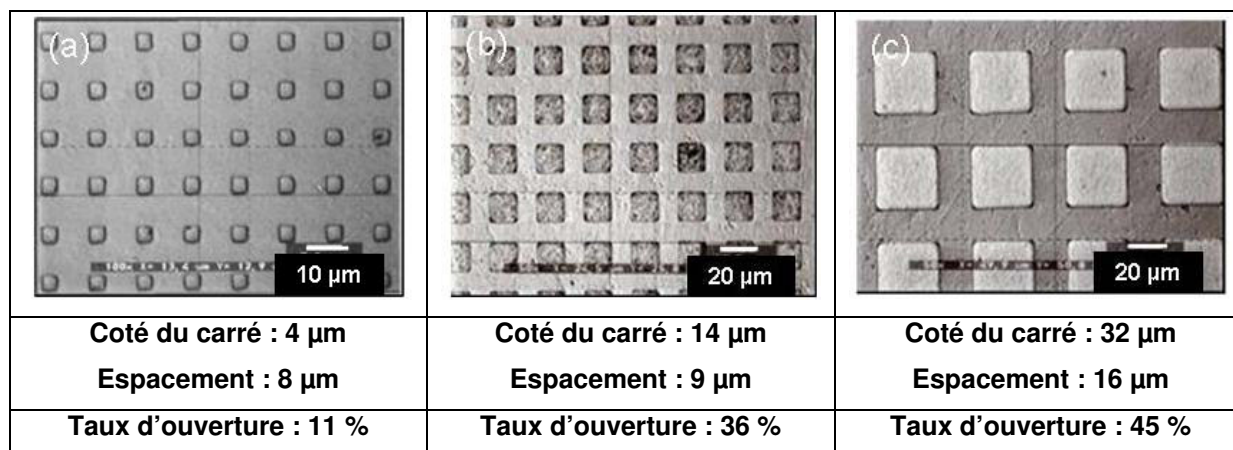
**Figure 4.7 : Images MEB des motifs obtenus sur le revêtement a-C:H avant (a) et après (b,c) l'étape finale de nettoyage chimique.**

Ce procédé, ainsi optimisé, a ensuite été mis en œuvre pour texturer une série de dépôts a-C:H de façon à pouvoir réaliser les premiers essais tribologiques.

### b) Premiers essais tribologiques

Quatre revêtements a-C:H ont été élaborés, puis trois d'entre eux ont ensuite été texturés en utilisant le procédé de gravure par masquage mécanique décrit précédemment. Le quatrième revêtement n'a pas été texturé et sert de référence pour cette série d'essais.

Les trois motifs sélectionnés sont représentés sur la Figure 4.8. Ces motifs possèdent différentes tailles de carrés et d'espacement faisant ainsi varier les taux d'ouverture testés entre 11 % et 45 %. La profondeur de gravure réalisée est identique dans les trois cas et se trouve être relativement importante, de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$  (épaisseur du dépôt de l'ordre de 1,7  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 4.8 : Images (microscope optique) des surfaces des revêtements a-C:H texturés avec trois taux d'ouverture différents (11 % pour (a), 36 % pour (b) et 45 % pour (c)). Images réalisées avant l'étape de nettoyage final.**

Les paramètres utilisés pour les essais tribologiques sont décrits dans le Tableau 4.2. Une pression de Hertz relativement importante ( $>1$  GPa) a été fixée ici. Ce niveau de pression correspond aux valeurs maximales pouvant être atteintes par exemple dans un contact came/linguet au cours d'un cycle de fonctionnement.

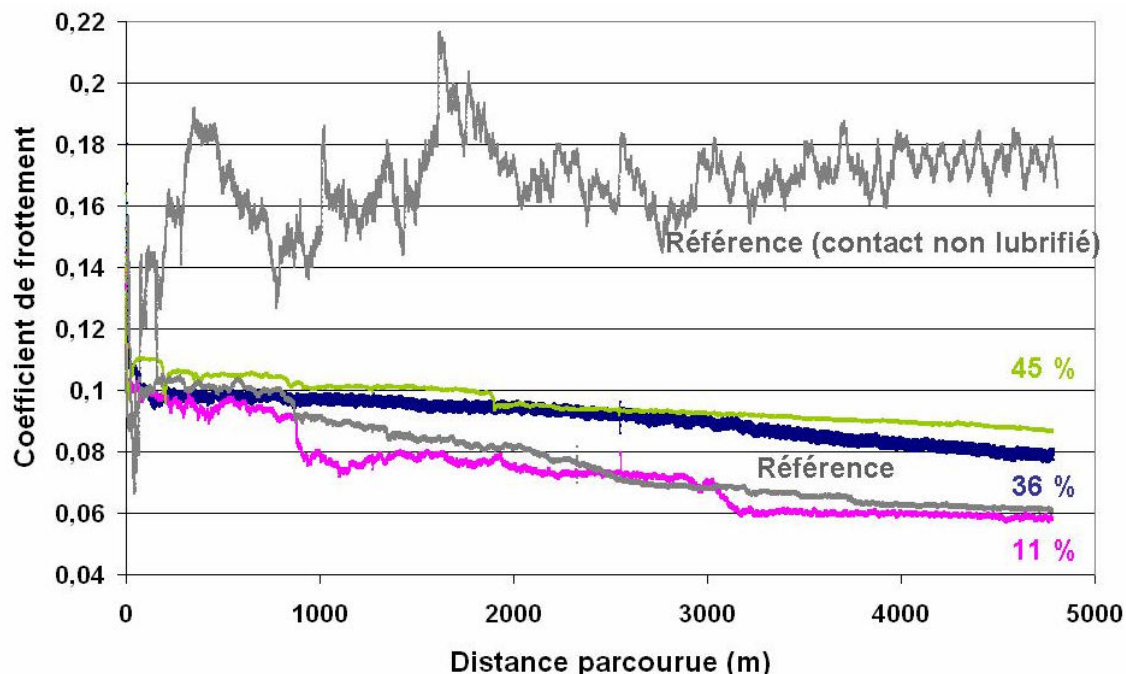
L'échantillon est maintenu dans une cuve (ajustée au diamètre de l'échantillon) pendant le test et une quantité identique de lubrifiant (8 ml) est appliquée dans cette cuve avant le lancement de chaque essai.

Matériau bille	Diamètre bille (mm)	Charge (N)	Pression de Hertz initiale (MPa) (largeur de contact)	Viscosité dynamique du lubrifiant à 25 °C (Pa.s)	Vitesse de glissement ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	Distance parcourue (m)
acier (100Cr6)	5	5	1100 (94 $\mu\text{m}$ )	0,06	16,6	4800

**Tableau 4.2 : Paramètres de test utilisés pour les essais tribologiques sur la série d'échantillons texturés par le procédé de masquage mécanique.**



Les évolutions des coefficients de frottement obtenus pour ces quatre échantillons en fonction de la distance parcourue sont représentées sur la Figure 4.9. L'évolution du coefficient de frottement pour ce même revêtement a-C:H testé dans des conditions identiques mais sans lubrifiant est également reporté sur cette figure.



**Figure 4.9 : Evolution des coefficients de frottement obtenus en fonction du taux d'ouverture puis comparaison avec un revêtement a-C:H non texturé (référence).**

La première information apportée par cette Figure 4.9 concerne le comportement du revêtement a-C:H de référence (non texturé) en conditions de lubrification.

Le coefficient de frottement initial est dans ces conditions d'environ à 0,09, il augmente assez rapidement vers 0,1 au cours des premiers cycles puis diminue ensuite tout au long du test pour se stabiliser autour d'une valeur de 0,06 à la fin des 80000 cycles. En comparaison, un essai réalisé sur ce même revêtement dans des conditions identiques de vitesse et de charge mais sans lubrifiant (avec une humidité relative de l'ordre de 40-50 %), présente un coefficient de frottement plus instable et qui évolue finalement entre 0,16 et 0,18 dans les derniers cycles du test. L'influence du lubrifiant apparaît donc clairement dans ces conditions et permet un gain très important sur les coefficients de frottement.

La deuxième information apparaissant sur ce graphique correspond à l'influence du motif de texturation réalisé sur les propriétés de frottement des revêtements. Ainsi, ces résultats montrent qu'avec la texture présentant le plus grand taux d'ouverture (45%) et la taille de motif la plus importante (32  $\mu\text{m}$ ), le coefficient de frottement en fin de test est le plus élevé, de l'ordre de 0,09. L'analyse des résultats obtenus sur les autres échantillons montre ensuite que ce coefficient diminue avec le taux d'ouverture et donc dans notre cas avec la taille du motif réalisé. Une tendance similaire a également été observée par Andersson et al. [And07]

dans le cas dans le cas d'un contact acier/acier. Cette étude montre en effet que pour certaines conditions de lubrification (huile avec viscosité élevée, « Reciprocating wear Tester », régime limite) une texture avec un taux d'ouverture de 8 % donne de meilleures propriétés de frottement qu'une texture avec un taux d'ouverture de 30 %. Une hypothèse permettant d'expliquer ce résultat provient du fait que lorsque le taux d'ouverture est plus faible, la proportion de surfaces en contact au cours du frottement est plus importante ce qui diminue ainsi la pression dans le contact.

Cependant, l'évolution observée ici dans le cas du plus faible taux d'ouverture (11%) reste très proche de celle correspondante au revêtement de référence (cf. Figure 4.9). On note ainsi une influence du motif de texturation sur le frottement même si aucune amélioration significative n'est constatée dans ces conditions par rapport à un revêtement non texturé.

L'analyse des traces d'usure laissées sur les dépôts après les essais en conditions lubrifiées montre une usure très faible dans tous les cas n'ayant d'ailleurs pas pu être estimée par mesure profilométrique. La Figure 4.10 présente les images réalisées par microscopie optique de ces traces d'usure. Ces images permettent de constater d'une part que les motifs, quelle que soit leur dimension, ne sont pas endommagés après l'essai et d'autre part que les largeurs des traces paraissent similaires sur les trois échantillons texturés (Figure 4.10 (b), (c) et (d)) ainsi que sur l'échantillon de référence (Figure 4.10 (a)).

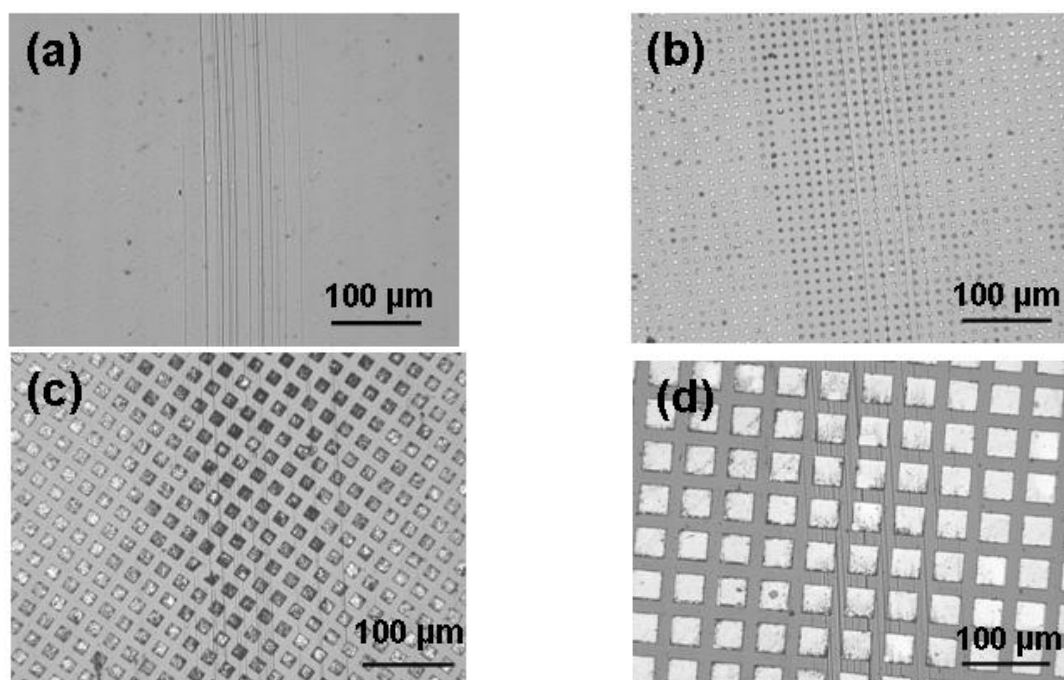


Figure 4.10 : Images (microscopie optique) des traces d'usure obtenues sur l'échantillon de référence (a) et sur les trois échantillons texturés (11 % pour (b), 36% pour (c) et 45 % pour (d)).

### **c) Conclusion**

Ces premiers tests ont permis de mettre en évidence un effet de la texturation de surface sur le frottement dans un régime de lubrification donné. La limitation du taux d'ouverture de cette texture apparaît ici être préférable dans les conditions de lubrification testées.

Une étude plus complète doit maintenant être mise en place de façon à optimiser les paramètres de cette texturation (dimension et profondeur des motifs) en fonction des conditions de lubrifications testées.

Toutefois, ces premiers essais ont également révélés les limites du procédé de texturation testé, à savoir :

- un manque d'homogénéité de l'épaisseur de résine après l'application manuelle de la grille, entraînant un mauvais contrôle de la profondeur de gravure du revêtement,
- des difficultés de manipulation des grilles qui possèdent pour certaines des épaisseurs très faibles,
- une limitation dans le choix des motifs pouvant être utilisés. En effet, les grilles disponibles n'offrent pas toutes les combinaisons de taux d'ouverture et de dimensions qu'il pourrait être intéressant de tester.

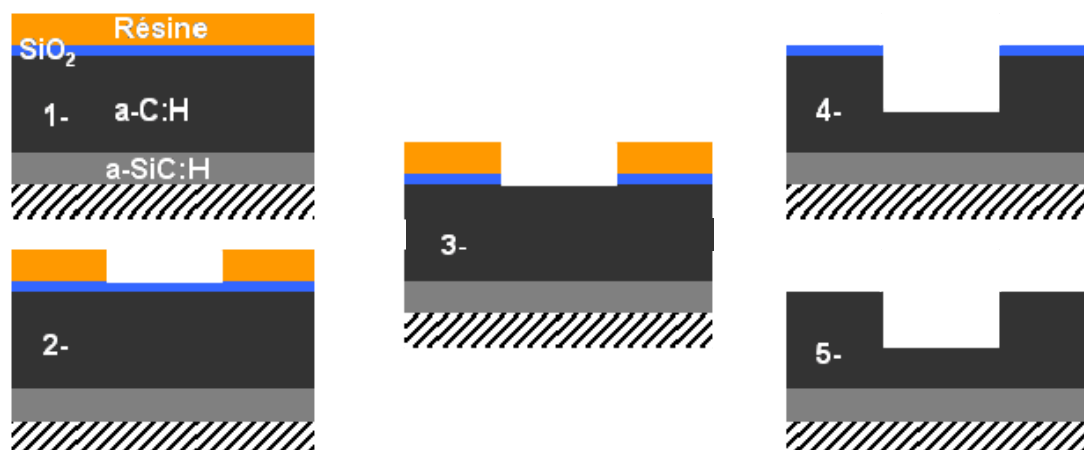
Ces remarques soulignent donc la nécessité de développer une autre technique de texturation pour approfondir ces résultats. La présentation de ce nouveau procédé ainsi que des résultats des essais de frottement réalisés font l'objet du paragraphe suivant.

### **III.3.2. 2<sup>ème</sup> étape : Approche lithographie laser**

#### **a) Présentation du procédé de texturation**

Cette technique se rapproche d'un procédé utilisé dans la microélectronique et fait intervenir cinq différentes étapes. La schématisation et la description de ces étapes apparaissent sur la Figure 4.11. L'impression laser de la couche de photo-résine (étape n°2) est réalisée avec un laser à diodes fonctionnant à une longueur d'onde de 405 nm.

Ce procédé de texturation permet un contrôle beaucoup plus précis des différentes étapes et donc par conséquent des motifs et des profondeurs de gravure réalisés. La géométrie des motifs obtenus ici est circulaire et elle peut être adaptée facilement en termes de dimensions de cavités et de taux d'ouverture.



- 1- Dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  (par ion Beam Sputtering) et de photo-résine (par tournette) sur le dépôt a-C:H
- 2- Recuit (en étuve) puis impression laser de la couche de photo-résine
- 3- Ouverture du masque de silice par plasma fluoré
- 4- Gravure de la couche a-C:H par plasma oxygéné et retrait simultané de la couche de photo-résine
- 5- Retrait du masque de silice par plasma fluoré

**Figure 4.11 : Schématisation des séquences de texturation par l'approche lithographie laser.**

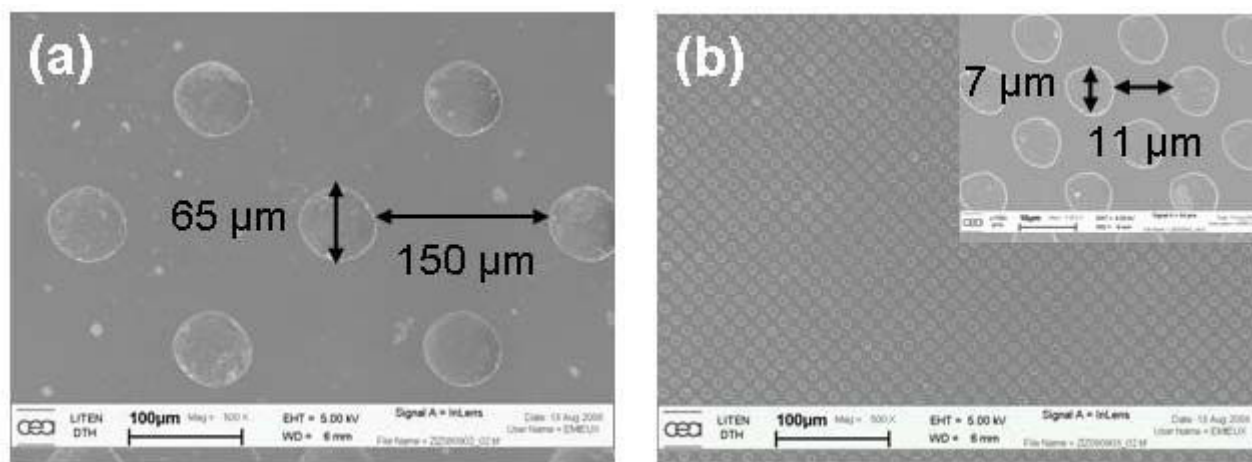
Les détails concernant l'ouverture du masque de silice et la gravure de la couche a-C:H sont données en ANNEXE 11.

### b) Principaux résultats

De même que précédemment une série de quatre échantillons revêtus de a-C:H a été testée. Trois d'entre eux ont été texturés et le quatrième est resté intact et sert de référence pour cette série d'essais.

Deux dimensions de motifs ont été testées, la première correspond à des cavités de  $65 \mu\text{m}$  de diamètre avec un espacement d'environ  $150 \mu\text{m}$  (Figure 4.12 (a)) et la seconde correspond à un diamètre de cavités d'environ  $7 \mu\text{m}$  avec un espacement de l'ordre de  $11 \mu\text{m}$  (Figure 4.12 (b)).

Les taux d'ouverture de ces textures sont respectivement de l'ordre de 14 % et 22 %.



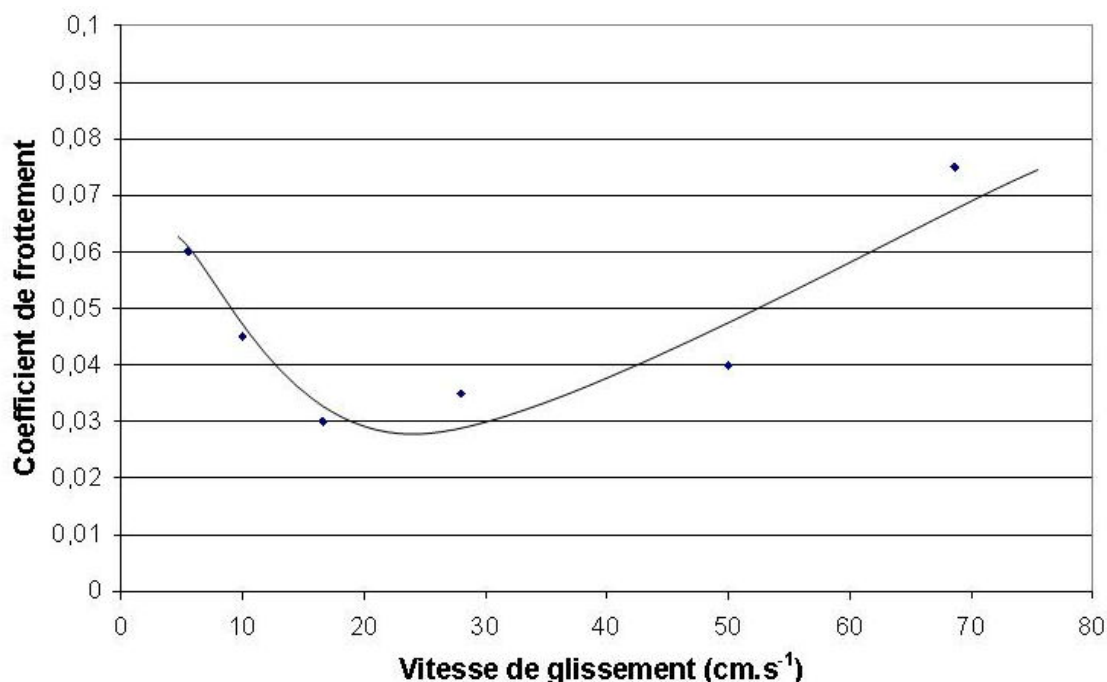
**Figure 4.12 : Images (MEB) des deux types de textures (motif (a) et motif (b)) réalisées sur les revêtements a-C:H par le procédé d'impression laser.**

Deux échantillons ont été texturés avec le premier motif (a) mais avec deux profondeurs différentes soit environ 1,3 µm pour le premier et 0,3 µm pour le second. Le deuxième motif (b), réalisé sur le troisième échantillon, n'a été testé ici que pour une profondeur de 0,3 µm. Le Tableau 4.3 résume ces différentes caractéristiques.

Echantillon	Type motif	Profondeur (nm)	Rapport profondeur/taille
Référence (non texturé)	-	-	-
N°1	a	1300	0,02
N°2	a	300	0,005
N°3	b	300	0,04

**Tableau 4.3 : Caractéristiques des textures réalisées sur les revêtements a-C:H par le procédé d'impression laser.**

Avant de débiter l'analyse de ces différentes textures, une étude préliminaire à tout d'abord été menée sur le revêtement a-C:H de référence (non texturé) de façon à mettre en évidence ses propriétés tribologiques en fonction des conditions de lubrification. On s'est attaché plus précisément à étudier l'évolution de son coefficient de frottement en fonction des vitesses de glissement impliquées dans le contact. Pour cela, différents essais ont été réalisés en faisant varier ces vitesses de glissement entre 5,5 cm.s<sup>-1</sup> et 68,5 cm.s<sup>-1</sup> qui correspondent aux limites fixées par les caractéristiques de l'équipement. Tous les autres paramètres à savoir, la dimension et le matériau de la bille, la quantité et la nature de lubrifiant ainsi que la charge appliquée sont maintenus identiques pour l'ensemble de ces essais. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.13.



**Figure 4.13 : Évolution des coefficients de frottement stabilisés obtenus avec un revêtement a-C:H non texturé face à une bille en acier (diamètre 5 mm), une charge de 5 N et 8 ml de lubrifiant (0,12 Pa.s) pour différentes vitesses de glissement.**

Ce graphique met en évidence une évolution similaire à celle d'une courbe de Stribeck présentée précédemment (Figure 4.4).

Pour les vitesses les plus faibles ce coefficient de frottement est de l'ordre de 0,06, il diminue ensuite lorsque la vitesse augmente, passe par un optimum vers 0,03 puis remonte enfin autour de 0,08 pour les vitesses les plus élevées.

Ces résultats indiquent donc qu'une variation de vitesse de glissement dans les conditions testées ici permet de créer différentes conditions de lubrification avec des comportements tribologiques distincts. Les trois vitesses utilisées pour l'étude de l'influence de la texturation de surface ont donc été sélectionnées à partir de ce graphique. Elles correspondent aux deux vitesses extrêmes  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $68,5 \text{ cm.s}^{-1}$  ainsi qu'à une valeur intermédiaire autour de laquelle se situe le coefficient de frottement minimal soit  $16,6 \text{ cm.s}^{-1}$ . Il convient de remarquer ici que cette valeur minimale d'environ 0,03 est nettement inférieure à celle qui avait été obtenue au cours de la première étape de cette étude (texturation par masquage mécanique) sur l'échantillon de référence testé dans des conditions identiques avec cette même vitesse de  $16,6 \text{ cm.s}^{-1}$  (Figure 4.9). Cette différence peut être notamment expliquée par la différence de viscosité des huiles utilisées pour chacune de ces études. En effet, le lubrifiant utilisé lors de cette première étape présentait une viscosité de l'ordre de 0,06 Pa.s (à 25°C) alors que celui utilisé dans la suite de ce travail possède une viscosité de 0,12 Pa.s (à 25°C).

Les vitesses de test étant maintenant définies, les échantillons présentés dans le Tableau 4.3 ont alors pu être analysés. Le Tableau 4.4 résume l'ensemble des paramètres utilisés pour ces essais.

Matériau bille	Diamètre bille (mm)	Charge (N)	Pression de Hertz initiale (MPa) (largeur de contact)	Viscosité dynamique du lubrifiant à 25 °C (Pa.s) (qté lub.)	Vitesse de glissement (cm.s <sup>-1</sup> )	Distance parcourue (m)
acier (100Cr6)	5	5	1100 (94 μm)	0,12 (8 ml)	5,5	5280
					16,6	4780
					68,5	5780

**Tableau 4.4 : Paramètres de test utilisés pour les essais tribologiques sur la série d'échantillons texturés par le procédé d'impression laser.**

Les évolutions des coefficients de frottement ainsi que les images des zones usées sur les revêtements et sur les billes sont reportées sur les Figures 4.14, 4.15 et 4.16 en fonction de la vitesse de glissement testée soit respectivement 5,5 cm.s<sup>-1</sup>, 16,6 cm.s<sup>-1</sup> et 68,5 cm.s<sup>-1</sup>.

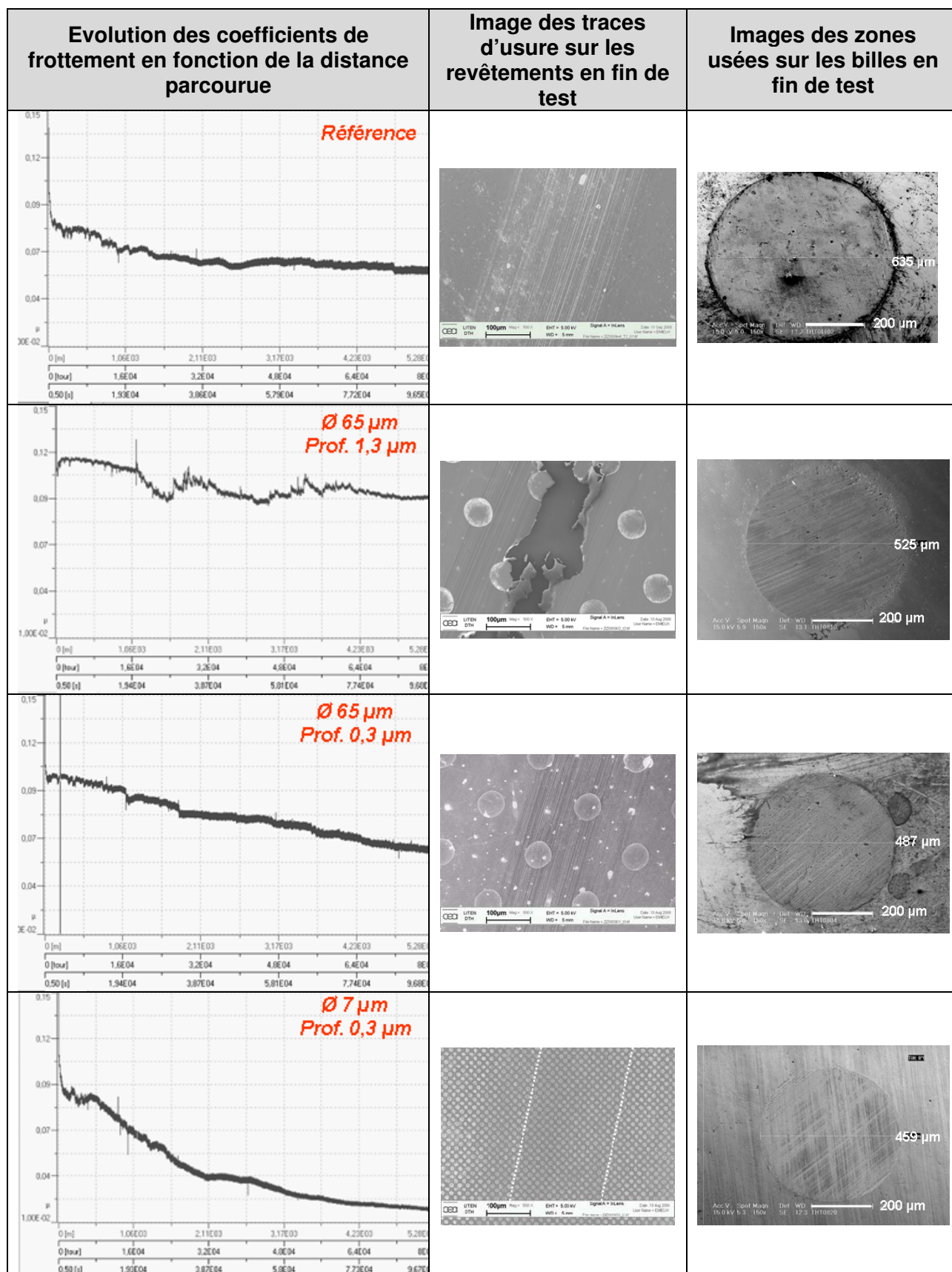


Figure 4.14 : Evolution des coefficients de frottement et image (MEB) des traces d'usure sur les revêtements et sur les billes en fonction des texturations effectuées.  
Vitesse de glissement = 5,5 cm.s<sup>-1</sup> et distance parcourue en fin de test = 5280 m.



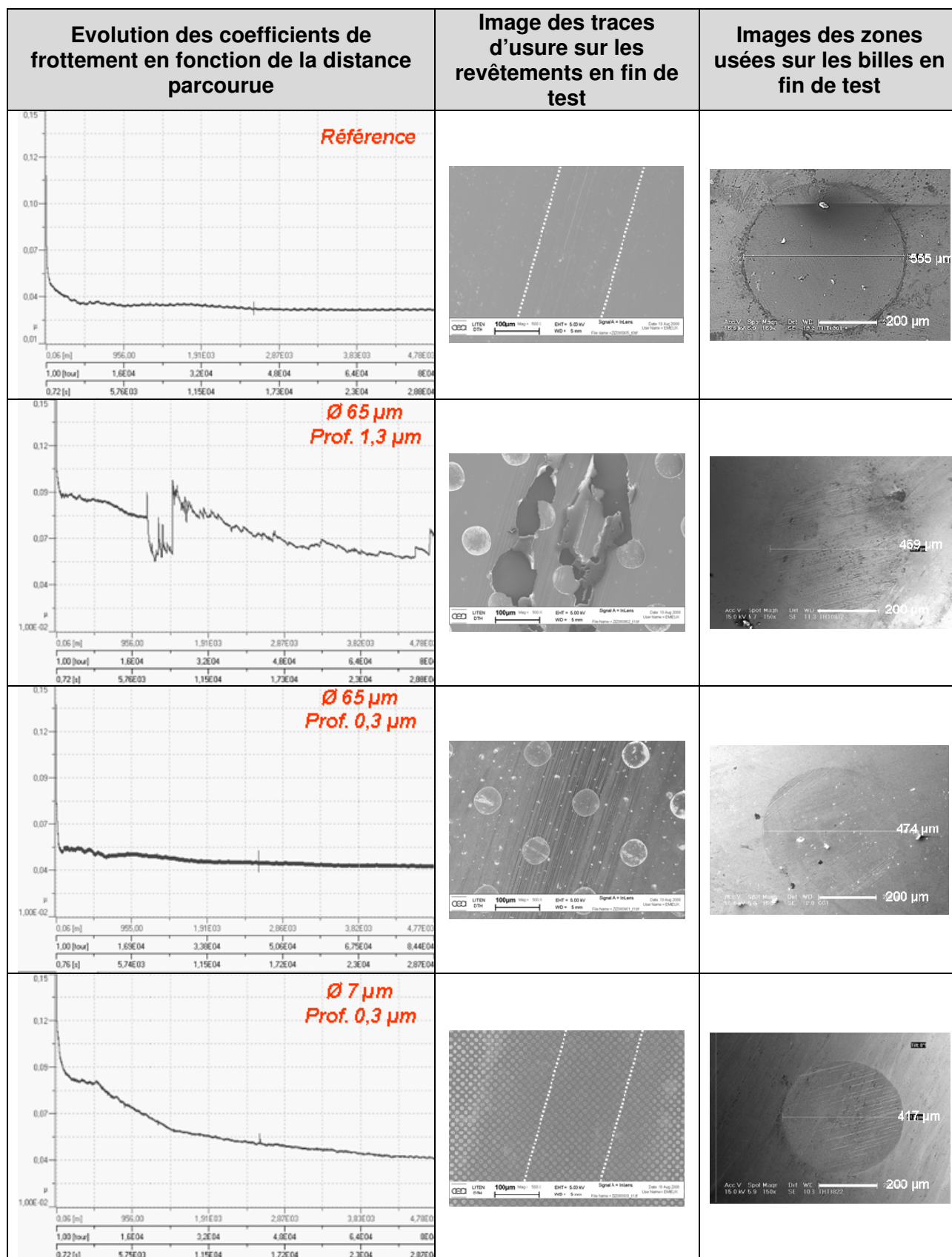


Figure 4.15 : Evolution des coefficients de frottement et image (MEB) des traces d'usure sur les revêtements et sur les billes en fonction des texturations effectuées.  
Vitesse de glissement =  $16,6 \text{ cm.s}^{-1}$  et distance parcourue en fin de test = 4780 m.

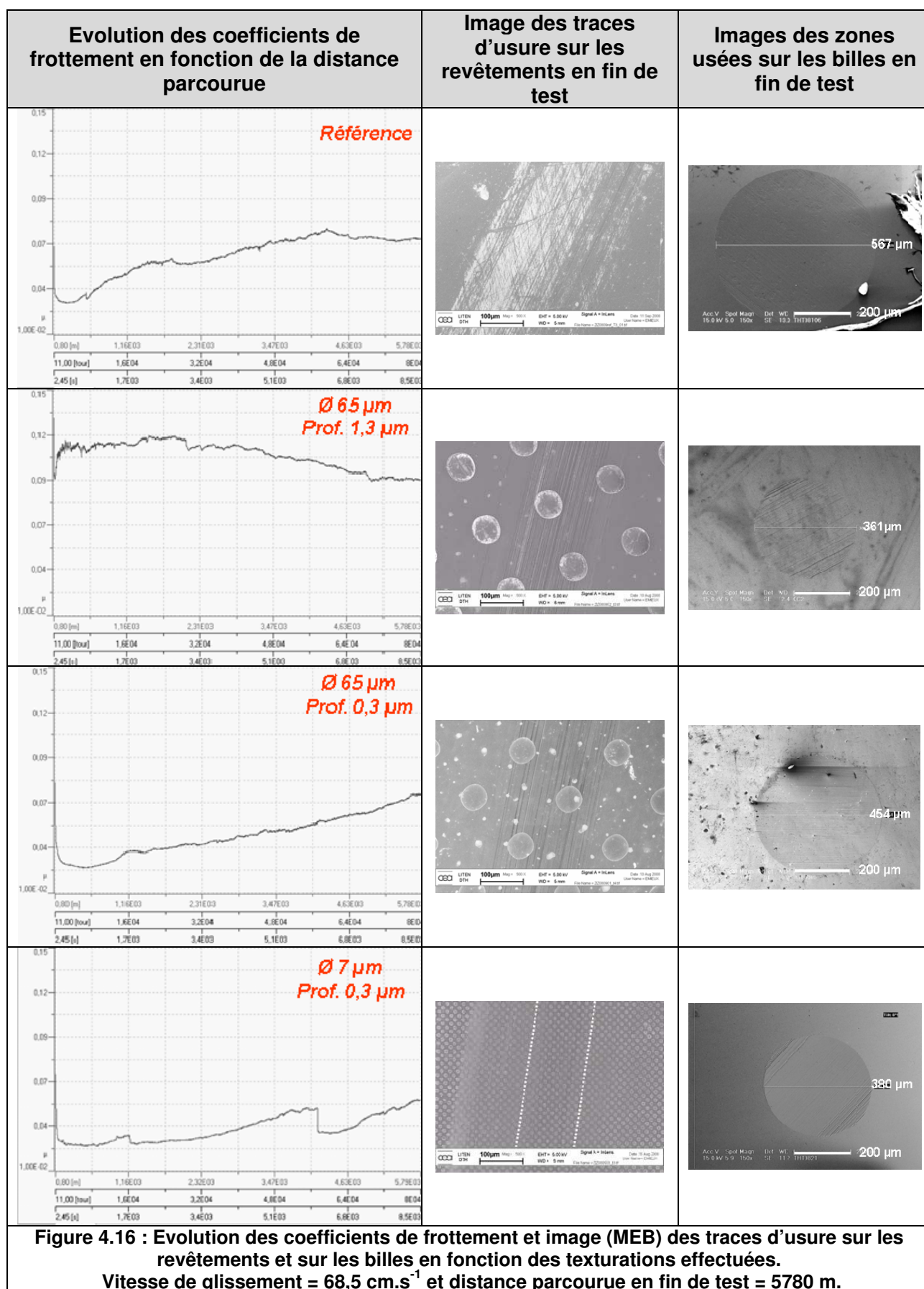


Figure 4.16 : Evolution des coefficients de frottement et image (MEB) des traces d'usure sur les revêtements et sur les billes en fonction des texturations effectuées. Vitesse de glissement = 68,5 cm.s<sup>-1</sup> et distance parcourue en fin de test = 5780 m.

Ces résultats permettent tout d'abord de noter que pour l'échantillon de référence (non texturé) les courbes représentant les évolutions des coefficients de frottement font apparaître les trois différentes conditions de lubrification mises en évidence précédemment en fonction des vitesses de glissement. Ainsi, pour la vitesse la plus faible de  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , le coefficient de frottement initial est de l'ordre de 0,09 puis il diminue ensuite pour se stabiliser vers 0,06 après 2000 m parcouru. Pour la vitesse intermédiaire de  $16,6 \text{ cm.s}^{-1}$ , la stabilisation est beaucoup plus rapide (dès 500 m parcouru) et la valeur atteinte est plus faible que celle observée avec la vitesse précédente soit environ 0,03. Enfin, dans le cas de la vitesse la plus importante ( $68,5 \text{ cm.s}^{-1}$ ), l'évolution observée est différente. Le coefficient de frottement initial est d'environ 0,04 mais il augmente ensuite tout au long de l'essai pour atteindre une valeur proche de 0,08 à la fin du test.

Concernant l'usure de ce revêtement de référence, les images présentées sur ces Figures 4.14, 4.15 et 4.16 montrent des traces d'usure en fin de test relativement larges mais très peu profondes quelle que soit la vitesse de glissement testée. En effet, aucune dimension de trace n'a pu être mesurée par profilométrie optique.

Si l'on s'intéresse ensuite à l'influence des différentes textures on remarque que quelle que soit la vitesse testée, des évolutions différentes de frottement et d'usure apparaissent en fonction de :

- la taille du motif, pour une profondeur identique de cavité,
- la profondeur des cavités, pour un motif donné.

Concernant la taille du motif, les deux échantillons texturés avec une profondeur de motif identique de  $0,3 \mu\text{m}$  mais des dimensions différentes présentent des comportements intéressants en fonction des vitesses de glissement.

Pour la vitesse de  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , les courbes montrent des comportements similaires pour ces deux échantillons, à savoir une diminution du coefficient de frottement tout au long du test. Toutefois, les valeurs obtenues pour l'échantillon texturé avec le plus gros diamètre de cavité restent légèrement supérieures à celles de la référence alors que celles observées pour l'échantillon avec les plus petits motifs sont nettement inférieures dès les 1000 premiers mètres parcourus. Les valeurs atteintes en fin de test sont très faibles dans ce cas, de l'ordre de 0,02. De telles diminutions de coefficient de frottement ont déjà été observées par d'autres auteurs lorsqu'une texture est réalisée sur une surface impliquée dans un régime de lubrification limite (faible vitesse et/ou forte pression) [Wak03] [Pet03] [And07].

Ces derniers expliquent ce phénomène par le fait que dans ces conditions de lubrification, les motifs présents en surface agissent comme des réservoirs de lubrifiant qui sous l'effet du mouvement vont être capables de fournir au contact le lubrifiant piégé améliorant ainsi les propriétés de frottement.

Pour la vitesse intermédiaire, aucune amélioration n'est observée en termes de frottement pour ces deux échantillons.

Pour la vitesse la plus importante de  $68,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , on remarque que les coefficients de frottement dans le cas de ces deux échantillons sont très proches de celui de la référence en début de test. Une augmentation apparaît ensuite au cours de l'essai mais cette augmentation est plus limitée pour les échantillons texturés et les valeurs de coefficient de frottement restent inférieures à celles de la référence surtout dans le cas de l'échantillon possédant les plus petits motifs. L'observation des images des traces d'usure sur les dépôts montre également une diminution de la largeur de la trace pour cet échantillon relativement à la référence.

Ainsi, ces résultats montrent que pour deux échantillons texturés avec la même profondeur, la plus petite taille de motif permet de diminuer, dans certaines conditions, l'usure du revêtement ainsi que les valeurs des coefficients de frottement par rapport à ceux obtenus avec l'échantillon de référence. L'amélioration de frottement la plus significative correspond à celle obtenue avec la vitesse de glissement la plus faible de  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$ . Autrement dit, ce résultat montre alors la possibilité d'abaisser, lorsque la texture est adaptée, les coefficients de frottement présentés sur l'extrémité gauche de la Figure 4.13.

Concernant la profondeur des cavités, les résultats indiquent que pour les trois vitesses de glissement, le coefficient de frottement obtenu est toujours plus élevé pour l'échantillon possédant les cavités les plus profondes d'environ  $1,3 \mu\text{m}$ . Cet échantillon présente d'ailleurs une usure très importante avec des phénomènes d'arrachement pour les vitesses de glissement de  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$  et de  $16,6 \text{ cm.s}^{-1}$ . Les coefficients de frottement obtenus pour l'échantillon texturé avec une profondeur plus faible ( $0,3 \mu\text{m}$ ) atteignent dans les trois cas des valeurs très proches de celles correspondant à la référence.

Ces résultats indiquent donc que pour ces trois vitesses, une limitation de la profondeur des cavités est préférable pour le frottement ainsi que pour l'usure du revêtement. Cette tendance est similaire à celle mise en évidence par Mourier et al. [Mou08] ainsi que par Krupka et al. [Kru07] dans le cas d'une sollicitation combinée de roulement et de glissement dans un régime élasto-hydrodynamique. Ces travaux ont en effet mis en évidence, que dans certaines conditions de frottement, une diminution importante de l'épaisseur du film de lubrifiant dans le contact pouvait être créée par la présence de cavités trop profondes sur l'une des surfaces.

Les conditions de frottement ne sont pas identiques dans l'étude menée ici mais les résultats obtenus pour l'échantillon texturé avec une profondeur de cavité de l'ordre de  $1,3 \mu\text{m}$  montrent une augmentation significative de l'usure des revêtements ainsi que des valeurs des coefficients de frottement qui pourraient notamment s'expliquer par des dysfonctionnements ou des pertes de lubrification pendant le contact.

Enfin, le dernier point intéressant à noter concernant ces Figures 4.14, 4.15 et 4.16 correspond aux évolutions des zones usées sur les billes. La Figure 4.17 représente les valeurs des taux d'usure de ces billes en fonction de la texture de l'échantillon testé ainsi que de la vitesse de glissement imposée au contact.

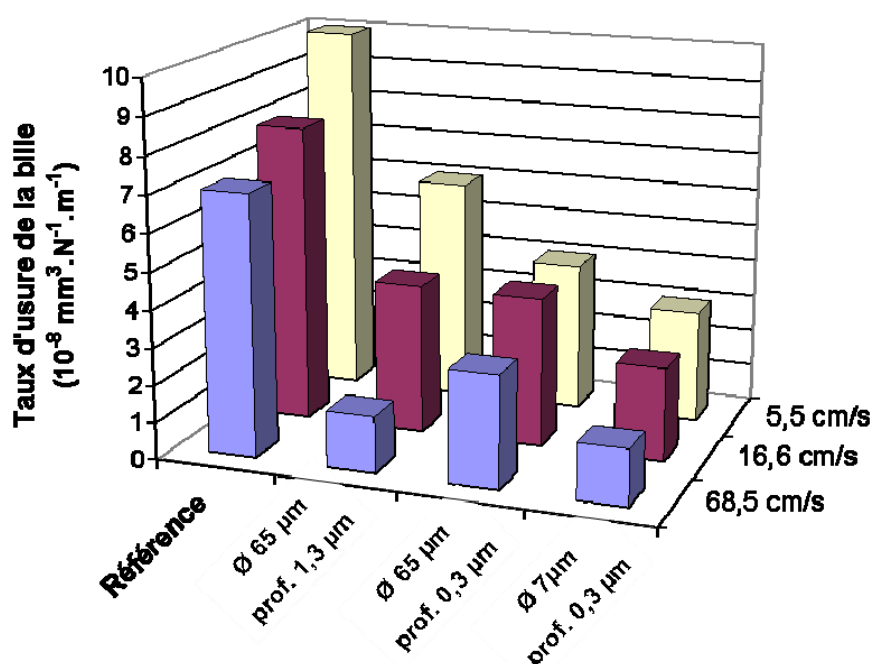


Figure 4.17 : Evolution des taux d'usure de la bille en acier en fonction des vitesses de glissement et de la texture de l'échantillon testé.

Cette figure souligne deux comportements significatifs :

Le premier concerne la diminution de l'usure des billes, pour tous les systèmes, lorsque la vitesse de glissement augmente. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait qu'une augmentation de cette vitesse permet de créer des conditions de frottement différentes avec une optimisation de la continuité ou de l'épaisseur du film de lubrifiant dans le contact. Ce phénomène apparaît d'ailleurs clairement dans le cas de l'échantillon texturé avec la profondeur la plus importante. En effet, les phénomènes d'arrachement du dépôt observés pour les vitesses de  $5,5 \text{ cm.s}^{-1}$  et de  $68,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , n'apparaissent plus lorsque la vitesse est augmentée à  $68,5 \text{ cm.s}^{-1}$  (cf. Figures 4.15, 4.15 et 4.16). Ceci semble donc valider l'hypothèse de l'optimisation de l'épaisseur du film de lubrifiant dans ces conditions.

Le deuxième point mis en évidence par cette Figure 4.17 montre que quelle que soit la vitesse testée, le diamètre des zones usées sur les billes ayant frotté contre les échantillons texturés est toujours inférieur à celui correspondant à l'essai de référence (contre un échantillon non texturé). On remarque par ailleurs, que cette diminution est encore plus marquée (excepté pour la vitesse la plus élevée) dans le cas de l'échantillon texturé avec les plus faibles profondeurs et tailles de motifs. Ce résultat corrobore par ailleurs les évolutions de frottement mises en évidence précédemment pour cet échantillon.

Cette diminution d'usure, obtenue pour les trois vitesses testées, indique que la présence de la texture sur le revêtement influence dans tous les cas les conditions de lubrification. Des limitations d'usure ont également été observées par d'autres auteurs [Wak03] [Kos07] [And07] et les explications semblent faire intervenir plusieurs phénomènes. Pour les vitesses les plus faibles on peut en effet supposer que cette influence provient des réservoirs de lubrifiant créés par cette texturation qui permettent un approvisionnement constant de lubrifiant dans le contact. Lorsque la vitesse augmente, cette diminution d'usure pourrait provenir non plus de ce lubrifiant piégé dans le contact mais d'une augmentation de l'épaisseur du film de lubrifiant présent dans le système qui optimise la protection des pièces en contact.

### III.4. Bilan

Ces résultats ont permis d'apporter de premières informations et tendances sur l'influence de la texturation de surface d'un revêtement a-C:H sur ces performances tribologiques en conditions lubrifiées. Ainsi, dans les conditions testées, un effet important de la profondeur et de la taille des motifs est apparu en fonction de la vitesse de glissement.

Une diminution significative du frottement a ainsi été observée dans le cas de la plus faible vitesse de glissement pour les plus petites dimensions de motif (7  $\mu\text{m}$ ).

Les résultats ont également mis en évidence une dégradation des propriétés de frottement et d'usure du revêtement a-C:H dans le cas du motif élaboré avec la profondeur la plus importante.

Enfin, une diminution importante de l'usure des billes mises en contact avec ces échantillons texturés a également été constatée, pour toutes les vitesses de glissement, en comparaison de l'usure obtenue lors d'un contact avec un échantillon de référence non texturé.

Des essais complémentaires doivent maintenant être effectués dans ces mêmes conditions de lubrification pour tester l'influence d'autres paramètres, tel qu'un taux d'ouverture plus important pour une dimension de motif donnée, ou encore des profondeurs de motif encore plus faibles que celles réalisées ici.

De plus, il semble également important d'expérimenter d'autres conditions de lubrification avec notamment des quantités ainsi que des températures de lubrifiant différentes ou encore d'autres natures de contact (système pion/plan par exemple).

Enfin, en vue de pouvoir réaliser les premiers essais sur banc de test, dans des conditions proches d'une sollicitation réelle, il paraît indispensable d'optimiser le procédé de texturation utilisé ici en particulier en terme de géométrie de pièce puisque jusqu'à présent, seuls des échantillons à géométrie plane ont pu être réalisés.

#### **IV. Conclusions et perspectives**

Les deux aspects abordés dans ce chapitre se rapprochent de préoccupations liées à une application industrielle de ces revêtements puisqu'ils concernent leur adhérence sur un substrat en acier ainsi que leurs propriétés tribologiques en conditions lubrifiées.

Concernant l'adhérence des dépôts il a été mis en évidence la possibilité d'optimiser cette propriété en insérant une sous-couche à base de carbure ou de nitrure (de titane et/ou de chrome) élaborée par un procédé PVD entre le substrat et le dépôt. Cette technique permet d'obtenir un revêtement adhérent qui conserve ses propriétés de surface. Cette amélioration d'adhérence s'explique par le fait que ces sous-couches jouent un rôle de tampon entre le substrat et les revêtements et qu'elles permettent notamment d'augmenter la tenue mécanique globale des systèmes. Ceci nécessite toutefois, de vérifier que ces propriétés de surface ne soient pas dégradées par une modification de rugosité totale du dépôt par exemple.

Concernant les performances tribologiques en conditions lubrifiées, les essais réalisés dans le cadre de ce travail ont montré la faisabilité et les potentialités, sur une pièce à géométrie plane, d'une texturation de surface. Cette étude préliminaire a mis en évidence les paramètres clés à contrôler lors de l'élaboration de cette texture à savoir, le taux d'ouverture, la profondeur et la taille des motifs. En effet, pour un taux d'ouverture inférieur à 25 %, la dimension de motif la plus faible (7  $\mu\text{m}$ ) combinée à la profondeur de texture la moins importante (de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ ) a permis d'obtenir une amélioration significative du frottement dans le cas de la plus faible vitesse de frottement. Des améliorations de l'usure des pièces en contact ont également pu être observées. Une limitation significative de l'usure de la bille antagoniste à la surface texturée est ainsi apparue pour toutes les textures étudiées quelle que soit la vitesse de glissement.

Différents phénomènes peuvent être à l'origine de ces améliorations de frottement et d'usure. On peut en effet penser que cette texture permet de constituer une réserve de lubrifiant dans le cas où l'alimentation serait limitée ; ou encore permettre une augmentation de l'épaisseur du film de lubrifiant dans le cas où la lubrification est plus importante.

Le deuxième procédé de texturation utilisé par lithographie laser a permis d'obtenir un état de surface très propre avec des dimensions et des profondeurs de motifs reproductible sur l'ensemble des échantillons plans testés, cependant une étape d'optimisation et d'adaptation est nécessaire avant de pouvoir envisager le traitement de pièces à géométrie complexe.

Ainsi, ces études complémentaires ont permis de mettre en évidence les améliorations possibles des propriétés de ces revêtements (adhérence, frottement et usure), de façon à pouvoir adapter les performances de ces derniers à une application industrielle donnée. Dans le cas des propriétés d'adhérence comme dans celui des performances tribologiques, des essais en conditions réelles doivent maintenant être réalisés afin de valider les tendances observées dans ce travail.



## Références bibliographiques du chapitre 4

- [And07]** P. ANDERSSON, J. KOSKINEN, S. VARJUS, Y. GERBIG, H. HAEFKE, S. GEORGIU, B. ZHMUD, W. BUSS, Microlubrication effect by laser-textured steel surfaces, *Wear* 262, (2007), 369-379.
- [Bar08]** M.I. DE BARROS BOUCHET, J.M. MARTIN, New trends in Boundary Lubrication of DLC Coatings, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 591-619.
- [Bas03]** R. BASSANI, E. CIULLI, Friction from fluid-film to boundary lubricated conditions, in *Tribological research and design for engineering systems, Proceedings of the 29<sup>th</sup> Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, Elsevier, Amsterdam, (2003), 821-834.
- [Bul06]** S.J. BULL, E.G. BERASETEGUI, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribology International* 39, (2006), 99-114.
- [Che92]** H. S. CHENG, Lubrication Regimes, in *ASM Handbook 18, Friction, Lubrication, and Wear Technology*, (1992), 89-97.
- [Cos07]** H.L. COSTA, I.M. HUTCHINGS, Hydrodynamic lubrication of textured steel surfaces under reciprocating sliding conditions, *Tribology International* 40, (2007), 1227-1238.
- [Dum08]** G. DUMITRU, Laser Processing of Tribological DLC Films: An Overview, in: *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir (eds), Springer (2008), 571-590.
- [Ets05]** I. ETSION, State of the art in laser surface texturing, *Journal of Tribology* 127, (2005), 248-253.
- [Kan05]** M. KANO, Y. YASUDA, Y. OKAMOTO, Y. MABUCHI, T. HAMADA, T. UENO, J. YE, S. KONISHI, S. TAKESHIMA, J. M. MARTIN, M. I. DE BARROS BOUCHET, T. LE MOGNEE, Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO), *Tribology Letters* 18, (2005), 245-251.
- [Kos07]** W. KOSZELA, P. PAWLUS, L. GALDA, The effect of oil pockets size and distribution on wear in lubricated sliding, *Wear* 263, (2007), 1585-1592.
- [Kru07]** I. KRUPKA, M. HARTL, The effect of surface texturing on thin EHD lubrication films, *Tribology International* 40, (2007), 1100-1110.
- [Luo08]** F. LUO, K. GAO, X. PANG, H. YANG, L. QIAO, Y. WANG, Characterization of the mechanical properties and failure modes of hard coatings deposited by RF magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 202, (2008), 3354-3359.

- [Mou08]** L. MOURIER, D. MAZUYER, A.A. LUBRECHT, C. DONNET, E. AUDOUARD, Action of a femtosecond laser generated micro-cavity passing through a circular EHL contact, *Wear* 264, (2008), 450-456.
- [Pet03]** U. PETTERSSON, S. JACOBSON, Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts, *Tribology International* 36, (2003), 857-864.
- [Pod03]** B. PODGORNIK, S. JACOBSON, S. HOGMARK, Influence of EP and AW additives on the tribological behaviour of hard low friction coatings, *Surface and Coatings Technology* 165, (2003), 168-175.
- [Pod05]** B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications, *Surface and Coatings Technology* 200, (2005), 1982-1989.
- [Pri00]** M. PRIEST, C. M. TAYLOR, Automobile engine tribology – approaching the surface, *Wear* 241, (2000), 193-203.
- [Ren07]** N. REN, T. NANBU, Y. YASUDA, D. ZHU, Q. WANG, Micro Textures in Concentrated-Conformal-Contact Lubrication: Effect of Distribution Patterns, *Tribology Letter* 28, (2007), 275-285.
- [Ryk06]** G. RYK, I. ETSION, Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction, *Wear* 261, (2006), 792-796.
- [Val05]** S. VALETTE, R. LE HARZIC, N. HUOT, E. AUDOUARD, R. FORTUNIER, 2D calculations of the thermal effects due to femtosecond laser-metal interaction, *Applied Surface Science* 247, (2005), 238-242.
- [Wak03]** M. WAKADU, Y. YAMAUCHI, S. KANZAKI, Y. YASUDA, Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact, *Wear* 254, (2003), 356-363.
- [Wan03]** X. WANG, K. KATO, K. ADACHI, K. AIZAWA, Loads carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water, *Tribology International* 36, (2003), 189-197.

## **CONCLUSION**



## Conclusion

La problématique du frottement et de l'usure reste aujourd'hui encore omniprésente dans de nombreux secteurs industriels tels que celui de l'automobile. Le développement de revêtements protecteurs toujours plus performants fait donc l'objet d'un intérêt scientifique et économique considérable.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de thèse. L'objectif était de proposer des solutions en termes de composition et de structure de revêtements permettant d'optimiser les propriétés mécaniques et tribologiques de couches de carbone amorphes. La démarche entreprise pour répondre à cet objectif s'est déroulée en trois étapes.

La première étape de ce travail, décrite dans le chapitre 2 de ce manuscrit a permis de mettre en évidence les principales relations entre les paramètres de dépôts, les compositions microstructurales et les propriétés mécaniques et tribologiques d'une couche de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et d'une couche de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H). Ces deux couches ont été élaborées par un procédé PECVD alimenté en régime de basse fréquence (40 Hz) à partir de mélanges cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)/hydrogène et tétraméthylsilane (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)/argon respectivement.

Dans le cas de la couche a-C:H, les analyses RAMAN ont montré qu'une augmentation de la tension de polarisation ou de la température du substrat avait pour conséquence une réorganisation des Csp<sup>2</sup> qui s'accompagne d'une augmentation des contraintes intrinsèques des dépôts ainsi que des valeurs de dureté et de module d'Young. Toutefois, ces évolutions ne semblent pas influencer les valeurs des deux caractéristiques spécifiques de ces couches a-C:H à savoir le rapport des états d'hybridations du carbone Csp<sup>2</sup>/Csp<sup>3</sup> ainsi que leur concentration totale en hydrogène. Ces dernières ont ainsi pu être évaluées autour de 3 et de 30 % respectivement par des analyses RMN et ERDA.

Concernant les couches a-SiC:H, une augmentation des contraintes intrinsèques ainsi que des duretés et des modules d'Young apparaît également avec la tension de polarisation, la température de dépôt mais aussi avec une diminution du précurseur (tétraméthylsilane) dans le mélange gazeux. Pour chacun de ces trois paramètres, des analyses FTIR, ont permis d'expliquer ces phénomènes par des modifications de nature de liaisons chimiques dans le matériau, en particulier une diminution de liaisons C-H et Si-H au profit de liaisons C-C et Si-C.

D'une manière plus générale, cette première étape a également apporté des informations complémentaires sur ces revêtements type DLC en particulier en ce qui concerne le mode d'élaboration. En effet, les travaux réalisés ici en PECVD avec une alimentation basse

fréquence ont montré la possibilité de réaliser des revêtements performants (dureté, comportement tribologique) comparables à ceux obtenus en PECVD radio-fréquence (d'après l'étude bibliographique du chapitre 1) en s'affranchissant des problèmes associés à ce type de décharge

Les avantages et les inconvénients de chacun de ces deux dépôts ont ainsi pu être mis en évidence dans ce chapitre. Ainsi, pour un niveau de dureté et de module d'Young équivalent, de l'ordre de 20 GPa et 160 GPa respectivement, la couche a-SiC:H présente un niveau de contraintes résiduelles de l'ordre de -0,6 GPa, inférieur à celui d'une couche a-C:H (environ -1,2 GPa). Toutefois, les essais tribologiques menés dans des conditions identiques sur ces deux revêtements ont révélé des performances inférieures en termes de frottement et d'usure de cette couche a-SiC:H par rapport à la couche a-C:H.

Les complémentarités de ces deux couches ont ensuite été exploitées dans la deuxième partie de ce travail. Le chapitre 3 est ainsi consacré à la mise au point et à la caractérisation de deux nouveaux systèmes. Le premier système a été élaboré à partir d'un mélange des précurseurs utilisés pour l'élaboration de ces couches, à savoir le cyclohexane et le tétraméthylsilane. Cette solution permet d'obtenir un revêtement a-C:H dopé au silicium. Le second système développé correspond à un empilement de ces deux couches de référence sous forme d'un revêtement multicouche.

Dans les deux cas, les caractérisations des films ont montré une diminution des contraintes résiduelles de ces systèmes par rapport à un revêtement a-C:H monocouche. Ce résultat permet d'envisager l'élaboration de ces systèmes sur des épaisseurs de dépôt plus importantes que celles pouvant être réalisées pour un revêtement a-C:H monocouche sans problème d'adhérence.

Cette réduction des contraintes trouve deux origines différentes en fonction du système étudié. Concernant, le premier type de revêtement, c'est l'hydrogénation des couches obtenue par l'introduction de tétraméthylsilane dans le mélange qui semble être à l'origine de la relaxation des contraintes de ces dépôts. Dans le cas des empilements multicouches, c'est le niveau de contrainte résiduelle inférieur de la couche a-SiC:H qui permet d'abaisser le niveau global des contraintes résiduelles des empilements a-C:H/a-SiC:H. Cette diminution peut être optimisée en diminuant les épaisseurs des périodes à partir de valeurs inférieures à 100 nm. Dans les deux cas, cette réduction de contraintes résiduelles peut être obtenue en maintenant des niveaux de dureté et de module d'Young équivalents à ceux d'un revêtement a-C:H monocouche.

L'étude de ces systèmes multicouches a également permis de mettre en évidence les différences de comportement mécanique entre un empilement de couches cristallines et un empilement de couches amorphes. Ainsi, ces travaux ont montré que le phénomène de

renforcement structural observé dans le cas d'empilements de couches cristallines lorsque les périodes sont diminuées, n'apparaît pas pour un empilement de couches amorphes, ceci même pour des périodes inférieures à 20 nm. Le comportement mécanique observé pour ces empilements de couches amorphes paraît d'ailleurs toujours intermédiaire à celui des deux dépôts constituant l'empilement. Ceci a pu être observé en termes de contraintes résiduelles, de dureté et de module d'Young mais également lors de sollicitations de traction et de flexion.

Enfin, dans le cas du dopage comme dans celui des multicouches, les analyses tribologiques réalisées sur des systèmes possédant des duretés équivalentes à celles d'un revêtement a-C:H, ont montré des comportements intéressants en termes de frottement. En particulier, en ce qui concerne les revêtements dopés avec une teneur inférieure à 14 % atomique de silicium ainsi que les multicouches avec les plus faibles périodes. En effet pour ces systèmes, les coefficients de frottement obtenus dans les conditions testées sont plus stables et parfois même inférieurs à celui d'un revêtement a-C:H monocouche. Concernant leur résistance à l'usure, ces revêtements ont révélé des propriétés intéressantes mais ces dernières restent toutefois inférieures à celles d'un revêtement a-C:H. Ainsi, en fonction de l'application désirée, une couche a-C:H à la surface de ces systèmes peut être envisagée pour optimiser les performances tribologiques de ces systèmes.

La dernière partie de ce travail, présentée dans le chapitre 4, a ensuite été consacrée à deux optimisations supplémentaires de ces revêtements, nécessaires en vue d'une application industrielle sur pièce de moteur par exemple.

La première concerne leur adhérence sur un substrat donné. Des essais de scratch test ont permis de mettre en évidence la possibilité d'augmenter l'adhérence de ces revêtements en insérant une sous-couche élaborée en PVD entre le substrat et le dépôt. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus dans le cas d'une sous-couche à base de TiC élaborée par pulvérisation cathodique magnétron ainsi que d'une nanocouche TiN/CrN obtenue par évaporation par arc cathodique pour lesquelles des charges critiques de l'ordre de 40 N ont pu être obtenues.

La seconde voie d'amélioration concerne l'amélioration des propriétés tribologiques de ces revêtements en conditions lubrifiées par l'intermédiaire de la réalisation d'une texturation de surface du revêtement. Les premiers essais tribologiques effectués ont mis en évidence une diminution significative du coefficient de frottement par rapport à un revêtement non texturé dans certaines conditions, à savoir : une faible vitesse de frottement, des cavités avec des profondeurs limitées (de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ ) et de faibles dimensions (7  $\mu\text{m}$  de diamètre) ainsi qu'un taux d'ouverture inférieur à 25%. Une réduction significative de l'usure des billes mises en contact avec ces surfaces texturées a également été observée pour tous les systèmes

dans les conditions testées. Cette texturation de surface semble donc permettre dans certains cas une optimisation des conditions de lubrification mises en oeuvre dans cette étude. L'effet peut soit provenir du stockage de lubrifiant dans les cavités qui permet d'alimenter le système lorsque la lubrification est limitée ou bien d'une optimisation de l'épaisseur du film de lubrifiant lorsque celui-ci est déjà présent dans le contact.

L'intérêt d'une telle texturation doit donc maintenant être évalué avec d'autres conditions de tests, notamment avec des quantités ainsi que des températures de lubrifiant différentes ou encore d'autres natures de contact (système pion/plan par exemple).

Ce travail de thèse a ainsi permis d'étudier différentes solutions de revêtements consistant à associer les éléments suivants, à savoir

1. une sous-couche PVD à base de nitrure ou de carbure de titane et/ou de chrome, améliorant la tenue mécanique globale des couches et leur adhérence ;
2. un revêtement multicouche a-C:H/a-SiC:H ou a-C:H/Si-DLC possédant des contraintes résiduelles inférieures à celles d'un dépôt a-C:H, pouvant donc être élaboré avec une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  tout en conservant des propriétés mécaniques et tribologiques intéressantes ;
3. une couche de surface de a-C:H texturée permettant d'optimiser les performances tribologiques dans certaines conditions de lubrification.

Compte tenu des caractéristiques mécaniques mises en évidence dans ce travail, une ou plusieurs applications de ces revêtements semblent envisageables dans le domaine de l'automobile en particulier. Ainsi, après une étape d'adaptation et d'optimisation de ces systèmes en fonction des performances recherchées, on pourrait par exemple envisager d'appliquer ces revêtements sur des axes de pistons qui nécessitent une résistance à l'usure élevée dans des conditions de lubrification souvent limitées.

L'étape suivante correspond alors à la validation des différentes solutions proposées dans ce travail, par l'intermédiaire de tests sur bancs d'essais proches des sollicitations mécaniques réelles.



# ANNEXES

A.1 : Nanoindentation.....	209
A.2 : Analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).....	214
A.3 : Spectrométrie RAMAN.....	216
A.4 : Détermination des contraintes résiduelles des dépôts par la méthode de la courbure.....	218
A.5 : Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).....	220
A.6 : Spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	222
A.7 : Spectroscopie FTIR (Fourier Transformed InfraRed).....	224
A.8 : Tribomètre bille/plan.....	225
A.9 : Essai de Flexion 4-points et de Traction uniaxiale.....	227
A.10 : Test de rayure (« scratch test »).....	235
A.11 : Paramètres de gravure utilisés lors des procédés de texturation de surface.....	238



# ANNEXE 1

## Nanoindentation

### Principe :

Cette technique permet d'atteindre des propriétés mécaniques de petits volumes de matériau, mais contrairement à l'indentation classique qui s'intéresse à une empreinte rémanente laissée par l'indenteur, celle-ci étudie la courbe de déformation en fonction de la force normale appliquée. La Figure A1.1 suivante présente un schéma de principe d'un nanoindenteur.

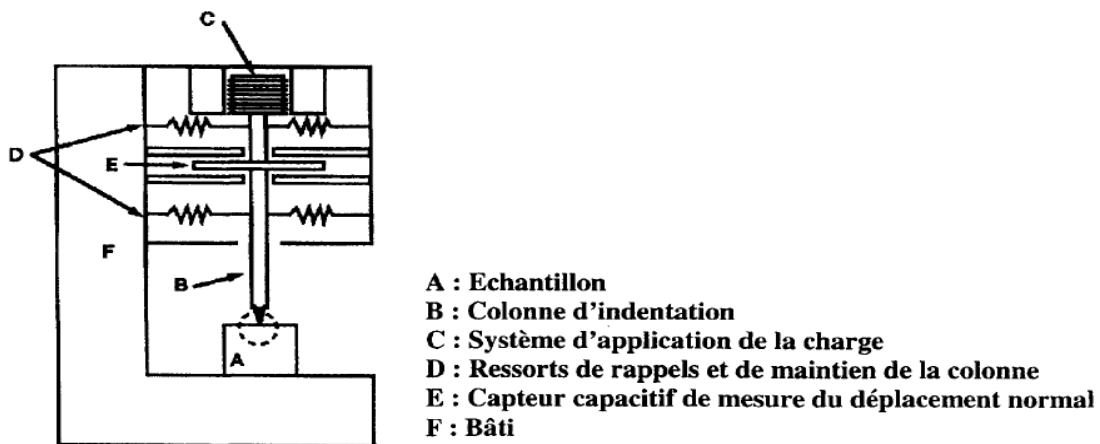


Figure A1.1 : Schéma de principe d'un nanoindenteur.

Le principe réside dans l'application d'une charge réalisée par l'intermédiaire d'une bobine insérée dans un aimant (C). Une force correspondant à la charge appliquée est générée dans l'axe de la colonne (B) assurant ainsi son déplacement. Cette force est contrôlée par l'intensité du courant qui circule dans la bobine. Des ressorts de rappel et de maintien (D) permettent d'assurer le guidage de la colonne perpendiculairement à la surface de l'échantillon (A).

Le déplacement est mesuré par la variation des capacités (E). L'ensemble est monté sur un bâti (F) qui possède une rigidité très élevée, afin de se rapprocher d'une expérience idéale (à colonne infiniment rigide).

Les deux propriétés mécaniques les plus couramment étudiées sont le module d'élasticité ou module d'Young (E), et la dureté (H). Elles sont déterminées par l'étude de la courbe d'un cycle de charge et décharge d'un essai d'indentation représenté sur la Figure A1.2 suivante.

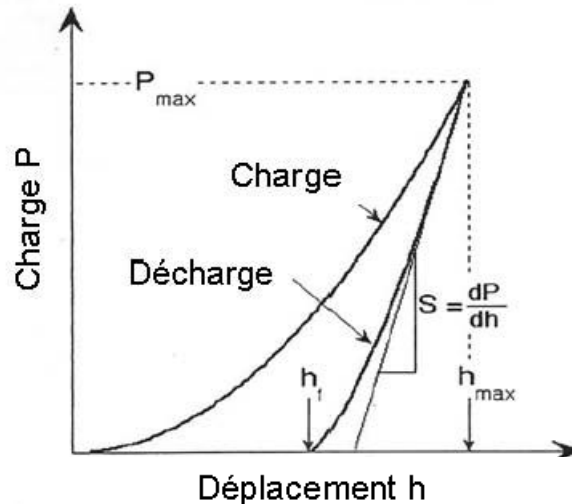


Figure A1.2 : Cycle de charge et décharge.

**P** désigne la charge appliquée

**h** est la profondeur d'indentation à une charge **P** donnée

**h<sub>f</sub>** est le déplacement final après décharge complète

**S** est la raideur de contact correspondant à la pente de la portion haute de la courbe de décharge ( $dP/dh$ ).

La dureté est définie comme étant la charge maximale rapportée à l'aire de contact projetée :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Équation A1.1}$$

A partir de la notion de raideur de contact, Sneddon [Oli92] [Oli04] établit une relation indépendante de la géométrie de l'indenteur entre **S**, l'aire de contact projetée **A** et le module élastique réduit **E<sub>r</sub>** :

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{Équation A1.2}$$

**β** est un facteur correctif appelé paramètre de forme, qui dépend de la géométrie de l'indenteur. De nombreuses études ont porté sur la détermination de cette constante. Généralement, on utilise la valeur 1,034 pour un indenteur type Berkovich [Mar01].

Le module élastique réduit **E<sub>r</sub>** prend en compte les déformations élastiques apparaissant à la fois dans l'échantillon et dans l'indenteur.

Il est défini par l'équation suivante :

$$E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Équation A1.3}$$

avec  $E$  et  $\nu$  respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon,  $E_i$  et  $\nu_i$  ceux de l'indenteur.

En général pour un indenteur en diamant,  $E_i = 1141$  GPa et  $\nu_i = 0,07$ .

Afin de calculer le module élastique réduit  $E_r$  et d'en déduire celui de l'échantillon  $E$  (cf. Équation A1.3), il est nécessaire de déterminer l'aire de contact projetée  $A$  (cf. Équation A1.2). Cependant, cette dernière reste très difficile à atteindre car elle ne concerne pas toute la profondeur de pénétration. En effet lors de l'indentation, il n'y a qu'une seule partie de l'indenteur en contact avec l'échantillon (cf. Figure A1.3). Il est donc important de déterminer cette profondeur de pénétration notée  $h_c$ .

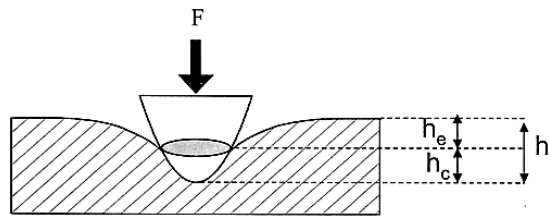


Figure A1.3 : Représentation de l'aire de contact et des profondeurs  $h_e$  et  $h_c$ .

Oliver et Pharr proposèrent en 1992 leur propre méthode pour déterminer cette profondeur de pénétration. Elle est largement utilisée actuellement [Oli92] [Oli04]. Afin de mieux appréhender cette méthode, il est intéressant d'observer une représentation schématique d'un indent présentant les différents paramètres utilisés pour cette analyse :

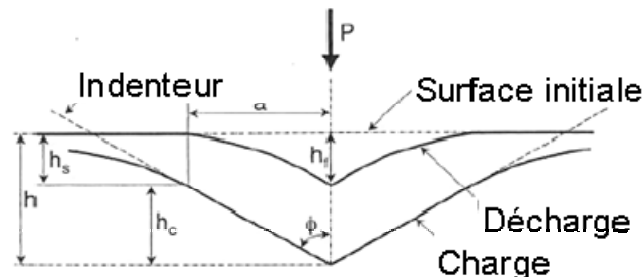


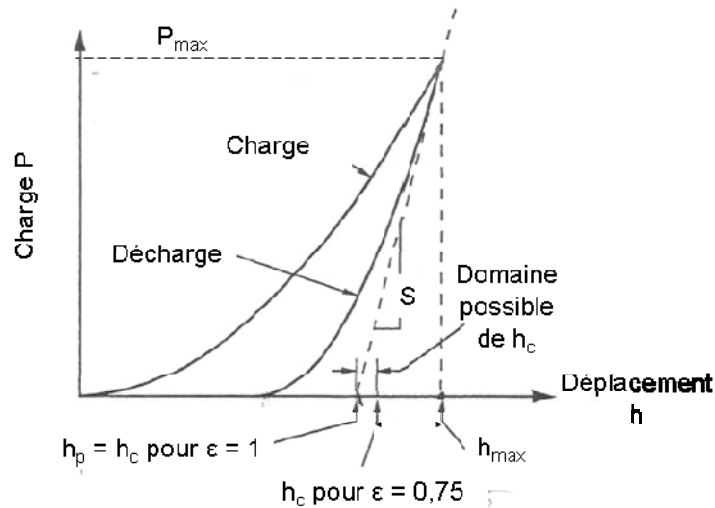
Figure A1.4 : Schématisation de la géométrie de contact pendant et après indentation [Oli92].

$h_c$  est la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon sous charge (profondeur de pénétration corrigée)

$h_s$  est l'enfoncement que subit l'échantillon à la périphérie de l'indent défini par :

$$h_s = h - h_c \quad \text{Équation A1.4}$$

En supposant qu'à la périphérie du contact entre l'indenteur et l'échantillon, aucun bourrelet ne se forme, Oliver et Pharr introduisent une constante  $\epsilon$  dépendant de la géométrie de l'indenteur.



**Figure A1.5 : Courbe de charge-décharge.**

Ainsi d'après la Figure A1.5 :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Équation A1.5}$$

Soit, d'après l'Équation A1.4 :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Équation A1.6}$$

avec  $\varepsilon = 0,75$  pour les indenteurs de type Berkovich.

Reste maintenant à exprimer l'aire de contact  $A$ . Cette dernière est un élément essentiel dans la détermination du module d'Young ainsi que de la dureté (cf. équations A2.1 et A2.2). En première approximation, des considérations géométriques ont permis d'établir la relation suivante :

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 \quad \text{Équation A1.7}$$

Cependant, cette relation n'est valable que dans le cas d'un indenteur Berkovich parfait. En effet, dans la réalité, il faut prendre en compte l'effet d'usure de pointe. Il est donc nécessaire de procéder à une calibration. Pour cela, une série d'indents est réalisée sur un matériau dont on connaît parfaitement le module réduit  $E_r$ . La formule de Sneddon (cf. Équation A1.2) permet ensuite d'atteindre l'aire de contact  $A$ . Généralement, le matériau utilisé pour la calibration est de la silice fondue.

Ainsi,  $A$  peut être défini comme une fonction polynomiale (cf. Équation A1.8) dans laquelle le premier terme décrit un indenteur Berkovich parfait et les suivants représentent les termes correctifs liés à l'usure de la pointe : Avec  $C_1, C_2, \dots, C_8$  constantes.

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/28} \quad \text{Équation A1.8}$$

Cette méthode, qui reste aujourd'hui la plus répandue n'est valable que dans le cas d'un système élastiquement homogène et atteint ses limites dans l'analyse d'un système ne respectant pas cette condition. En effet, dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat présentant un module d'Young très différent, il faut veiller à ce que la zone modifiée par l'indentation n'atteigne pas le second matériau afin de ne pas fausser l'évaluation de l'aire de contact A. Pour cela, il est nécessaire que la profondeur de pénétration de l'indenteur reste largement inférieure à l'épaisseur du film et cette condition est parfois difficile à respecter dans le cas de couches très fines ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Bückle, définit dans un modèle en 1959, cette profondeur limite de pénétration à environ 10 % de l'épaisseur de la couche. Cependant, les travaux plus récent de Cleymand et al. [Cle05] mettent en évidence une influence du substrat sur les propriétés élastiques d'un dépôt dès que l'on dépasse 1 à 2 % de l'épaisseur totale.

- [Cle05]** F. CLEYMAND, O. FERRY, R. KOUITAT, A. BILLARD, J. VON STEBUT, Influence of indentation depth on the determination of the apparent Young's modulus of bi-layer material: Experiments and numerical simulation, Surface and Coatings Technology 200, (2005), 890-893.
- [Oli92]** W.C. OLIVER, G.M. PHARR, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Materials Research Society 7, (1992), 1564-1583.
- [Oli04]** W.C.OLIVER, G.M. PHARR, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Materials Research Society 19, (2004), 3-19.
- [Mar01]** E. MARTINEZ, J.L. ANDUJAR, M.C. POLO, J. ESTEVE, J. ROBERTSON, W.I. MILNE, Study of the mechanical properties of tetrahedral amorphous carbon films by nanoindentation and nanowear measurements, Diamond and Related Materials 10, (2001), 145-152.
- [Kin87]** R.B. KING, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal Solids Structure 23, (1987), 1657-1664.

### **Appareillage et paramètres utilisés :**

L'appareillage utilisé dans cette étude est un nanoindenteur NHT (Nano-Hardness Tester) de marque CSM équipé d'un indenteur de type Berkovich (pyramide à base triangulaire). La calibration est effectuée sur un échantillon de silice.

Pour chaque échantillon le nombre d'indents a été fixé à 30 (matrice 6X5). L'erreur de mesure donnée correspond à l'écart type de ces 30 valeurs. L'ensemble des essais a été réalisé à profondeur imposée en respectant la règle de Bückle. Les vitesses de charge et de décharge sont maintenues à  $10 \text{ mN.min}^{-1}$  et la fréquence d'acquisition est fixée à 10 Hz.

## ANNEXE 2

### Analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

#### Principe :

L'ERDA est une technique complémentaire à la spectrométrie RBS (Rutherford Back Scattering). Toutes deux sont basées sur l'analyse du nombre et de la distribution en énergie de particules diffusées (ERDA) ou rétrodiffusées (RBS) lors de l'interaction entre une particule de haute énergie et le noyau d'un atome au repos. Le faisceau de particules incidentes est constitué par un flux d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie égale à quelques MeV.

Ainsi lors d'une analyse RBS, on détecte les particules incidentes légères ( $\text{He}^+$ ) après leur rétrodiffusion vers l'arrière par les atomes les plus lourds de la cible. Lors d'une analyse ERDA, on s'intéresse à l'atome cible (l'hydrogène de masse plus faible que les ions incidents), qui est diffusé vers l'avant.

Si de plus on oriente la surface de la cible en incidence rasante par rapport au faisceau initial, une partie des atomes d'hydrogène auront suffisamment d'énergie pour en ressortir, et être vu par un détecteur (cf. Figure A2.1). Devant ce détecteur on place un absorbant de façon à arrêter les ions hélium diffusés vers l'avant et à ne laisser passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon. On obtient alors un spectre en énergie pour les atomes d'hydrogène qui va directement traduire la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur de matériau analysée.

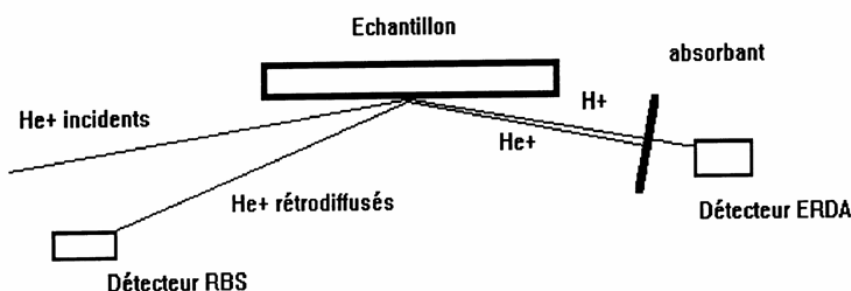


Figure A2.1 : Schéma de principe de la technique ERDA.

#### Appareillage et paramètres utilisés :

Les échantillons caractérisés dans cette étude ont été placés dans la chambre d'analyse sous un vide de  $2 \cdot 10^{-6}$  torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes.



Ce dernier est constitué par un flux d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie égale à 2,3 MeV délivré par un accélérateur électrostatique. Le courant incident formé sur la cible est de 5 nA pour une surface d'analyse de quelques  $\text{mm}^2$ .

Les résultats obtenus l'ont été en supposant le dépôt constitué uniquement de carbone et d'hydrogène et en faisant cette hypothèse pour calculer le nombre d'ions interagissant avec la cible lors de la normalisation par le spectre RBS sur l'autre voie d'acquisition.

## ANNEXE 3

### Spectrométrie RAMAN

#### Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'excitation d'un matériau par l'intermédiaire d'une puissante source lumineuse monochromatique type laser puis sur l'analyse de la radiation émise par le matériau. Cette radiation se décompose en deux types de signaux. Le premier, très majoritaire, correspond à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh. Dans ce cas, la fréquence, donc la longueur d'onde, de la lumière diffusée reste inchangée. Le second, correspond à une diffusion inélastique, avec donc un échange d'énergie et une modification de la fréquence, appelée diffusion Raman. Cet échange d'énergie peut avoir lieu dans les deux sens, autrement dit la matière peut soit recevoir, soit céder de l'énergie. Un spectre Raman comporte donc deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser. Une est appelée Raman Stokes et l'autre Raman anti-Stokes selon le sens de l'échange. La Figure A3.1 présente ces différents phénomènes de diffusion.

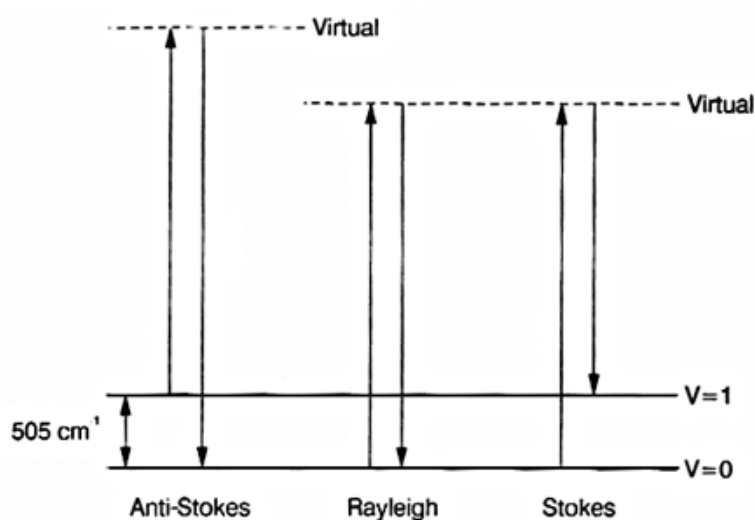


Figure A3.1 : Représentation des phénomènes de diffusion Raman.

Les informations apportées par un spectre Raman sont résumées sur la Figure A3.2. Ces informations sont relativement variées et peuvent être aussi bien de nature chimique (nature et structure des phases présentes) que de nature physique (état de contrainte mécanique, l'état électrique ou encore les gradients thermiques).

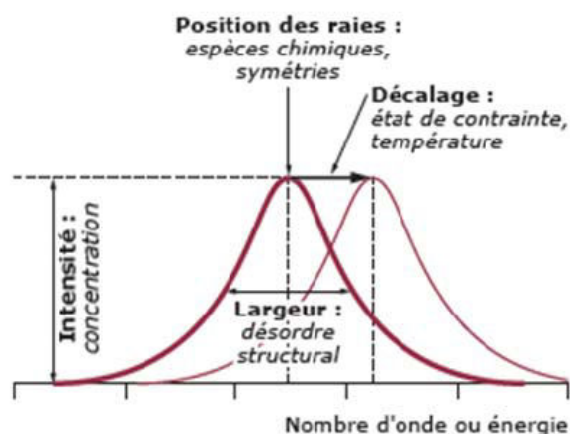


Figure A3.2 : Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman [Col02].

Cette technique permet ainsi de caractériser l'ordre d'une structure à courte, moyenne mais aussi grande distance. Autrement dit, un spectre permet d'apporter des indications sur le type de liaison d'un composé ainsi que sur sa structure cristalline.

Un aspect, très important à souligner également, correspond à sa capacité d'identification des systèmes amorphes qui rend cette technique très utile dans l'étude des revêtements type DLC.

**[Col02]** P. COLOMBAN, Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes, Techniques de l'Ingénieur, RE5\_6\_2002.

#### **Appareillage et paramètres utilisés :**

Deux longueurs d'onde différentes ont été utilisées dans cette étude : 514 nm et 633 nm. La puissance a été maintenue  $\leq 2,5$  mW pour éviter l'apparition de phénomènes de « graphitisation » qui ont pu être mis en évidence pour des puissances de 5 mW. L'étalonnage du silicium a été effectué à partir des raies du silicium ( $521 \text{ cm}^{-1}$ ) et du mercure ( $1122 \text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres à bandes larges ont été effectués en plusieurs plages spectrales ; chaque plage étant réalisée en  $2 \times 120$  s soit 4 min par plage.

## ANNEXE 4

### Détermination des contraintes résiduelles des dépôts par la méthode de la courbure

#### Principe :

Dans le cas des structures amorphes, la détermination de la contrainte résiduelle par la méthode de la courbure figure parmi les techniques les plus simples à mettre en œuvre. Cette technique consiste à mesurer la courbure de la surface avant et après dépôt à l'aide d'un profilomètre puis d'en déduire les contraintes résiduelles à l'aide de la formule de Stoney **[Sto09]** :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad \text{Équation A4.1}$$

Où,  $\sigma$  est la contrainte normale moyenne dans la couche mince,

$\nu_s$  et  $E_s$  sont le coefficient de Poisson et le module d'Young du substrat,

$t_s$  et  $t_f$  sont les épaisseurs du substrat et de la couche

$R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure du substrat avant et après dépôt respectivement.

Une valeur négative représente des contraintes compressives ( $R_1 > R_2$ ) alors qu'une valeur positive met en évidence des contraintes extensives.

La démonstration de cette formule est basée sur la résolution des conditions d'équilibre mécanique de la structure **[Lep95]**, et nécessite toutefois de respecter les hypothèses suivantes :

- les matériaux satisfont à la mécanique des milieux continus, élastiques et homogènes,
- les propriétés élastiques du substrat et de la couche mince sont isotropes,
- les modules d'Young des deux matériaux sont du même ordre de grandeur,
- l'épaisseur de la couche mince est très inférieure à celle du substrat,
- on supposera un état de contraintes planes, biaxiales et isotropes,
- pendant la flexion, les sections transversales restent planes ( $R \gg t_s$ ),
- l'adhérence à l'interface couche/substrat est parfaite (pas de glissement d'interface).

**[Sto09]** G.G. STONEY, The tension of Metallic Films deposited by electrolysis, Proceeding of the Royal Society of London Serie A82, (1909), 172-176.

**[Lep95]** H. LEPLAN, Les contraintes dans les couches minces optiques, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, (1995).

**Conditions utilisées dans cette étude :**

Les substrats sont des clinquants en acier inoxydable 304L dont les propriétés mécaniques sont les suivantes :

- Module d'Young : 200 GPa
- Coefficient de Poisson : 0,3
- Coefficient de dilatation thermique (20-100°C) :  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

La géométrie du clinquant est un rectangle de largeur 1 mm et de longueur 50 mm. L'épaisseur de ces éprouvettes est de 0,1 mm.

Cette épaisseur a été sélectionnée de façon à pouvoir mesurer une courbure suffisamment importante des clinquants. Les rayons de courbures sont mesurés par profilométrie optique. La longueur de mesure est d'environ 25 mm et les bords ne sont pas pris en compte. Les rayons de courbures mesurés sur les différents dépôts sont compris environ entre : 200 mm et 1300 mm.

Pour chaque dépôt, trois clinquants différents ont été réalisés. Les valeurs de contraintes données dans cette étude sont donc une valeur moyenne de ces mesures et l'erreur correspond à l'écart type obtenu pour ces valeurs.

## ANNEXE 5

### Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

#### Principe :

Cette méthode consiste à étudier les variations du moment magnétique des noyaux des atomes sous l'action d'un champ magnétique et d'une onde électromagnétique excitatrice. Plus précisément, la RMN consiste à modifier le moment magnétique nucléaire en faisant passer le noyau d'un niveau d'énergie à un autre par absorption d'un photon. Lorsque l'énergie du photon (et donc la fréquence de l'onde électromagnétique) permet cette transition on dit qu'il y a résonance. L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force du champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. En effet, l'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. C'est cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule qui permet la détermination de la structure des molécules. Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves, de l'ordre de quelques microsecondes. Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois aussi appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ , selon que, à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . On utilise le plus souvent des impulsions de  $90^\circ$  ou de  $180^\circ$ . La Figure A5.1 ci dessous représente la direction du moment magnétique  $M$  dans un repère  $(O,x,y,z)$  après impulsion.

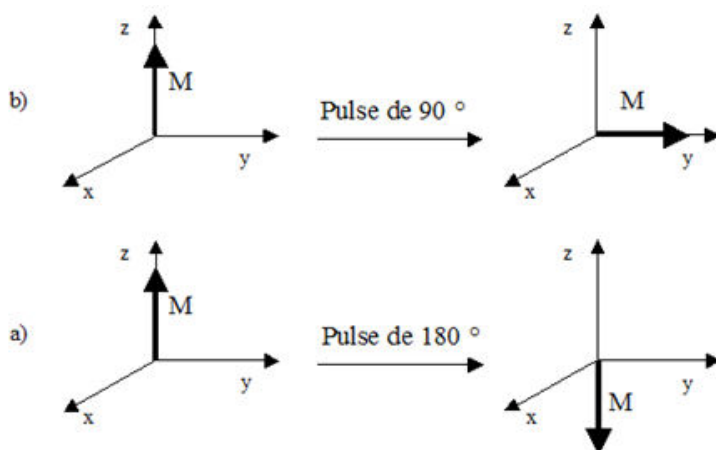


Figure A5.1 : Exemples d'impulsions RMN : a) impulsion de  $180^\circ$ ,  
b) impulsion de  $90^\circ$ .

La transition du spin vers son retour à l'équilibre (la relaxation) entraîne l'émission d'une onde électromagnétique qui peut être détectée par un capteur : c'est le signal RMN. Le temps de relaxation apporte en particulier des informations supplémentaires sur la structure et l'environnement des noyaux.

#### **Appareillage et paramètres utilisés :**

Des feuilles d'aluminium ont été utilisées comme substrat de façon à pouvoir récupérer les échantillons sous forme de poudre, seule matière exploitable en RMN du solide. Environ 100 mg de chaque dépôt ont ainsi pu être récupérés.

L'appareillage utilisé est un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde triple résonance de 4 mm. Toutes les expériences ont été enregistrées avec une fréquence de rotation de 12 kHz et une température de 300 K. Le temps de répétition a toujours été pris de 4 s et les valeurs de déplacement chimique ont été calibrées par rapport au signal du carbonyle de la glycine présent à 176,03 ppm par rapport au TMS. Les deux séquences d'impulsion HPDEC (High Power Proton Decoupling) qui correspond à une excitation directe du carbone-13 et CPMAS (Cross Polarisation with Magic Angle Spinning), le transfert d'aimantation des protons vers les carbone-13 ont été réalisés à chaque fois. Le champ RF d'excitation utilisé donne une impulsion de 3,7  $\mu$ s correspondant à une rotation de 90° de l'aimantation du carbone-13. Une séquence avec un écho a été utilisée pour éliminer le signal de sonde et le nombre de scan a été fixé à 20480 pour les deux premiers échantillons et à 16270 pour le dernier.

## ANNEXE 6

### Spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

#### Principe :

Le principe repose sur le bombardement d'un matériau par un faisceau de photons X. Ces photons pénètrent dans le solide et l'énergie incidente ainsi apportée ( $h\nu$ ) permet d'ioniser les atomes de l'échantillon. Si l'on considère que l'énergie nécessaire à arracher les électrons d'un atome est  $E_i$  (énergie de liaison) et que  $W$  est le travail de sortie pour qu'un électron puisse franchir la frontière matériau/vide, les photoélectrons vont alors être émis dans le vide avec l'énergie  $E_c$  suivante :

$$E_c = h\nu - E_i - W \quad \text{Équation A6.1}$$

Cette énergie cinétique est ainsi caractéristique de l'élément chimique ainsi que du niveau électronique et permet une analyse qualitative des échantillons. Il est également possible, à partir des intensités correspondantes des pics de déterminer les concentrations relatives des éléments chimiques constitutifs du matériau.

Cette technique permet d'analyser de petites surfaces sur une profondeur de quelques nanomètres, tous les éléments étant détectables excepté l'hydrogène.

#### Appareillage et paramètres utilisés :

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre PHI QUANTERA SXM. La profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm. La taille du spot est de 200  $\mu\text{m}$ . Le seuil de détection des éléments est de 0,1 à 0,5 % atomique.

Les substrats sur lesquels ont été déposés l'ensemble des revêtements caractérisés par XPS dans cette étude sont des plaquettes de silicium monocristallin.



## ANNEXE 7

### Spectroscopie FTIR (Fourier Transformed InfraRed)

#### Principe :

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), les liaisons chimiques entre atomes vibrent à des fréquences caractéristiques de la nature de la liaison et de son environnement. La molécule absorbe une partie des photons reçus lorsque la fréquence de ces derniers correspond à l'une de ses fréquences de vibration. Il existe différents types de vibration qui se scindent en deux catégories principales : le mode élongation correspondant à une modification des longueurs de liaisons entre atomes et le mode déformation pour lequel on observe une variation de l'angle entre ces liaisons. L'analyse de l'intensité, de la forme et de la position des bandes d'absorption ainsi créées permet d'identifier les différents groupements et liaisons présents dans l'échantillon.

Techniquement un spectrophotomètre produit une source infrarouge suivi d'un monochromateur. La radiation monochromatique générée est envoyée sur la couche mince. Pour chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) comprise entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , on mesure la transmission  $T(\lambda)$  et la réflexion  $R(\lambda)$ . A partir des spectres modulés  $T(\lambda)$  et  $R(\lambda)$  on en déduit alors l'absorption  $A(\lambda)$  car  $A = 1 - R - T$ . La Figure A7.1. permet de visualiser l'ensemble de ces spectres.

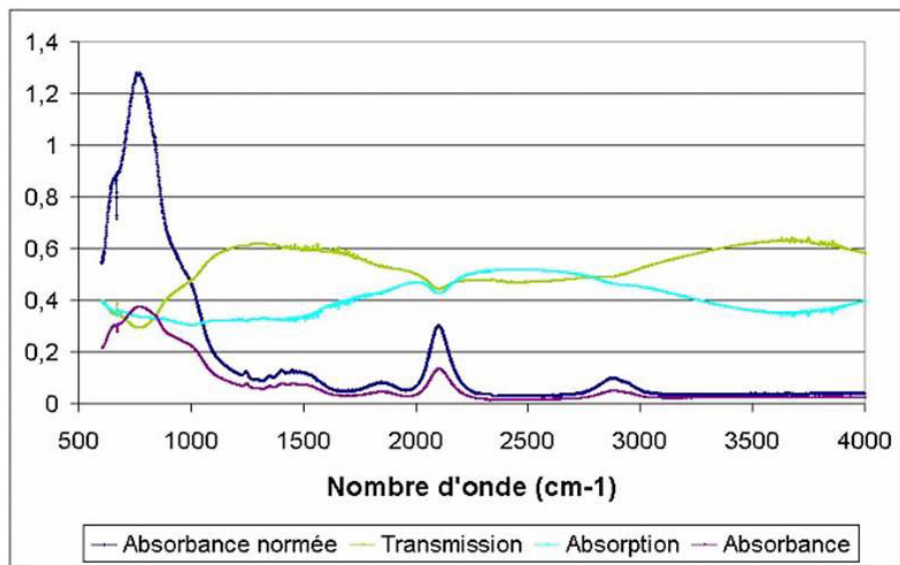


Figure A7.1 : Exemple de spectres Infrarouge pour un dépôt a-SiC:H.

#### Appareillage et paramètres utilisés :

L'appareillage utilisé est un spectromètre de la marque BRUKER (Modèle Equinox 55).

La plage de mesure utilisée est comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et la résolution en nombre d'onde est de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Le nombre de scans a été fixé à 32 pour l'ensemble des échantillons. Les couches ont été déposées sur des substrats en germanium afin de permettre la transmission du signal infrarouge sur l'intégralité de la plage testée.

Les analyses ont été effectuées en mode de transmission (T) puis en mode de réflexion (R) de façon à en déduire l'absorbance des différents dépôts (A). Les résultats d'absorbance présentés ici ont été normés par rapport à la transmission. On a :  $A = (1-R-T)/T$ .

## ANNEXE 8

### Tribomètre bille/plan

#### Principe :

Les tests tribologiques ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre bille/plan dont le schéma de fonctionnement apparaît sur la Figure A8.1.

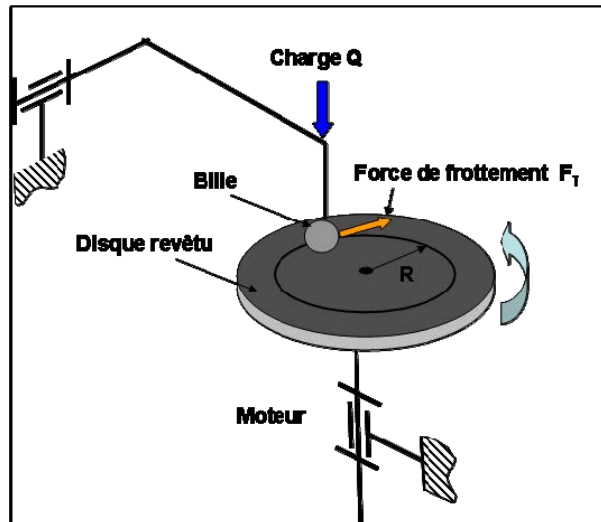


Figure A8.1 : Schéma de principe du fonctionnement d'un tribomètre bille/plan.

Cet essai consiste à appliquer une charge sur un disque à l'aide d'une bille fixe. Le disque est solidaire d'un rotor animé d'un mouvement de rotation. Le bras supportant la bille est équipé d'un capteur inductif permettant une mesure continue de la force de frottement tangentielle  $F_T$ .

Si l'on suppose que le contact entre la bille et la couche se fait dans le domaine élastique, alors la géométrie de contact est donnée par le rayon de Hertz [Joh85]. Pour une sphère de rayon  $R_s$  reposant sur une surface localement plane, les paramètres de Hertz expriment le rayon  $r$  du cercle définissant la région de contact et la pression  $P$  sur cette zone de contact dans le domaine élastique. Cette théorie de Hertz repose sur les hypothèses suivantes :

- les matériaux sont homogènes et isotropes,
- l'aire de contact est très petite par rapport à la surface des corps,
- l'effort est normal aux surfaces en contact (à priori parfaite),
- les déformations sont parfaitement élastiques.

Le rayon de contact est donné par :

$$r = \left( \frac{3QR_s}{4E'} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Équation A8.1

Avec,

Q la charge appliqué sur le contact,

$$\text{et } \frac{1}{E'} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_b^2}{E_b}$$

$E_f$  et  $E_b$  désignent respectivement les modules d'Young du dépôt et de la bille,  
 $\nu_f$  et  $\nu_b$  sont les coefficients de poisson du dépôt et de la bille.

La pression de Hertz P, vaut alors :

$$P = \frac{3}{2} \frac{Q}{\pi r^2} \quad \text{Équation A8.2}$$

**[Joh85]** K.L. JOHNSON, Contact Mechanics, Cambridge: Cambridge University Press, (1985), 452.

### **Appareillage et paramètres utilisés :**

Le tribomètre utilisé est un tribomètre haute température (THT) de la marque CSM Instruments. La vitesse maximale du moteur est de 550 tr.min<sup>-1</sup>, et la température de test peut être réglée jusqu'à environ 800 °C. Le rayon de piste R maximal est de 15 mm. Ce dispositif présente également la possibilité de réaliser des essais sous lubrification.

Le contrôle de l'équipement s'effectue via un logiciel (InstumX).

Le calibrage de l'équipement permet de vérifier trois points :

- la vitesse de rotation du moteur,
- la mesure de la force tangentielle appliquée au bras,
- la position du bras par rapport à l'axe de rotation du disque.

Avant chaque essai, un nettoyage à l'alcool des billes et des disques revêtus est effectué systématiquement.

## ANNEXE 9

### Essai de Flexion 4-points et de Traction uniaxiale

#### Principe et appareillage utilisé pour la flexion 4-points :

Cet essai consiste à solliciter en flexion une éprouvette reposant sur deux appuis intérieurs, en appliquant une charge égale en deux points symétriques (appuis extérieurs) par rapport au point central entre les deux appuis intérieurs. L'éprouvette est ainsi fléchie progressivement selon sa grande dimension ( $Ox$ ) par incrémentation de la charge appliquée. Un capteur permet de mesurer la flèche entre les deux appuis intérieurs en fonction de la charge appliquée. Des observations par microscopie optique permettent de suivre le nombre et la position des fissures apparaissant sur les bords et sur une zone centrale de l'échantillon parallèle à la direction de sollicitation. L'étude du réseau de ces fissures ainsi formées permet notamment de caractériser la fragilité, l'homogénéité et l'adhérence de revêtements [Mez95].

Un schéma d'un dispositif de flexion 4 points est représenté sur la Figure A9.1.

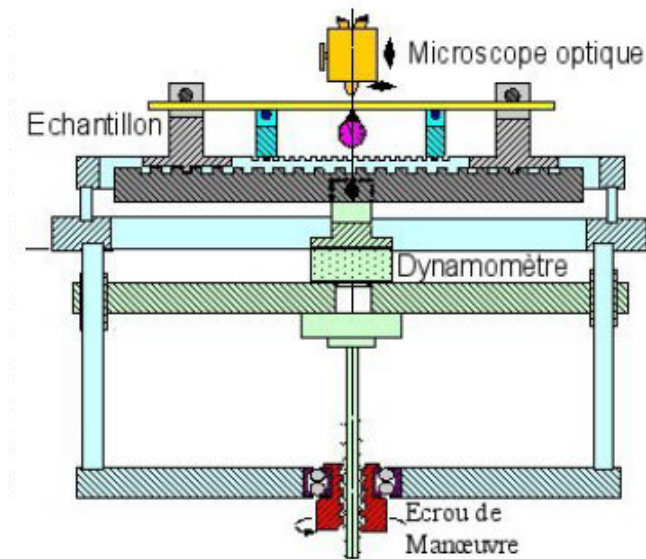


Figure A9.1 : Schéma représentatif du dispositif de flexion 4-points.

Les éprouvettes utilisées ont une longueur de 80 mm et une largeur de 10 mm.

La distance entre appuis intérieurs est choisie égale à 24 mm pour ces essais. Les dimensions de la zone d'observation sont 8 à 12 mm selon  $Ox$  et environ 240  $\mu m$  selon  $Oy$ . Une indentation Vickers (5 N) est réalisée au préalable au milieu de l'échantillon ; elle sert en particulier d'origine de l'axe des  $x$  pour toutes les mesures de position.

Dans tous les cas, la charge a été augmentée jusqu'à l'apparition de phénomènes de décohésion du film.

**[Mez95]** A. MEZIN, Aspects statistiques de la multifissuration unidirectionnelle des revêtements, Acta Metallurgica Materialia 43, (1995), 3151-3157.

### **Principe et appareillage utilisé pour la traction uni-axiale :**

L'essai de traction uniaxiale est utilisé pour déterminer le comportement élastoplastique d'un matériau. Il est généralement utilisé sur des matériaux massifs mais peut aussi être employé comme dans cette étude pour caractériser la stabilité mécanique et l'endommagement de couches minces déposées sur substrat ductile. Les dispositifs de traction sont normalisés et permettent de suivre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation appliquée à l'éprouvette, afin d'accéder à la loi de comportement mécanique du matériau étudié **[Ign96]**.

Ces essais ont été réalisés à l'aide d'un test de traction uniaxiale installé dans un MEB. Cette platine permet en effet d'effectuer une mesure précise des contraintes et des déformations appliquées ainsi qu'une observation continue à l'échelle microscopique de l'endommagement.

Ce dispositif fonctionne par l'action d'un moteur électrique qui entraîne en rotation un arbre terminé par une vis sans fin. Cette dernière provoque le déplacement d'une came qui actionne symétriquement deux leviers auxquels sont fixés les mordaches. Ces derniers s'écartent et sollicitent alors en traction l'éprouvette qui était serrée dans ces mordaches. Deux capteurs mesurent respectivement le déplacement appliqué aux mordaches ainsi que la force correspondante. L'action mécanique est symétrique par rapport au centre de l'éprouvette et permet d'observer une même zone centrale tout au long de la traction. Pendant les essais, des pauses sont effectuées afin de déterminer l'allongement du système et d'effectuer les observations au MEB.

La géométrie des éprouvettes de traction utilisées est représentée sur la Figure A9.2.

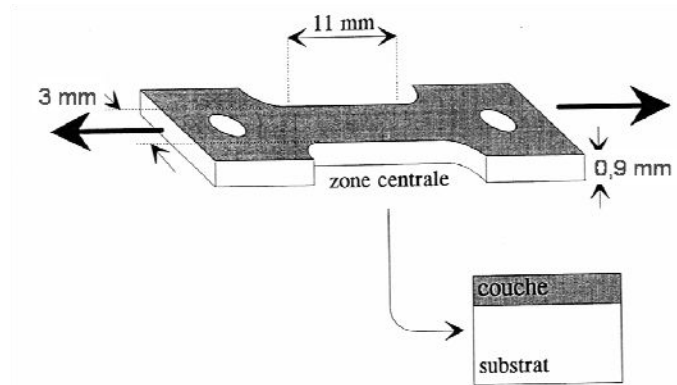


Figure A9.2 : Représentation schématique des éprouvettes de traction utilisées pour ces essais. La zone d'étude correspond à la zone centrale de l'éprouvette.

[Ign96] M. IGNAT, Mechanical Response of Multilayers Submitted to In-Situ Experiments, Key Engineering Materials 116-117, (1996), 279-290.

### **Etude complémentaire : Déformation d'une lame d'un matériau ductile homogène soumise à une flexion circulaire.**

#### **1 – Contexte et objectifs**

Dans le cas de la flexion 4-points comme dans celui de la traction simple, la sollicitation mécanique est imposée au film non pas directement, mais par l'intermédiaire du substrat sur lequel est déposé le film. Le film étant très mince par rapport au substrat, on peut admettre que ce sont les déformations du substrat qui imposent (selon Oy comme selon Ox) ses déformations au film.

Lorsque la sollicitation mécanique est appliquée par flexion 4-points, la déformation imposée peut être mesurée de façon simple par l'intermédiaire de la courbure de la lame. En effet, une analyse géométrique élémentaire (on a supposé que le film est suffisamment mince pour que son influence soit négligeable) montre que l'allongement relatif  $\Delta l/l_0$  imposé au film (à la surface du substrat) est alors:

$$\Delta l/l_0 = (f/R)/(1-f/R) \quad \text{Équation A9.1}$$

où R est le rayon de courbure de l'échantillon et f la distance qui sépare la surface (le film déposé) de la fibre neutre (lieu de déformation et contrainte nulles).

Dans le cas d'un comportement élastique du substrat, la fibre neutre est située au milieu de la lame (comportement du matériau symétrique en traction et compression), donc  $f$  est égal à  $h/2$ ,  $h$  étant l'épaisseur de la lame.

Dans le cas d'un comportement plastique du substrat, la symétrie n'est plus assurée a priori du fait que l'écoulement plastique n'est pas forcément aussi facile en compression et en traction. L'hypothèse que la fibre neutre se trouve au milieu de l'échantillon peut être alors incorrecte ; c'est ce qu'on se propose d'examiner expérimentalement dans notre cas où le substrat (acier inoxydable 304) est très ductile.

Pour l'essai de traction simple, dans le cas d'un comportement élastique du matériau, la déformation imposée selon la direction  $Ox$  étant  $\varepsilon_{xx}$ , la déformation dans le sens travers ( $Oy$ ) est donné simplement par  $\varepsilon_{yy} = -\nu \varepsilon_{xx}$ , où  $\nu$  est le coefficient de Poisson. Dans le cas d'un comportement plastique du substrat, on simplifie parfois la réalité en remplaçant  $\nu$  par un facteur compris entre 0,3 et 0,5, cette valeur extrême de 0,5 correspondant à une déformation à volume constant (hypothèse largement employée pour la déformation plastique).

Cette approximation simple ne vaut pas pour la flexion, où contrairement à la traction simple (état mécanique de traction pure identique dans tout l'échantillon), une partie de l'échantillon (environ la moitié) est en traction alors que l'autre partie est compression. Cette situation entraîne en particulier une courbure transverse (selon  $Oy$ ), de signe opposé à la courbure longitudinale (selon  $Ox$ ), cette courbure transverse étant elle-même contrariée par des effets non linéaires liés à la géométrie (plus une plaque est courbée dans une direction donnée, plus sa rigidité de flexion dans la direction perpendiculaire est forte ; d'où l'influence prévisible de la largeur de la lame sur les courbures et les déformations transverses).

En flexion 4-points, même dans le cas d'un comportement élastique du substrat, c'est seulement à condition que la lame ne soit pas trop large qu'on peut admettre que la déformation transverse  $\varepsilon_{yy}$  en surface de l'échantillon (localisation du film) est donnée par la relation qui vaut pour l'essai de traction simple, à savoir  $\varepsilon_{yy} = -\nu \varepsilon_{xx}$ .

Dans notre cas, il est à tout point de vue préférable d'évaluer expérimentalement la relation qui en pratique lie la déformation transverse  $\varepsilon_{yy}$  à la déformation imposée  $\varepsilon_{xx}$ .

Cette étude complémentaire a donc pour but de :

- mettre en évidence le changement de position de la fibre neutre lorsque la déformation appliquée augmente (cas d'un matériau très ductile). Evaluer l'erreur commise sur la mesure de la déformation appliquée (traction selon  $Ox$ ) lorsqu'on utilise la méthode de la courbure sous l'hypothèse que la fibre neutre est positionnée au milieu de la lame.



- déterminer le rapport entre la déformation  $\varepsilon_{xx}$  imposée selon Ox et la déformation transverse résultante (selon Oy, soit  $\varepsilon_{yy}$ , notée aussi  $\varepsilon_y$ ), compte tenu du fait que le matériau subit une déformation plastique.

## **2 – Expérience et résultats**

### **2.1 - Échantillon**

Les déformations subies par l'échantillon au cours du chargement étant a priori fonction de sa nature et aussi de ses dimensions géométriques, on choisit des caractéristiques semblables à celles des substrats utilisés pour étudier le dépôt, soit une lame d'acier inoxydable 304L, d'épaisseur 0,78 mm et de largeur 84 mm.

### **2.2 - Évolution des déformations en cours de chargement**

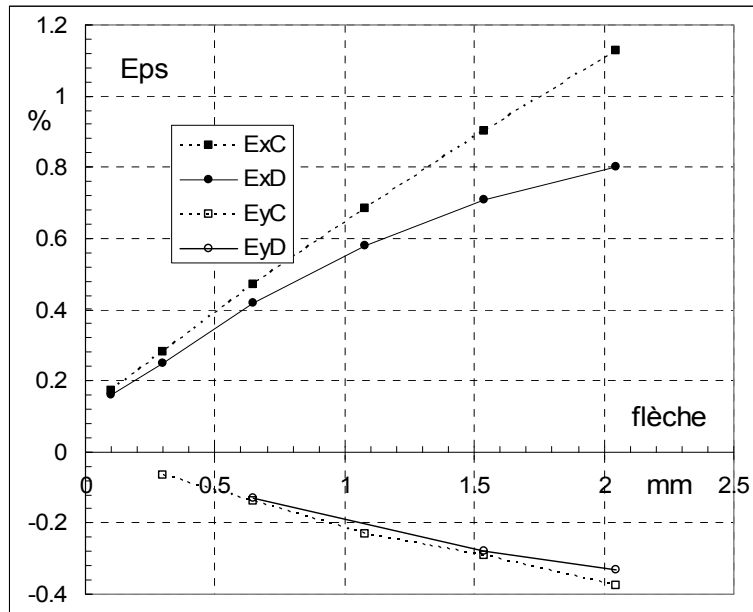
Les déformations sont mesurées :

- d'une part par l'intermédiaire de la courbure locale dont est déduite la déformation sous l'hypothèse que la fibre neutre est au milieu (selon Oz) de la lame,
- d'autre part par une mesure des déplacements relatifs de repères gravés sur la surface (microscopie optique).

La face inférieure de la lame n'étant pas accessible à la mesure au cours du chargement, seules les déformations (longitudinale et transverse) de la face supérieure (en traction selon Ox) peuvent être considérées.

Comme illustré Figure A9.3, l'expérience montre que :

- les déformations obtenues par mesure optique de l'allongement (déplacements relatifs de repères marqués sur la surface) sont plus faibles que les valeurs obtenues à partir de la mesure de la courbure (sous l'hypothèse que la fibre neutre est exactement au milieu de la lame). La différence est très nette pour les déformations positives ( $\varepsilon_x$ , allongement imposé extérieurement selon Ox), elle est en fait à peine perceptible pour  $\varepsilon_y$  (contraction de l'échantillon selon Oy).
- l'écart des déformations mesurées, directement d'une part et d'autre part par la courbure, croît régulièrement avec la sollicitation, en valeur absolue et en valeur relative.
- les rapports  $-\varepsilon_y/\varepsilon_x$  sont de l'ordre de 0,3 aux faibles déformations (ce qui est bien à peu près la valeur du coefficient de Poisson) ; ils sont un peu plus forts lorsque la sollicitation augmente, comme on peut s'y attendre dans le domaine plastique de la déformation (on aurait 0,5 dans l'hypothèse d'une déformation à volume constant).



**Figure A9.3 : Déformations longitudinales ( $\epsilon_{xC}$  et  $\epsilon_{xD}$ ) et transverses ( $\epsilon_{yC}$  et  $\epsilon_{yD}$ ) de la face en traction d'une lame (acier inoxydable 304, épaisseur 0.78mm, largeur 8.0mm) soumise à une flexion circulaire (selon  $Ox$ ), en fonction de la flèche (à une constante près). Les déformations  $\epsilon_{xC}$  et  $\epsilon_{yC}$  sont obtenues à partir d'une mesure de la courbure sous l'hypothèse que la fibre neutre est exactement au milieu de la lame ; les déformations  $\epsilon_{xD}$  et  $\epsilon_{yD}$  sont obtenues par mesure optique des allongements de segments repères.**

### 2.3 - Déformations résiduelles (permanentes après retrait de la charge)

	□□□□ $\epsilon_{xC}$ %	□ $\epsilon_{xD}$ %	□□□□ $\epsilon_{yC}$ %	□□□□ $\epsilon_{yD}$ %
<b>Face en traction (V)</b>	$0,90 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,04$ $0,70 \pm 0,04$	$-0,34 \pm 0,04$	$-0,26 \pm 0,04$
<b>Face en compression (R)</b>	$-0,90 \pm 0,02$	$-1,01 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$

**Tableau A9.1 : Déformations résiduelles permanentes (longitudinales et transverses) mesurées sur chacune des deux faces d'une lame d'acier inoxydable 304 préalablement soumise à une flexion circulaire. Les déformations  $\epsilon_{xD}$  et  $\epsilon_{yD}$  sont obtenues par mesure optique directe des déplacements alors que  $\epsilon_{xC}$  et  $\epsilon_{yC}$  sont obtenues à partir d'une mesure de la courbure sous l'hypothèse que la fibre neutre est au milieu de la lame.**

Le Tableau A9.1 donne les déformations résiduelles permanentes de la lame après retrait de la charge, mesurées d'une part par la méthode de la courbure (sous l'hypothèse que la fibre neutre est au milieu de la lame) et d'autre part par une mesure directement des

déplacements. Après retrait de la charge, il est facile d'effectuer les mesures aussi bien sur la face qui a subi une compression (R) que sur celle qui a subi une traction (V).

Tout d'abord, on vérifie que les valeurs de déformation mesurées par l'intermédiaire des courbures de la face supérieure de la lame et de la face inférieure respectivement sont bien égales au signe près.

En revanche, les mesures directes de déformation  $\varepsilon_{xD}$  obtenues sur la face en traction ( $0,65 \pm 0,04$  % pour le côté droit de la face supérieure et  $0,70 \pm 0,04$  % pour le côté gauche de la même face) sont très nettement inférieures (en valeur absolue) à celles mesurées sur la face en compression (à peu près toutes identiques, sur le côté gauche comme sur le côté droit de la face), soit  $-1,01 \pm 0,04$ %.

### 3 - Discussion

La différence entre les valeurs de déformation obtenues par les deux méthodes (mesure directe des déplacements et à partir de la courbure) s'explique essentiellement par le fait que la fibre neutre ne se trouve pas au milieu de la lame. Au moins pour les déformations dans la direction de la flexion appliquée, on remarque en effet que l'écart, faible aux faibles déformations, croît régulièrement avec le sollicitation (Figure A9.1, le rapport  $\varepsilon_{xC}/\varepsilon_{xD}$  passe d'une valeur proche de 1 à une valeur proche de 1,4).

Cette explication est cohérente avec le fait (Tableau A9.1) que, en valeur absolue, la déformation mesurée à l'aide la courbure (0,9 %) est comprise entre la déformation mesurée directement sur la face en traction (0,65 ou 0,70 %) et la déformation mesurée directement sur la face en compression (1,01%).

Il paraît donc que l'écoulement plastique ne se produit pas de façon symétrique en traction et en compression (i.e. pour la même contrainte en valeur absolue), ce qui rompt la symétrie qui caractérise le cas du comportement élastique du matériau.

Considérons le cas (Tableau A9.1) de la lame après retrait de la charge (déformations résiduelles), et notons  $\varepsilon_{xSup}$  la déformation (positive) de la face supérieure et  $-\varepsilon_{xInf}$  la déformation (négative) de la face inférieure. Appelons  $\Delta$  la distance à laquelle la fibre neutre se trouve au-dessus du milieu de la lame. Des considérations géométriques simples conduisent à :

$$\varepsilon_{xSup}/(h/2-\Delta)=\varepsilon_{xInf}/(h/2+ \Delta) \quad \text{Équation A9.2}$$

où  $\varepsilon_{xSup}$  et  $\varepsilon_{xInf}$  sont les valeur absolues des déformations,

D'où :

$$\Delta = \frac{(h/2) (\epsilon_{xInf} - \epsilon_{xSup})}{\epsilon_{xInf} + \epsilon_{xSup}} \quad \text{Équation A9.3}$$

Pour le cas présent, h est égal à 0,78 mm et  $(\epsilon_{xInf} - \epsilon_{xSup}) / (\epsilon_{xInf} + \epsilon_{xSup})$  est de l'ordre de 0,2, la fibre neutre est donc située environ 0,075 mm au-dessus du milieu de la lame. Cet écart peut paraître relativement faible, mais il conduit néanmoins à une erreur assez importante concernant la valeur mesurée de la déformation (de l'ordre de  $2\Delta/h$  en valeur relative, soit 20 % dans le cas présent).

De façon similaire, relativement à la valeur  $\epsilon_C$  de la déformation appliquée obtenue sous l'hypothèse que la fibre neutre est au milieu de la lame, la valeur corrigée  $\epsilon_{cor}$  est approximativement (lorsque  $h/R \ll 1$ ) :

$$\epsilon_{cor} = (1 - 2 \Delta / R) \epsilon_C \quad \text{Équation A9.4}$$

où  $\Delta$  est une valeur algébrique positive si la fibre neutre est au-dessus du milieu de la lame, négative sinon.

On peut noter que la courbure de l'échantillon est donnée de façon générale (la fibre neutre étant ou non au milieu de l'échantillon) par :

$$h/R = \epsilon_{xInf} + \epsilon_{xSup} \quad \text{Équation A9.5}$$

où  $\epsilon_{xInf}$  et  $\epsilon_{xSup}$  sont des valeurs en valeur absolue, sachant que l'une des deux déformations est positive et l'autre négative.

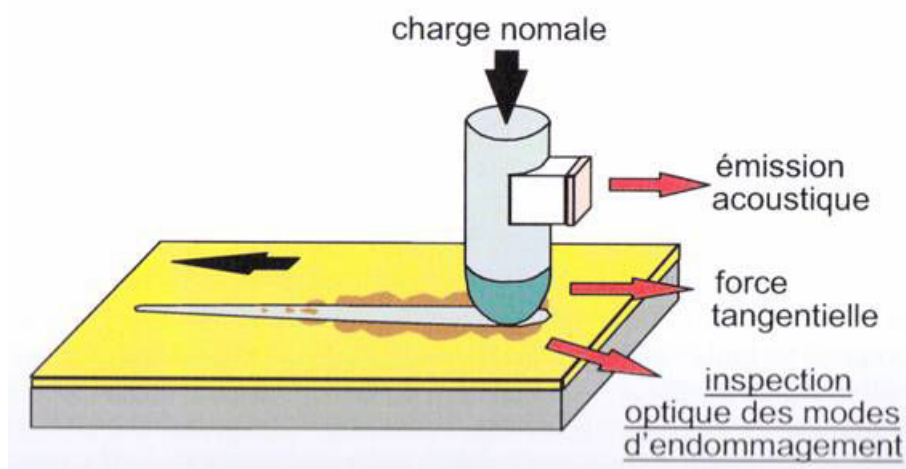
Cette étude permet ainsi d'améliorer la qualité de la mesure de la déformation appliquée selon Ox, mais aussi celle de la déformation transverse, sachant que la contrainte transverse joue un rôle important dans les phénomènes de décohésion du film déposé et donc dans l'évaluation de son adhérence.

## ANNEXE 10

### Test de rayure (« scratch test »)

#### Principe :

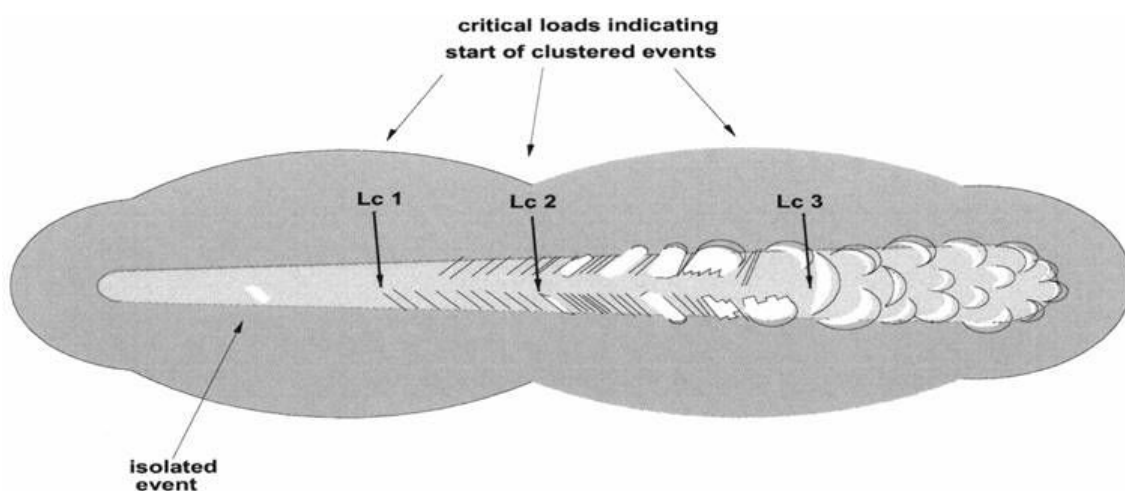
Le test de rayure utilisé pour ces essais correspond au test dit « conventionnel ». Le principe schématisé sur la Figure A10.1 repose sur le glissement relatif, à vitesse constante, d'un indenteur sur la surface de l'échantillon avec une charge normale appliquée linéairement croissante.



**Figure A10.1 : Schéma de principe du test de rayure.**

Le dispositif est équipé d'un capteur piézo-électrique pour la mesure de la force de frottement et d'un capteur d'émission acoustique dont le signal rend compte de l'énergie élastique libérée à cause de l'initiation et de la propagation d'un endommagement fragile dans la couche. Les enregistrements en temps réel du frottement et de l'émission acoustique constituent des indicateurs utiles des phénomènes d'endommagement, mais une validation doit obligatoirement être effectuée à partir de micrographies de la trace réalisées après l'exécution du test.

La Figure A10.2 représente de façon schématique les trois types d'endommagement couramment rencontrés ainsi que les charges critiques associées.



**Figure A10.2 : Représentation schématique des modes d'endommagements et des charges critiques associées.**

La charge critique Lc1 correspond à la force normale d'indentation entraînant l'apparition de premières fissures transversales du revêtement.

La charge Lc2 correspond à l'apparition des premiers écaillages localisés en bordure de trace. Ces derniers sont liés à l'apparition de phénomènes de fissuration à travers l'épaisseur du revêtement lorsque la charge normale appliquée augmente.

Enfin, à la charge critique Lc3, l'écaillage devient adhésif et traverse la trace de part en part. Les discontinuités topographiques qui se produisent à Lc3 donnent lieu à de fortes oscillations en frottement.

Les enregistrements de la force de frottement et de l'émission acoustique sont complémentaires en tant qu'outils diagnostics de l'endommagement. En effet, alors que la force de frottement est insensible à la première fissuration, sa variation brusque permet une analyse fiable des discontinuités topographiques majeures comme lors de la perforation du revêtement à Lc3.

Il convient de noter ici que les mécanismes d'endommagement ne sont pas identiques d'un revêtement à l'autre. En effet, le mode de rupture d'une couche mince dépend d'une part des contraintes équivalentes à rupture en traction et en compression, mais aussi des contraintes résiduelles des couches minces ainsi que du coefficient de frottement entre le diamant et le dépôt.

La comparaison des résultats des essais de rayure n'est pas triviale. Tout d'abord, les résultats peuvent varier avec le rayon, l'état de surface et l'usure du diamant. Ensuite, la vitesse de déplacement du diamant, le taux de chargement ainsi que l'amplitude totale de la rampe de force appliquée ont une influence significative sur les résultats.

La bibliographie indique par exemple que la charge critique mesurée diminue lorsque la vitesse de glissement est plus lente et lorsque le taux de chargement est plus élevé [Ran01]. Ensuite, au cours de ces essais, la rupture du dépôt est obtenue en imposant au substrat des déformations plastiques sévères. Par conséquent, les valeurs obtenues pour l'adhérence dépendent des propriétés mécaniques du substrat et en particulier de sa dureté. Un substrat mou va imposer des déformations importantes que le dépôt ne pourra pas supporter sans rompre.

Ainsi, en raison de leur facilité de mise en œuvre, les essais de rayure à charge croissante sont couramment utilisés pour caractériser l'adhérence des dépôts. Toutefois, la complexité des sollicitations mises en œuvre donne à ce type d'essai un caractère essentiellement comparatif. La confrontation des résultats obtenus sur différents appareils de scratch test reste également très délicate.

**[Ran01]** N.X. RANDALL, G. FAVARO, C.H. FRUNKEL, The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method, Surface and Coatings Technology 137, (2001), 146-151.

#### **Appareillage et paramètres utilisés :**

L'équipement utilisé dans cette étude est un Revetest de la marque CSEM, muni d'une pointe en diamant Rockwell C de 0,2 mm de rayon de courbure.

Les paramètres suivis pour ces essais sont standards, à savoir :

- une charge normale croissante de 0 à 100 N
- une vitesse de charge : 100 N/min
- une vitesse de glissement sous l'indenteur : 10 mm/min.

Chaque échantillon a subi systématiquement deux rayures et les valeurs de charges critiques données correspondent à la moyenne des valeurs obtenues lors des deux tests.

Un nettoyage de la pointe à l'alcool est réalisé entre chaque essai.

## ANNEXE 11

### Paramètres de gravure utilisés lors des procédés de texturation de surface

#### Approche lithographie grille :

Les paramètres plasma utilisés lors des étapes d'ouverture de la résine et de gravure du dépôt a-C:H sont reportés dans le Tableau A11.1.

Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Puissance (W)	Pression (Pa)	Tension de polarisation (V)
80	10	3	320

Tableau A11.1 : Paramètres plasma utilisés lors des étapes d'ouverture de la résine et de la gravure du dépôt a-C:H.

Différents essais ont été réalisés et ont permis d'étalonner la vitesse de gravure de la couche a-C:H dans ces conditions. La courbe d'étalonnage est présentée sur la Figure A11.1 et donne une vitesse de gravure de la couche a-C:H de l'ordre de 0,7 nm.s<sup>-1</sup>.

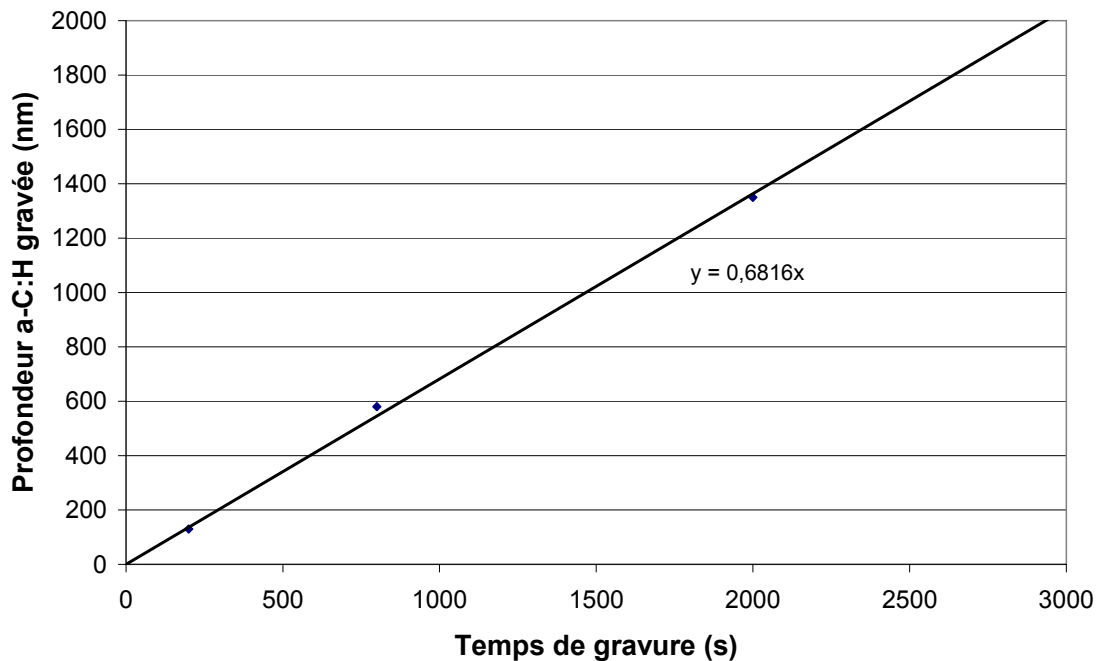


Figure A11.1 : Courbe d'étalonnage de la vitesse de gravure du dépôt a-C:H par plasma d'oxygène.



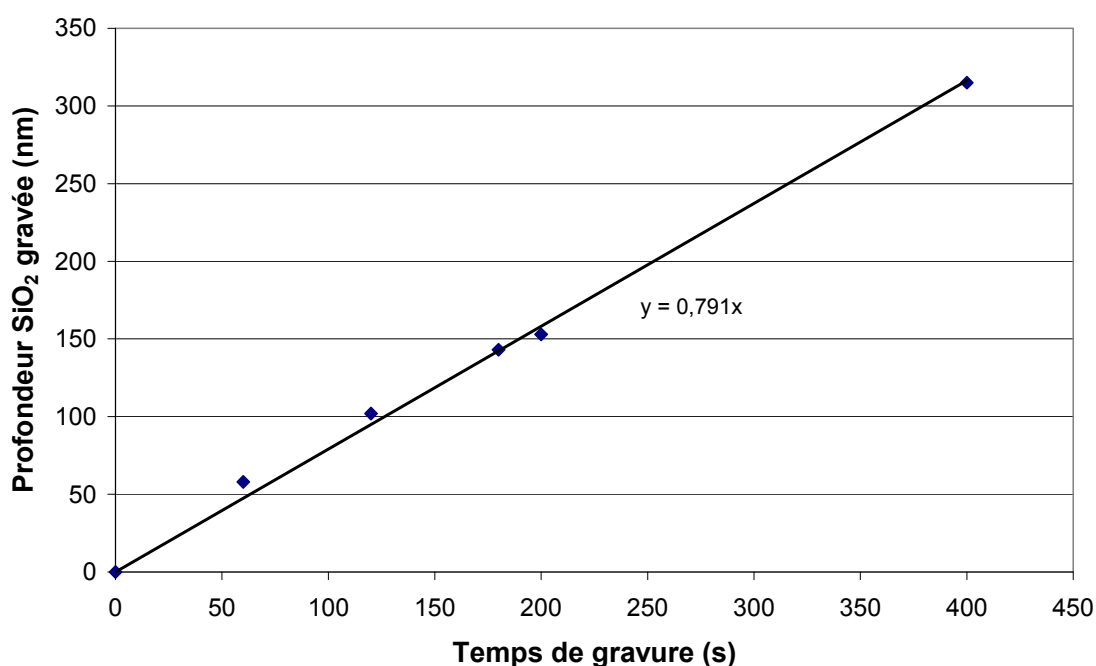
**Approche lithographie laser :**

Les paramètres plasma utilisés lors des étapes d'ouverture du masque de silice sont reportés dans le Tableau A11.2.

Débit SF <sub>6</sub> (sccm)	Débit CHF <sub>3</sub> (sccm)	Puissance (W)	Pression (Pa)	Tension de polarisation (V)
2	20	20	7	300

**Tableau A11.2 : Paramètres plasma utilisés lors des étapes d'ouverture du masque de silice.**

La courbe d'étalonnage présentée sur la Figure A11.2 a permis d'estimer une vitesse de gravure de la couche de silice de l'ordre de 0,8 nm.s<sup>-1</sup> dans ces conditions.



**Figure A11.2 : Courbe d'étalonnage de la vitesse de gravure de la couche SiO<sub>2</sub> par plasma fluoré (SF<sub>6</sub> + CHF<sub>3</sub>).**

Les paramètres plasma utilisés lors de l'étape de gravure de la couche a-C:H sont identiques à ceux présentés dans le Tableau A11.2 précédent, avec une vitesse de gravure de cette couche d'environ 0,7 nm.s<sup>-1</sup>. Ce plasma d'oxygène est sélectif mais l'effet de pulvérisation du masque de silice pendant cette étape a également été apprécié. Des essais avec des temps de gravure élevés ont permis d'estimer une vitesse de gravure de la silice dans ces conditions de l'ordre de 0,013 nm.s<sup>-1</sup>.



## Publications

**[1]** C. Chouquet, C. Ducros, A. Billard, S. Barrat, G. Gerbaud, M. Bardet, F. Sanchette, Elaboration et caractérisations mécaniques de dépôts « Diamond-Like Carbon » réalisés par PECVD BF, actes de congrès, Matériaux 2006, Dijon (2006).

**[2]** C. Chouquet, C. Ducros, S. Barrat, A. Billard, F. Sanchette, Structure and mechanical properties of Si-C:H/a-C:H multilayered coatings grown by LF-PECVD, Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Conference on Surface Modification Technologies, Paris (2007).

**[3]** C. Chouquet, C. Ducros, S. Barrat, A. Billard, F. Sanchette, Mechanical properties of a-C:H/Si-containing a-C:H multilayered coatings grown by LF-PECVD, Surface and Coatings Technology, In Press, (2008).

**[4]** C.A. Griffiths, S.S. Dimov, E.B. Brousseau, C. Chouquet, J. Gavillet, Micro-Injection moulding: surface treatment effects on part demoulding, Fourth International Conference on Multi-Material Micro Manufacture, 4M2008, Cardiff, UK, September 09-11, 2008, accepted for publication.

## RÉSUMÉ

Ce travail de thèse concerne l'étude de différents revêtements type « Diamond-Like Carbon » élaborés par un procédé CVD assisté par un plasma basse fréquence (40 kHz). Deux revêtements de référence sont d'abord étudiés : des couches de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et des couches de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H). L'évolution de leurs propriétés mécaniques (dureté, module d'Young) et tribologiques (frottement, usure) est décrite en fonction des paramètres du procédé et corrélée à leur microstructure. Les résultats obtenus pour ces deux couches de référence sont ensuite exploités pour proposer deux systèmes complémentaires : des revêtements a-C:H dopées et des systèmes multicouche a-C:H/a-SiC:H. Ces deux solutions présentent des contraintes résiduelles réduites par rapport à un revêtement a-C:H monocouche ce qui permet d'envisager une augmentation importante des épaisseurs de dépôt tout en conservant des propriétés mécaniques et tribologiques intéressantes. Enfin, en vue d'une application industrielle de ces revêtements sur des pièces de moteur par exemple, l'optimisation de leur adhérence par insertion de sous-couches adaptées ainsi que de leurs performances tribologiques en conditions lubrifiées par l'intermédiaire de texturation de surface est alors envisagée.

## ABSTRACT

Hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) and hydrogenated silicon carbide films (a-SiC:H) are deposited by low frequency (40 kHz) plasma enhanced chemical vapour deposition (LF PECVD). Structural, mechanical and tribological properties of those single layers have been first studied in relation with process parameters. Then those results have been used to study two other systems. The first one corresponds to silicon doped a-C:H thin films and the second one to multilayered coatings consisting in a stack of a-C:H and a-SiC:H layers. Those coatings offer potential advantages such as lower residual stress level comparing to that of a-C:H stress level which gives the opportunity to deposit thicker films, and also attractive mechanical and tribological properties. Moreover, in case of applications like car engine parts for example, adhesion and tribological properties under lubrication have to be improved. Solutions as incorporating underlayer or texturing surface are thus also investigated in this study.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :  
**Monsieur Christophe DONNET, Professeur, Université Jean Monnet, Saint-Etienne**  
**Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur, FEMTO-ST, Besançon**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame CHOUQUET Caroline**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Elaboration et caractérisation de revêtements type "Diamond-Like Carbon" déposés  
par un procédé chimique en phase vapeur assisté par un plasma basse fréquence"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et Ingénierie des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 18 novembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX