

# ETUDE EXPERIMENTALE A L'AIDE DE COUCHES MINCES DE L'INFLUENCE DE L'OXYDATION SUR L'ADHESION ENTRE UN INSERT ET UNE COULEE EN ALUMINIUM

THESE N° 1107 (1992)

PRESENTÉE AU DEPARTEMENT DES MATERIAUX

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES TECHNIQUES

PAR

**NORBERT FREY**

Physicien diplômé de l'Université de Lausanne  
originaire de Niedererlinsbach (SO)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. D. Landolt, rapporteur  
Prof. B. Ilshner, corapporteur  
Dr M. Textor, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1993



## VERSION ABREGEE

Certaines pièces pour moteurs de voitures, obtenues par coulée, sont soumises localement à des contraintes particulièrement élevées. On peut renforcer ces zones à l'aide d'inserts, fabriqués avec des matériaux de plus haute résistance. Normalement, l'insertion se fait mécaniquement, ultérieurement à la coulée. Il serait préférable de placer ces inserts dans le moule, et d'obtenir lors de la coulée une bonne adhésion.

L'aluminium forme spontanément à la surface une couche d'oxyde dense, inerte et isolante. Celle-ci tend à empêcher l'insert et la coulée d'interdiffuser, rendant ainsi difficile l'obtention d'une bonne adhésion. La résolution pratique de ce problème a rendu nécessaire l'étude en parallèle de plusieurs aspects. Il s'avère que le dépôt, sur la surface de l'insert, d'un système multicouches permet d'améliorer l'adhésion. A cette fin, on utilise une couche d'argent en combinaison avec une couche de zinc et une deuxième couche d'argent.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'oxydation de l'insert et de la couche de zinc sur l'adhésion. Le système multicouches a été modélisé à l'aide de plusieurs systèmes monocouches, obtenus par pulvérisation cathodique. Les substrats sont oxydés préalablement par anodisation ou par oxydation thermique.

L'adhésion des dépôts est caractérisée à l'aide du test par rayage. Dans ce test, on déplace linéairement un indentateur à la surface de l'échantillon tout en augmentant la force normale. On mesure la force normale et la force tangentielle. Sous certaines conditions, l'adhésion peut être associée à la force normale correspondant au moment où apparaît une défaillance bien définie dans la raie. On montre que certaines transitions des forces mesurées peuvent être corrélées avec ces défaillances. Cette corrélation permet d'augmenter la résolution du test et de simplifier l'interprétation des mesures.

Les résultats obtenus montrent que, tant pour le zinc que pour l'aluminium, l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde engendre une diminution de l'adhésion du dépôt. La diminution relative de l'adhésion en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est la même pour tous les systèmes étudiés. L'oxydation thermique du zinc est toutefois beaucoup plus importante que celle de l'aluminium. Lors de la coulée, il faut donc protéger ce métal par une couche d'argent.

## **ABSTRACT**

Motor parts produced by casting are subjected to particularly high local stresses and must be reinforced by high-strength inserts. The insertion is normally made mechanically after casting, but, if good adhesion could be obtained, it would be preferable to place the inserts into the cast prior to production.

The inert, insulating oxide layer which forms spontaneously on aluminium surfaces tends to prevent the insert and cast metals from interdiffusing, thereby rendering adhesion difficult. To solve the adhesion problem several different aspects of the casting process must be investigated. One important aspect concerns surface treatment, where it has been shown that deposition, onto the surface of the insert prior to casting, of a silver-zinc-silver multi-layer structure improves adhesion.

The objective of the present work is to study the role that aluminium and zinc oxidation plays in adhesion between the insert and the casted part. The multi-layer structure is investigated by studying independently several single-layer systems, obtained by magnetron sputtering. The substrates are oxidized prior to deposition by anodic polarization or thermal treatment.

The adhesion of the deposits is characterized by scratch tests, consisting of linear displacement with increasing normal load of an indenter along the surface of the samples. Normal and tangential forces are measured. Under certain conditions, adhesion can be associated with the applied normal force corresponding to the appearance of defects in the scratch. It can be shown that certain measured force transitions can be correlated with these defects and used to improve resolution and simplify interpretation of the measurements.

The results obtained show that for zinc as well as for aluminium an increase in oxide-layer thickness results in a decrease in deposit adhesion. The relative decrease in adhesion as a function of the thickness of the oxide layer is the same for all of the systems studied. Nevertheless, thermal oxidation of the zinc is much faster than that of aluminium, and the zinc layers must be further coated with silver prior to casting.

## REMERCIEMENTS:

Cette thèse de doctorat a été effectuée dans le laboratoire de Métallurgie Chimique, dirigé par le Professeur Dieter Landolt. Je voudrais ici le remercier de m'avoir accueilli dans son groupe et d'avoir pu bénéficier de sa grande disponibilité et de ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier:

- Les sociétés Alusuisse-Lonza Services A.G., avec en particulier Messieurs les Docteurs Jaquet, Fuchs et Textor ainsi que Flühmann A.G, avec en particulier Monsieur le Docteur Puipe, qui ont participé au projet, tant au niveau scientifique que financier.
- La Commission pour l'Encouragement à la Recherche Scientifique, qui a assuré le financement du projet.
- Messieurs les Professeurs Kausch et Ilschner et Monsieur Le Docteur Textor, qui ont accepté d'être respectivement président et membres du jury.
- Mes collègues du Laboratoire de Métallurgie Chimique, qui ont toujours su être à la fois des partenaires extrêmement sérieux et compétents, ainsi que d'excellents camarades. Je tiens en particulier à remercier Pierre Mettraux, avec qui j'a eu la chance de pouvoir mener à bien ce projet pendant ces trois années.
- J'aimerais également remercier les autres personnes de l'Ecole qui ont contribué à ce travail. Je tiens à citer en particulier le personnel de l'atelier, ainsi que Messieurs Zambelli et Lopez (tribomètre), Senior (microscopie à balayage), Sreenivas (profilomètre) et Karimi (microdureté).



# TABLE DES MATIERES

VERSION ABREGEE

ABSTRACT

REMERCIEMENTS

## TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1 Description des buts du projet	1
1.2 Système multicouches	2
1.3 Objectif de la thèse	3
<b>2. PARTIE THÉORIQUE</b>	<b>5</b>
2.1 Adhésion de couches minces	5
2.2 Pulvérisation cathodique	6
2.2.1 Description générale	6
2.2.2 Description d'un plasma	7
2.2.3 Système de pulvérisation cathodique	10
2.2.4 Cathodes magnétron	12
2.2.5 Pulvérisation en radiofréquence	12
2.2.6 Effluvage	12
2.2.7 Influence des paramètres de déposition sur la croissance des couches	13
2.2.8 Couches d'argent, d'aluminium et de zinc déposées par pulvérisation cathodique	16
2.3 Test par rayage	17
2.3.1 Introduction	17

2.3.2	Applications	19
2.3.3	Détermination de la force normale critique	21
2.3.4	Facteurs influençant la force normale critique	23
2.3.5	Modèles théoriques	24
2.3.6	Détermination de la dureté des films minces	26
<b>3.</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>31</b>
3.1	Pulvérisation cathodique	31
3.1.1	Description de l'appareil utilisé	31
3.1.2	Mode opératoire	33
3.2	Test par rayage	36
3.2.1	Description du scléromètre	36
3.2.2	Principe de la mesure	37
3.2.3	Traitement des données	38
3.2.4	Interprétation des résultats	38
3.3	Microduromètre	41
3.4	Profilomètre	41
3.5	Spectroscopie Auger	42
<b>4.</b>	<b>RESULTATS</b>	<b>45</b>
4.1	Préparation de la surface des substrats	45
4.1.1	Anodisation de l'aluminium	45
4.1.2	Anodisation du zinc	51
4.1.3	Influence de l'anodisation et des oxydations thermiques sur la rugosité du substrat	53
4.1.4	Influence de l'anodisation et des oxydations thermiques sur la dureté du substrat	58

4.2 Mise au point des conditions de déposition des couches	60
4.3 Influence de l'oxydation du substrat et des traitements thermiques sur la mesure de dureté des échantillons	68
4.4 Test par rayage	72
4.4.1 Rayages de substrats sans dépôts	73
4.4.2 Rayages de substrats avec dépôts	76
<b>5. DISCUSSION</b>	<b>103</b>
5.1 Applicabilité des essais de rayage aux systèmes ductiles	103
5.1.1 Transition 1	103
5.1.2 Transition 2	104
5.1.3 Force normale critique	104
5.1.4 Influence de la rugosité du substrat	105
5.1.4 Influence de la dureté	104
5.1.6 Interdiffusion	105
5.2 Influence de l'épaisseur du film d'oxyde du substrat sur l'adhésion	106
5.3 Influence des traitements thermiques sur l'adhésion des films	113
5.4 Enseignements à tirer en vue du procédé de coulée	115
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>117</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>119</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	



# 1. INTRODUCTION

## 1.1 DESCRIPTION DES BUTS DU PROJET

Des pièces de moteurs de voitures à base d'aluminium sont fabriquées par coulée. Les pièces ainsi obtenues résistent à la plupart des contraintes auxquelles elles sont soumises lors de leur utilisation.

Toutefois, il peut apparaître localement des contraintes trop importantes pour ces alliages. On peut citer comme exemple la chambre de compression dans un moteur turbo ou la partie extérieure du piston. Ces régions sont soumises à des sollicitations particulièrement élevées.

Des alliages de qualités supérieures peuvent être obtenus par d'autres méthodes, comme la technique de métallurgie de poudre ou la technologie des composites métalliques. Ces techniques sont beaucoup plus onéreuses que la coulée. De ce fait, plutôt que de remplacer les alliages coulés, on préfère renforcer localement les pièces coulées avec des inserts fabriqués par ces méthodes.

Présentement, l'insertion de pièces en métal composite se fait ultérieurement à la coulée. Cette opération mécanique nécessite l'usinage de l'insert et de la pièce coulée, rendant ainsi ce processus onéreux.

Il serait plus avantageux de pouvoir placer l'insert dans le moule à l'endroit voulu, puis de procéder à la coulée. La Figure 1.1 montre le principe d'un tel procédé.

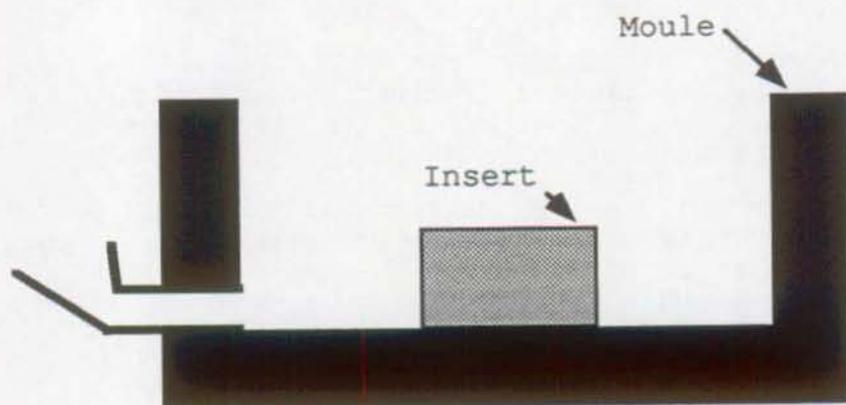


Fig. 1.1: Schéma représentant la situation avant la coulée. L'insert est placé dans le moule à l'endroit qui doit être renforcé.

Lors de la coulée, le métal liquide est introduit à travers un ou plusieurs orifices. Le fond du moule se remplit et le niveau du métal commence à monter, jusqu'à atteindre et dépasser le niveau de l'insert. (Fig. 1.2)

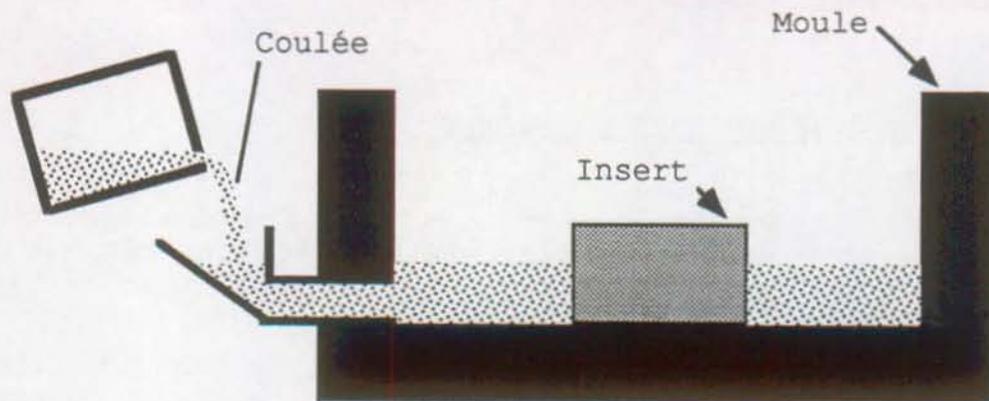


Fig. 1.2: Schéma représentant la situation pendant la coulée. Le métal fondu est versé dans le moule.

Le flux du métal liquide dépend des conditions expérimentales, mais est généralement complexe. Des mesures effectuées à différents endroits dans l'insert montrent que les températures sont en général inhomogènes et varient fortement au cours du temps.

Pour que l'insert soit fonctionnel, il faut obtenir une bonne adhésion entre celui-ci et la coulée. L'aluminium forme spontanément à la surface une couche d'oxyde de quelques dizaines d'Angström, qui est dense, inerte et isolante. Cette couche tend à s'opposer à l'interdiffusion entre la coulée et l'insert, rendant ainsi plus difficile l'obtention d'une bonne adhésion.

Les chercheurs impliqués dans ce projet ont pu résoudre ce problème pour des essais de coulée en laboratoire. Pour ce faire, il a fallu étudier en parallèle plusieurs points:

- La géométrie du système de coulée.
- Les processus thermiques. Pour faciliter l'interdiffusion, il est possible de préchauffer l'insert. Toutefois, un échauffement trop important peut provoquer une déformation de l'insert lorsqu'il est soumis au flux de coulée.
- Le prétraitement de la surface de l'insert. L'adhésion de l'insert peut être améliorée en déposant à la surface un ou plusieurs dépôts métalliques.

## 1.2 SYSTÈME MULTICOUCHES

Des essais de coulée ont été effectués avec un nombre important de prétraitements. Le système multicouches décrit à la figure 1.3 est celui qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats:

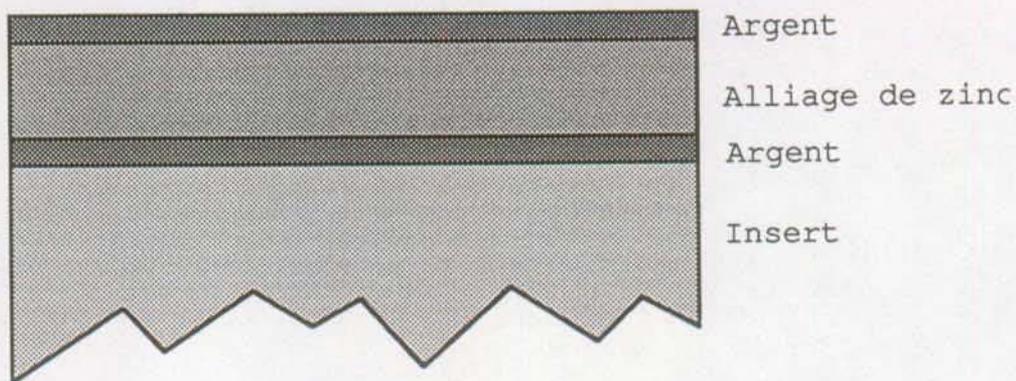


Fig. 1.3: Système multicouches recouvrant l'insert.

L'insert est d'abord recouvert d'une couche d'argent, d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ , qui est appliquée après que la couche d'oxyde de l'insert a été éliminée. Cette couche a pour but d'éviter la réoxydation de l'insert.

La couche à base de zinc, d'une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$ , a un bas point de fusion. On espère ainsi obtenir une bonne interdiffusion avec l'insert et la coulée. L'épaisseur de la couche est suffisante pour avoir en son centre une zone où il n'y a pas d'interdiffusion lors de la coulée.

La couche d'argent supérieure, d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ , sert à éviter une oxydation trop importante du zinc lors de l'échauffement préalable du moule.

Ce système multicouches a fait ses preuves lors des essais de coulée. Toutefois, l'influence de certains paramètres dans ce système sur l'adhésion finale de l'insert est mal connue:

- L'épaisseur de la couche d'oxyde de l'insert.
- L'épaisseur de la couche d'oxyde du zinc.
- L'échauffement du moule avant la coulée.

Une connaissance de l'influence respective de ces paramètres est nécessaire pour optimiser la procédure.

### 1.3 OBJECTIF DE LA THESE

L'objectif de la thèse est de modéliser expérimentalement le rôle de l'oxydation du substrat et du zingage sur l'adhésion de l'insert. A cause de la complexité du processus de coulée, des modèles expérimentaux basés sur des systèmes de coulée ne permettent pas l'étude individuelle de ces paramètres. Pour cette raison, une approche différente a été choisie:

On décompose le système multicouches en plusieurs systèmes monocouches. Des systèmes couches / substrats sont produits par

pulvérisation cathodique, ce qui permet de bien contrôler les paramètres critiques.

On étudie les différents couples qui peuvent se présenter lors de la coulée:

Argent sur Aluminium

Argent sur Zinc

Zinc sur Aluminium

Aluminium sur Zinc

Un appareil de pulvérisation cathodique commercial est utilisé pour la fabrication des couches. C'est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent dans un gaz maintenu à pression réduite.

L'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat peut être variée avant la déposition par anodisation ou par oxydation thermique. On peut ainsi étudier l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur l'adhésion du film.

Les échantillons avec dépôts peuvent être traités thermiquement après déposition. On peut ainsi simuler l'influence de l'échauffement du moule avant la coulée sur l'adhésion.

L'adhésion des dépôts est caractérisée à l'aide du test par rayage. Un indentateur en diamant est déplacé linéairement à la surface de l'échantillon. En même temps, on lui applique une force normale qui augmente de façon continue ou par palier. On associe la force normale qui est appliquée, lorsque certaines défaillances apparaissent dans la raie, avec l'adhésion du dépôt.

## **2. PARTIE THEORIQUE**

### **2.1 ADHESION DE COUCHES MINCES**

Les approches théoriques faites jusqu'à ce jour pour décrire l'adhésion entre métaux considèrent uniquement des interfaces idéales, où entrent en contacts deux monocristaux parfaits, sans impuretés et défauts. Dans la pratique, de nombreux autres paramètres entrent en ligne de compte, comme les déformations plastiques et élastiques, les impuretés aux surfaces, les ségrégations et l'état de surface. Les articles de revue de Buckley [1], Ferrante [2] et Banerjea [3] décrivent l'état actuel des connaissances et suggèrent des développements futurs.

Dans le cas de films obtenus par pulvérisation cathodique, les facteurs qui influencent l'adhésion du film sur le substrat sont (1) la mobilité de surface des atomes déposés, (2) les énergies de surface entre les atomes déposés et le substrat, (3) la densité de nucléation à la surface, (4) le mode de croissance des films, (5) l'épaisseur et la composition de l'interface ainsi que (6) les propriétés du dépôt.

L'épaisseur et la composition de l'interface formée durant la déposition dépend de la morphologie et de la composition chimique de la surface du substrat, des taux de diffusion ainsi que de la nucléation du matériel déposé.

Mattox [4] indique quatre types d'interfaces qui peuvent être obtenus:

- Une interface mécanique caractérisée par un ancrage mécanique du dépôt avec une surface rugueuse. L'adhésion dépend des propriétés mécaniques des matériaux.

- Une interface nette dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la distance interatomique. Ce type d'interface se forme en l'absence de diffusion et de réactions chimiques entre les atomes du substrat et du dépôt.

- Une interface à composition homogène formé d'un composé d'une épaisseur de plusieurs couches atomiques. Ce composé est souvent fragile et soumis à des contraintes internes à cause des changements de volume lors de la formation des phases. L'adhésion peut être très bonne si l'épaisseur de l'interface est faible, mais diminue pour des épaisseurs plus importantes.

- Une interface à composition inhomogène, qui se caractérise par un gradient de concentration, sans qu'il y ait formation de composés. On obtient ce type d'interface si les composés du substrat et du dépôt sont mutuellement solubles. Une telle interdiffusion peut également être obtenue artificiellement, par exemple en bombardant la surface avec des ions. Ce type d'interface se caractérise généralement par une bonne adhésion.

La perte d'adhésion lors d'un test mécanique a lieu à l'interface ou proche de celle-ci. Le mode de fracture (fragile ou ductile) dépend des propriétés des matériaux et de la présence de défauts qui peuvent engendrer des concentrations de

contraintes mécaniques. La fracture est également influencée par la présence de contraintes internes.

L'adhésion est déterminée par la nature des contraintes à l'interface et l'énergie nécessaire à la propagation des fissures, entre autres. Toutefois, on ne comprend pas bien l'influence de la plupart des facteurs importants en pratique: la morphologie, la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau à l'interface, la nature des contraintes qui y apparaissent, les défauts qui engendrent les ruptures.

## **2.2 PULVERISATION CATHODIQUE**

La description de la pulvérisation cathodique donnée dans ce chapitre n'a pas la prétention d'être exhaustive, mais de permettre une compréhension des principes de base de cette technique. Le lecteur intéressé trouvera une introduction plus détaillée dans le livre de Chapman [5] et les articles de revue de Thornton [6] et Reichelt [7].

On trouve dans la pratique un nombre important de variantes et de types différents d'appareils de pulvérisation cathodique. On se contente de décrire ici le type d'appareil utilisé dans cette étude.

### **2.2.1 Description générale**

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Il permet de déposer une vaste gamme de matériaux, simples ou composés, conducteurs, isolants ou diélectriques. La matière à déposer est éjectée de la surface d'un solide ou d'un liquide sous l'action d'un bombardement de particules énergétiques.

Une pièce du matériau à déposer, que l'on nomme cible, est placée dans une chambre à vide. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres (5-10).

Le vide est effectué dans la chambre. On introduit alors le gaz de travail, qui est le plus souvent de l'argon, jusqu'à atteindre une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  mbar. Une source de tension permet d'amener la cible à un potentiel négatif. Le champ électrique ainsi créé provoque l'ionisation partielle du gaz résiduel. Cette ionisation, que l'on nomme plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les électrodes.

Les atomes ionisés du gaz sont attirés par la cible et entrent en collision avec celle-ci. Comme conséquence, des électrons et des atomes de la cible sont éjectés. Les électrons sont importants pour le maintien du plasma. Le substrat intercepte le

flux d'atomes et se recouvre ainsi progressivement d'une couche de matière venant de la cible.

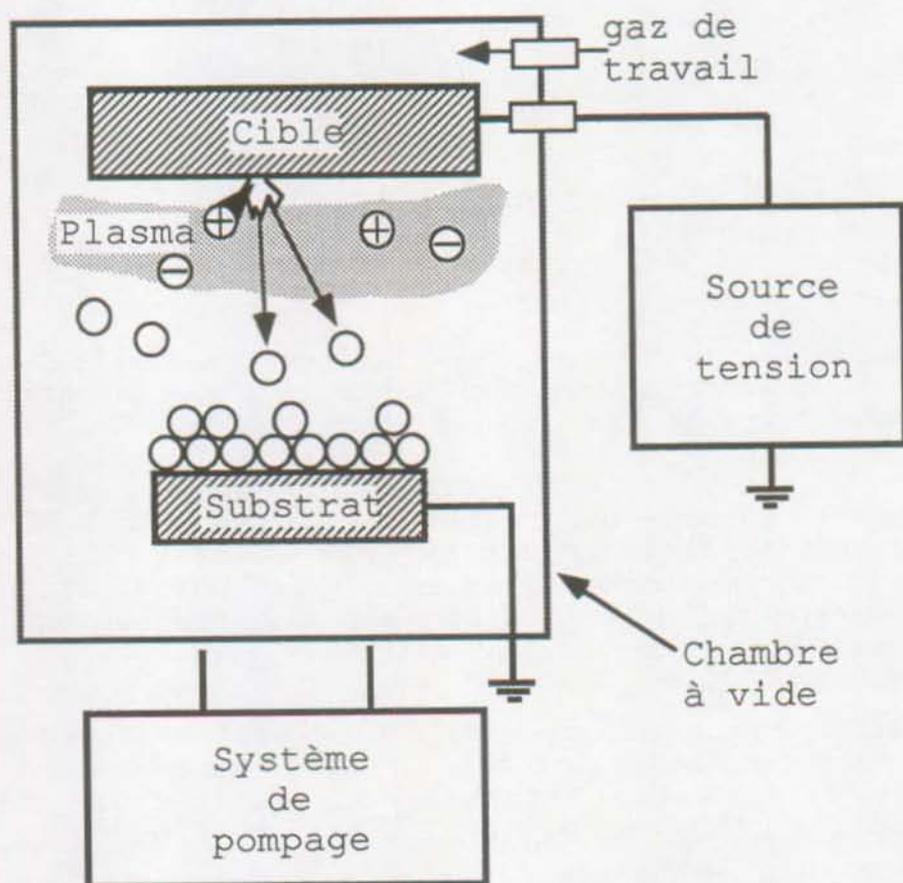


Fig. 2.1: Représentation schématique d'un équipement de pulvérisation cathodique.

### 2.2.2 Description d'un plasma

Un plasma est un gaz conducteur partiellement ionisé constitué d'un nombre égal de charges positives et négatives ainsi que d'atomes non ionisés. Le taux d'ionisation typique des plasmas utilisés pour la pulvérisation cathodique est de  $10^{-4}$ . On indique dans la figure 2.2 les paramètres typiques des différentes particules dans un plasma d'argon [5]:

Neutres:	$m = 6.6 * 10^{-23} \text{ g}$
	$T = 293 \text{ K} \equiv 1/40 \text{ eV}$
	$\bar{c} = 4.0 * 10^4 \text{ cm/sec}$
Ions:	$m = 6.6 * 10^{-23} \text{ g}$
	$T = 500 \text{ K} \equiv 0.04 \text{ eV}$
	$\bar{c}_i = 5.2 * 10^4 \text{ cm/sec}$
Electrons:	$m = 9.1 * 10^{-28} \text{ g}$
	$T = 23200 \text{ K} \equiv 2 \text{ eV}$
	$\bar{c}_e = 9.5 * 10^7 \text{ cm/sec}$

Fig. 2.2: Paramètres typiques des différentes particules dans un plasma. "m" représente la masse en grammes, "T" la température en °K et l'équivalent énergétique en eV,  $\bar{c}$  la vitesse moyenne.

Le plasma est globalement neutre et équipotentiel. On va voir toutefois que localement ce n'est pas le cas. En fait, il se comporte de sorte à neutraliser toutes les perturbations en son sein. Un plasma est un milieu complexe dans lequel ont lieu des excitations, des relaxations, des ionisations et des recombinaisons.

Par la suite, on suppose que les seules espèces chargées qui se trouvent dans le plasma sont des électrons et des atomes ionisés une seule fois. Cette hypothèse simplificatrice permet de comprendre les processus principaux qui ont lieu.

Si un solide est placé dans le plasma, un courant électronique et ionique va le traverser. Ces courants sont proportionnels aux densités et aux vitesses moyennes respectives des espèces. La densité est la même dans les deux cas. Toutefois, comme la masse des électrons est très inférieure à celle des ions, la vitesse moyenne des électrons est très supérieure à celles des ions. En prenant les données de la figure 2.2, on trouve les valeurs suivantes:

$$j_e \approx 38 \text{ mA /cm}^2$$

$$j_i \approx 21 \text{ } \mu\text{A /cm}^2$$

Ainsi le solide va se charger négativement. De cette façon, les électrons les moins énergétiques ne pourront plus atteindre le solide. On obtient un état stationnaire dans lequel le solide a un potentiel  $V_f$  inférieur à celui du plasma: ce comportement est connu sous le nom d'autopolarisation.

Comme le solide est chargé négativement, la majorité des particules chargées qui l'entourent sont des ions: On parle d'écrantage. Le plasma écran de la même façon toute autre perturbation.

On suppose que le potentiel en  $x = 0$  vaut  $\Delta V_0$ , cette valeur étant inférieure au potentiel du plasma,  $V_p$ . A cause de l'écrantage, la perturbation n'influe que très localement le potentiel. (Fig. 2.3)

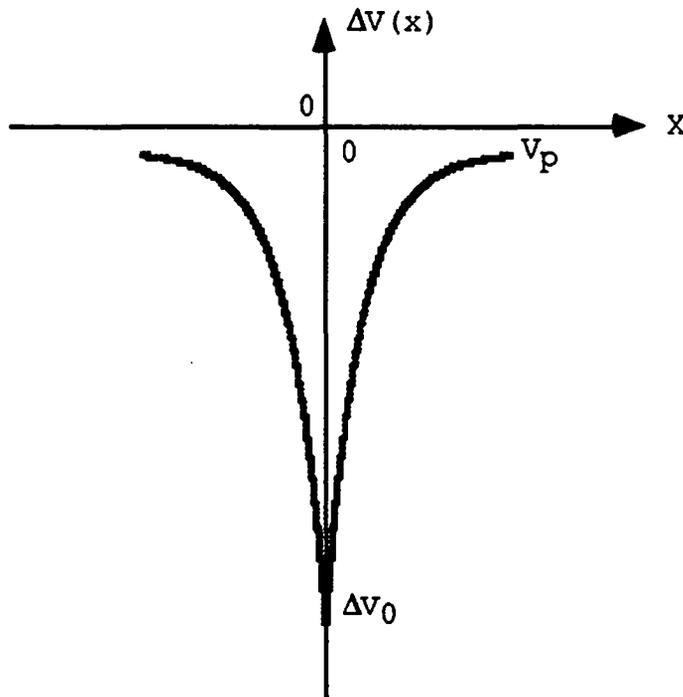


Fig. 2.3: Variation du potentiel autour d'une perturbation.  $V_p$ : potentiel du plasma.  $\Delta V_0$ : perturbation,  $n$  la distance et  $e$  la charge élémentaire.

Il est possible de modifier le potentiel du solide en le reliant à une source de tension extérieure. Le courant varie alors en fonction du potentiel. (Fig. 2.4)

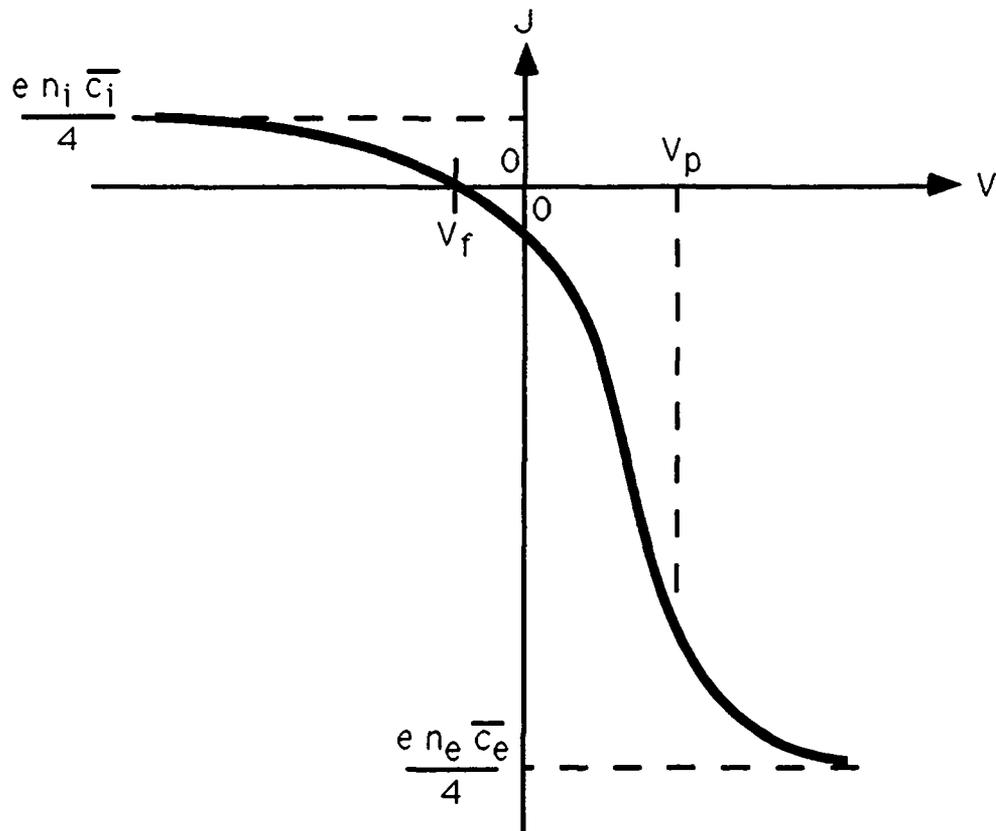


Fig. 2.4: Evolution du courant en fonction de la tension appliquée à un solide immergé dans un plasma. Le zéro du potentiel est la masse.  $V_f$  est le potentiel autopolarisé du solide,  $V_p$  le potentiel du plasma.

En diminuant le potentiel du solide à partir de  $V_f$ , on atteint un état limite dans lequel aucun électron ne peut atteindre le solide et où seul le courant ionique traverse le solide. En augmentant le potentiel à partir de  $V_f$  on obtient finalement la situation inverse dans laquelle seul le courant électronique traverse le solide. La figure 2.4 montre que le courant électronique est beaucoup plus important que le courant ionique.

### **2.2.3 Système de pulvérisation cathodique**

Dans un équipement de pulvérisation cathodique la cathode joue à la fois le rôle du solide décrit ci-dessus et de source de champ électrique. Les potentiels obtenus sont schématisés dans la figure 2.5.

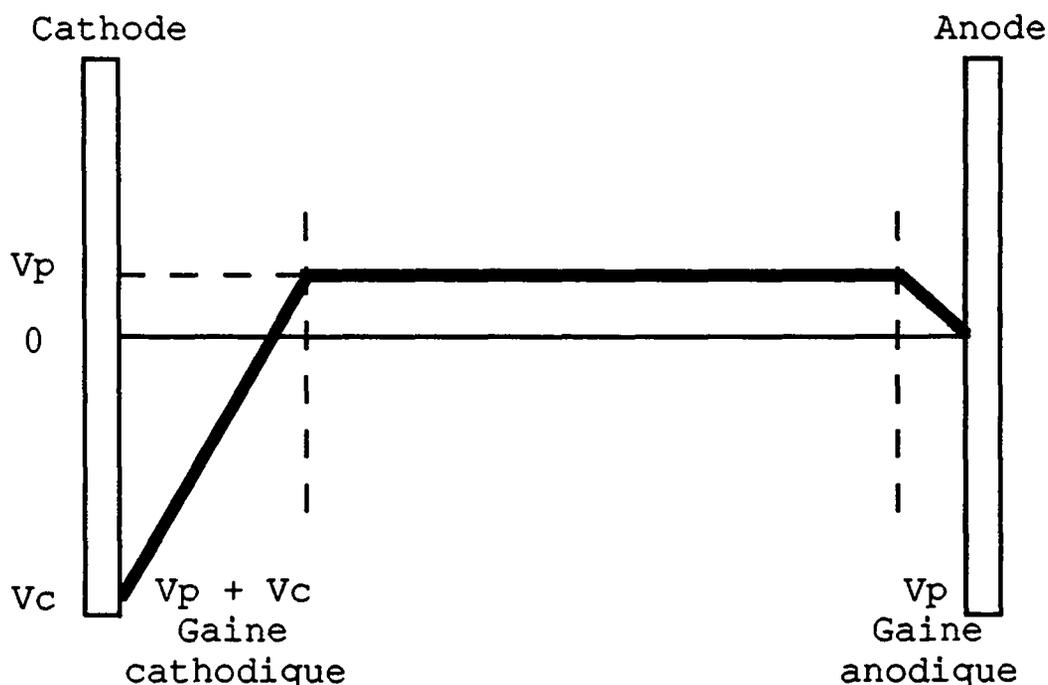


Fig. 2.5: Gaine cathodique et potentiel du plasma dans le cas d'une tension continue.  $V_p$  représente le potentiel du plasma,  $V_c$  le potentiel auquel est amené la cathode.

On peut faire plusieurs remarques:

- Le plasma a le potentiel le plus élevé.
- Les différences de potentiel se situent dans les gaines cathodiques et anodiques.
- Les gaines tendent à empêcher les électrons à atteindre les électrodes. La luminosité des plasmas est due aux collisions entre ions et électrons. Les gaines apparaissent ainsi foncées.

Des atomes ionisés qui se trouvent dans le plasma vont être fortement accélérés par la différence de potentiel dans la gaine cathodique et entrer en collision avec la cible. A ce moment plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu:

- L'atome peut être réfléchi.
- Un électron peut être éjecté. Ce processus est important pour le maintien du plasma. En effet, en permanence, des atomes ionisés entrent en collision avec les électrodes ou les parois de la chambre à vide et perdent leur charge. Pour obtenir un plasma permanent, il faut que le nombre d'atomes ionisés par électron éjecté de la cathode soit suffisant pour permettre l'éjection d'un nouveau électron. Cette condition ne peut être réalisée que si la distance inter-électrodes est grande en rapport du libre parcours moyen des électrons.
- L'atome peut s'implanter dans la cible.
- L'atome peut créer une modification locale de la structure.

- L'atome peut provoquer des interactions entre des atomes de la cible. Celles-ci peuvent avoir comme conséquence l'éjection d'un de ces atomes. Les atomes éjectés sont presque tous neutres.

#### **2.2.4 Cathodes magnétron**

Les cathodes modernes dites "magnétron" sont munies d'aimants permanents. Ces aimants donnent aux électrons éjectés une trajectoire hélicoïdale. La longueur du trajet des électrons est ainsi augmentée et la probabilité d'ionisation devient plus importante. L'emploi de cathodes magnétron a permis d'atteindre des vitesses de déposition qui rendent la pulvérisation cathodique applicable dans la pratique.

#### **2.2.5 Pulvérisation en radiofréquence (RF)**

L'utilisation d'une source continue ne permet pas de pulvériser des matériaux diélectriques ou isolants. En effet ceux-ci ne peuvent pas évacuer les charges qui s'y accumulent. La superposition à la tension continue d'une tension alternative RF permet de pulvériser ces matériaux, la charge globale amenée par le plasma sur la cathode restant nulle.

Pour une gamme de fréquences adéquates (entre 1 et 30 MHz), les électrons du plasma oscillent avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes. La dépendance de la décharge vis-à-vis de l'émission secondaire d'électrons de la cible est réduite, permettant ainsi de diminuer la pression de travail. Les atomes, à cause de leur masse plus importante, ne sont pas sensibles au champ RF.

#### **2.2.6 Effluage (glow discharge cleaning)**

L'opération consiste à exposer les substrats à un plasma immédiatement avant d'effectuer le dépôt. Ce mode de nettoyage est largement utilisé dans la pratique.

Concrètement, la décharge est établie en appliquant un potentiel négatif au porte-échantillon au lieu de la cible. L'échantillon subit alors un bombardement ionique. Taglauer a publié un article de revue sur les méthodes de nettoyage par pulvérisation [8].

Les indications données dans la littérature sur l'efficacité des différents modes de nettoyage ne vont pas toutes dans le même sens. Les résultats obtenus dépendent fortement du substrat, du plasma et des méthodes d'investigation utilisées.

Höfler [9] s'est penché dans son rapport sur les aspects techniques lors de l'effluage en mode RF. Kominiak [10] a effectué une étude in-situ de la recontamination de substrats métalliques lors de l'effluage. Il trouve que le substrat est recontaminé lors d'un effluage DC. Toutefois, il n'observe pas de recontamination lors d'un effluage RF, surtout si la polarisation appliquée est importante et la pression d'argon faible.

O'Kane [11], en se basant sur des mesures Auger indique que l'effluage est, dans le cas de métaux, plus efficace que des solvants organiques pour enlever des contaminations superficielles de soufre et de carbone.

Naimon [12] a observé une amélioration de l'adhésion de films d'argent sur un substrat d'aluminium si la déposition est précédée immédiatement d'un effluage.

Cailler [13] étudie l'adhésion de films de cuivre déposés par PVD sur des substrats d'aluminium. Il trouve que l'adhésion des couches déposées sur des substrats ayant subi un effluage préliminaire est largement supérieure à celle des couches déposées sur des substrats attaqués chimiquement.

### 2.2.7 Influence des paramètres de déposition sur la croissance des couches

#### Introduction:

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, la nucléation et la croissance des dépôts a lieu dans un milieu très complexe où de nombreux paramètres interviennent. Le processus dépend fortement des conditions de déposition et de l'appareillage.

Le substrat est en contact avec le plasma. Il est ainsi soumis, même s'il est relié à la masse, à un bombardement d'ions ainsi que d'électrons primaires de la cathode, qui jouent un rôle important dans l'échauffement du substrat. La figure 2.6 indique les différents bombardements auxquels est soumis le substrat.

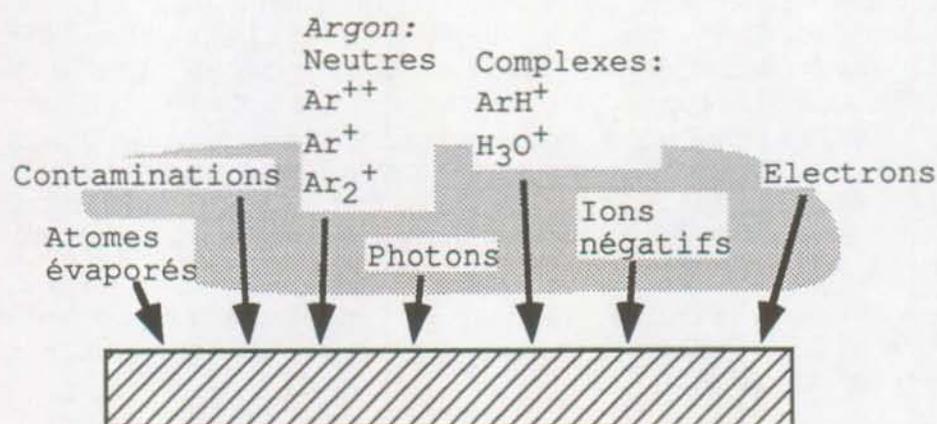


Fig. 2.6: Particules qui bombardent le substrat pendant la pulvérisation cathodique. La liste n'est pas exhaustive.

Des atomes déjà fixés au substrat peuvent être éjectés sous l'action de ces multiples espèces qui frappent la surface.

La matière de la cible arrive à la surface du substrat sous forme d'atomes ou de molécules. La mobilité de surface de ces espèces va dépendre de leur énergie de liaison avec la surface et de la température du substrat.

### Nucléation des couches:

La nucléation est le stade initial de la croissance. Au fur et à la mesure de l'arrivée de nouveaux atomes, les atomes à la surface du substrat vont se grouper. La nucléation est influencée par les paramètres énumérés ci-dessus. Reichelt [14] décrit les modèles correspondants dans son article de revue. Ces modèles distinguent 3 modes de croissances initiales:

- Une nucléation par couches.
- Une nucléation Stranski-Krastanov. Il se forme d'abord une monocouche sur laquelle croissent des clusters tridimensionnels qui finissent par se rejoindre.
- Une nucléation par îlots, îlots qui croissent et finissent par se rejoindre.

Certains auteurs essaient de corréliser ces modes de croissances avec les énergies d'interface entre substrat et dépôt et la vitesse d'arrivée des atomes. Cependant, de tels modèles qualitatifs ont été vérifiés que dans des systèmes optimisés qui n'ont pas grand rapport avec des systèmes de pulvérisation cathodique utilisés dans l'industrie. (systèmes UHV, substrats monocristallins fraîchement clivés, bombardement ionique bien défini).

### Croissance des couches:

Dans cette partie, on présente des modèles qui essaient de décrire les différents modes de croissance des couches.

Movshan et Demchishin [15] ont étudiés la structure de dépôts épais en Ti, Ni, W, ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> évaporés et en ont déduits leur modèle dit "Structure Zone Model" ou "SZM". Ils ont conclu de leurs observations que les dépôts pouvaient être décrits en fonction du rapport  $T/T_m$ , où T est la température du substrat pendant la déposition et  $T_m$  la température de fusion du matériau déposé. Ils obtiennent 3 zones distinctes avec chacune sa propre structure et ses propriétés physiques caractéristiques. L'intérêt de ce modèle est que, malgré sa grande simplicité, il a pu être appliqué à un grand nombre de dépôts obtenus par la suite, à l'aide de diverses méthodes.

Thornton [16] a repris le modèle en incluant comme deuxième paramètre la pression d'argon et en incluant une zone T non décrite par Movchan.

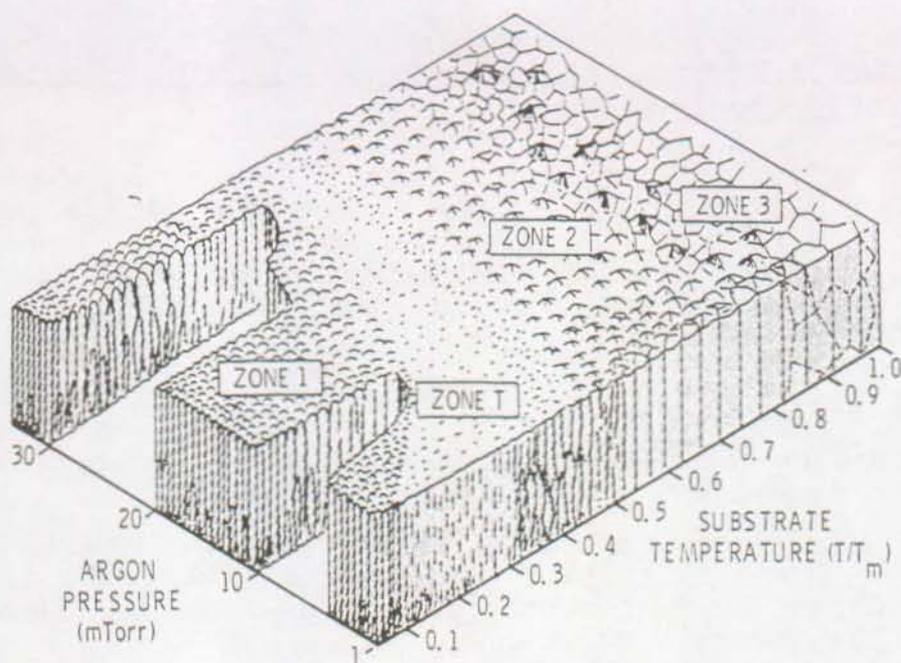


Fig. 2.7: Représentation schématique de l'influence de la température du substrat et de la pression de travail de l'argon d'un dépôt métallique déposé par pulvérisation cathodique en utilisant une source magnétron cylindrique. [16]

Messier [17] a introduit dans le SZM comme troisième paramètre la mobilité induite par le bombardement ionique. Il essaie ainsi d'adapter ce modèle aux conditions de déposition lors d'une pulvérisation cathodique.

Tous les modèles présentés dans ce paragraphe sont basés sur des observations expérimentales et offrent uniquement des descriptions qualitatives. De plus, le lien entre la nucléation et la croissance n'est pas établi. Messier [18], essaie d'esquisser le chemin pouvant mener à une description quantitative de la morphologie de couches minces.

Récemment, divers auteurs [19,20,21,22] ont effectués des simulations numériques pour essayer de décrire la croissance de couches lors de la pulvérisation cathodique. Dans leurs modèles, les auteurs tiennent compte de la mobilité de surface des atomes, du bombardement et de l'écrantage ("shadowing") dû à la rugosité. La complexité du problème oblige ces auteurs à introduire d'importantes hypothèses simplificatrices, en particulier quand au nombre d'atomes. En choisissant des conditions initiales adéquates, ces modèles permettent d'obtenir des morphologies semblables à celles observées dans la pratique. Les modèles montrent que la morphologie des dépôts dépend fortement des conditions initiales, en particulier de la diffusion de surface des atomes.

### 2.2.8 Couches d'argent, d'aluminium et de zinc déposées par pulvérisation cathodique

On trouve dans la littérature un certain nombre de publications qui décrivent les propriétés des dépôts des métaux précités obtenus en fonction de différents paramètres de déposition. Toutefois, le nombre de méthodes de déposition utilisés dans la pratique est très grand rendant des comparaisons souvent impossible.

#### Couches d'argent:

Divers auteurs ont étudiés les phases initiales de la croissance de couches d'argent.

Borensztein [23] et Egelhoff [24] évaporent sous vide de l'argent sur des monocristaux d'aluminium (111). Ils trouvent que la nucléation se fait couche par couche. Frick [25] observe une nucléation Stranski-Krastanov.

Chambers [26] évapore de l'argent sur du Si(111) en bombardent simultanément le substrat avec des ions de faible énergie. Sans bombardement, la nucléation se fait en mode Stranski-Krastanov, avec bombardement, couche par couche.

Erck [27] étudie la morphologie des dépôts. Cet auteur dépose des couches d'argent d'une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  sur des substrats en alumine. Les dépôts obtenus ont une structure colonnaire. Il observe qu'un bombardement d'argon pendant la déposition a une influence importante sur la morphologie du dépôt. Des observations semblables ont été faites par Huang [28].

Rosen [29] dépose de l'argent par PVD sur des substrats en aluminium. Les dépôts ont une structure colonnaire. Le diamètre des colonnes est de 0.25  $\mu\text{m}$ .

#### Couches d'aluminium:

La littérature ne contient que peu d'articles qui traitent ce sujet. Divers auteurs [30,31,32,33] déposent de l'aluminium à l'aide de diverses méthodes sur différents substrats. Ces auteurs arrivent à corréliser les résultats obtenus avec le "Structure Zone Model". Les méthodes utilisées sont toutefois trop différentes de celle employée dans ce travail pour pouvoir en tirer des enseignements.

Park [34] étudie l'influence du bias (tension négative) appliquée sur l'anode, pendant la déposition d'aluminium, par pulvérisation cathodique.

#### Couches de zinc:

On ne trouve pas dans la littérature des articles qui décrivent des dépôts de zinc obtenus par PVD.

## 2.3 TEST PAR RAYAGE

### 2.3.1 Introduction

Le but du travail est de caractériser l'adhésion entre des dépôts métalliques obtenus par pulvérisation cathodique et un substrat métallique.

Avant de s'intéresser à ce problème, il convient de définir le verbe adhérer. Good [35] donne la définition suivante:

Adhérer: On dit que deux solides élastiques adhèrent si des forces mécaniques ou du travail peuvent être transférés de l'un vers l'autre. Ce transfert peut avoir lieu par traction ou par cisaillement, ou par combinaison des deux, au travers d'une interface où un contact intime existe entre les deux solides. L'interface est perpendiculaire à la contrainte dans le cas d'une traction pure et parallèle à la contrainte lors d'un cisaillement pur.

Le choix d'une méthode appropriée pour caractériser l'adhésion des dépôts n'est pas triviale. Un test idéal serait non destructif et permettrait d'effectuer des essais de routine, y compris sur des objets de formes complexes. L'interprétation des résultats devrait être simple et le test devrait pouvoir être automatisé et standardisé. De plus, le test d'adhésion idéal devrait être reproductible, quantifiable et les résultats significatifs pour l'application voulue du système. Pour le moment, il n'existe pas de test qui satisfait à toutes ces conditions. En particulier, tous les tests utilisés dans la pratique sont destructifs.

Plusieurs auteurs [36-40] ont publiés des articles de revue dans lesquels ils présentent différents tests utilisés dans la pratique. Deux problèmes principaux se posent dans le cas de films minces métalliques déposés par PVD sur des substrats métalliques:

- l'épaisseur des dépôts, de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Pour des dépôts aussi minces, il n'est plus possible d'utiliser des tests de traction traditionnels.

- L'adhésion très grande qui peut être obtenue lors de dépôts effectués par pulvérisation cathodique. Les tests de pelage "peel-test" et d'arrachage "Scotch tape test", qui sont employés pour des peintures et des laques, ne sont pas applicables à ce genre de systèmes.

Les différents auteurs indiquent que le test par rayage est le mieux adapté pour caractériser l'adhésion de couches minces métalliques déposés sur des substrats métalliques.

Bull [41] définit ainsi le test par rayage: " Un indentateur en diamant est déplacé linéairement à la surface de l'échantillon. En même temps, on lui applique une force normale qui augmente de façon continue ou par palier.

A une force critique normale  $F_{N,c}$  on observe une défaillance bien définie. Si celle-ci est caractéristique de la perte

d'adhésion de la couche sur le substrat, la force normale critique est une mesure qualitative de l'adhésion de la couche."

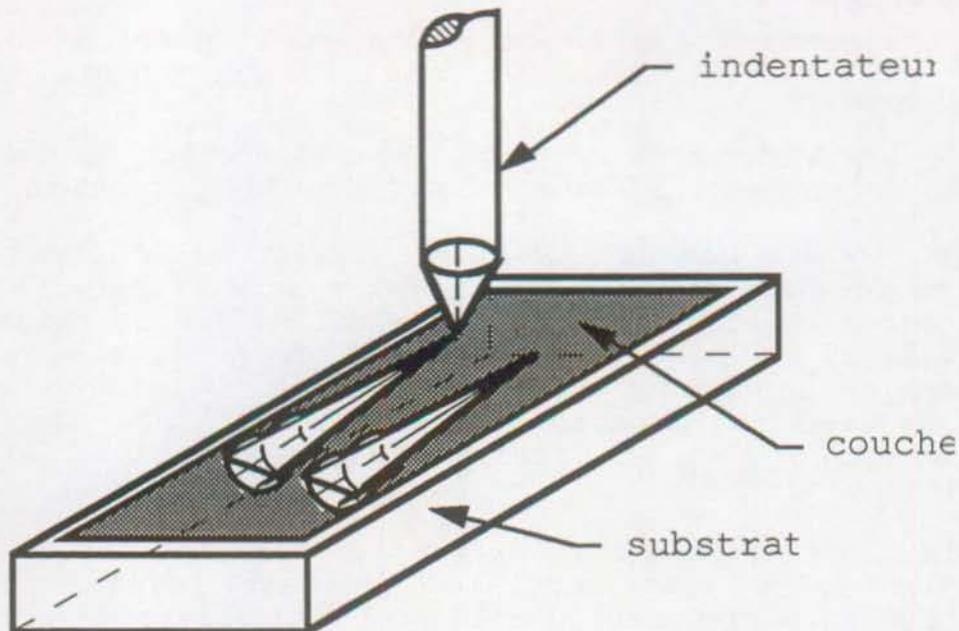


Fig. 2.8: Représentation du principe du test par rayage impliquant une augmentation linéaire de la force normale pendant le rayage.

La définition donnée ci-dessus appelle certains commentaires:

- La définition donnée est très générale. Dans la pratique, certains modes opératoires se sont avérés être plus appropriés que d'autres. Des détails seront donnés ultérieurement.
- La défaillance, qui n'est pas forcément unique, varie beaucoup en fonction du système. Il en est de même dans la mise en évidence de celle-ci. On remarque aussi une évolution au cours du temps dans la manière de mettre en évidence ces défaillances, l'utilisation de nouvelles méthodes permettant d'améliorer la sensibilité du test.
- La défaillance ne dépend pas seulement de l'adhésion, mais aussi d'autres paramètres comme l'indentateur, le système expérimental, les paramètres de rayage, la dureté et la rugosité du substrat ainsi que l'épaisseur, la dureté et les contraintes internes dans le film.
- Dans la pratique, on observe souvent pas d'arrachage complet de la couche.

Le test par rayage, malgré ses nombreux défauts, est le plus utilisé dans la pratique, parce que ses résultats peuvent le mieux être corrélés avec le comportement réel des couches. Toutefois, les théories développées à ce jour ne permettent pas de décrire de façon suffisamment précise les multiples processus ayant lieu lors du rayage.

Le test est facile à mettre en oeuvre, par contre l'interprétation des résultats nécessite souvent l'utilisation

de moyens auxiliaires comme le microscope électronique à balayage et la microsonde.

Des études impliquant plusieurs laboratoires, précurseurs d'une standardisation, ont été organisées [42,43]. Le test a également été automatisé [44,45].

Les considérations données dans cette introduction nous ont incités à choisir le test par rayage pour caractériser l'adhésion des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique.

### 2.3.2 Applications

#### Premières publications:

Le test par rayage a été décrit la première fois en 1950 par Heavens [46,47] pour étudier l'adhésion de films d'argent et d'aluminium, d'une épaisseur de  $0.1 \mu\text{m}$ , évaporés sur du verre. Le but de son travail était d'étudier l'influence de différents paramètres de déposition sur l'adhésion des dépôts. La force normale est augmentée par palier. Heavens a défini la force normale critique  $F_{N,c}$  comme étant la force minimale nécessaire pour qu'il n'y ait plus de dépôt à l'endroit de la trace. Au vu de la nature du substrat, cette condition est facile à vérifier.

Le test a été repris par Weaver et Benjamin [48-53] qui l'ont appliqué à un grand nombre de systèmes de couches métalliques, obtenus par évaporation sous vide. En particulier, ils ont étudiés des dépôts d'argent, de zinc et d'aluminium sur des substrats de verre ainsi que des dépôts d'argent sur divers substrats, comme de la silice, du verre, du polystyrène, du NaCl, du KBr et du KCl. La force normale critique a été déterminée à l'aide d'observations optiques, la force normale étant augmentée par palier. L'épaisseur maximale des films est de  $0.3 \mu\text{m}$ .

Par la suite le test par rayage a trouvé un large champ d'application. On se contentera ici d'indiquer les aspects les plus importants.

#### Etudes de couches dures sur des substrats en acier:

La plus grande partie des travaux publiés, dans lesquels le test par rayage est utilisé, concerne des couches dures et fragiles (par ex. TiN, TiC) déposées sur des substrats en acier. Ce type de dépôts est surtout utilisés pour recouvrir des outils. Une mauvaise adhésion des dépôts a une influence dramatique sur la durabilité de tels outils. Pour optimiser les processus de déposition, les fabricants de dépôts ont besoin d'une méthode qui leur permet d'en caractériser l'adhésion. Le test par rayage s'est avéré être le mieux adapté.

Un travail important a été entrepris par divers groupes pour optimiser les conditions expérimentales, cataloguer les différentes défaillances, mettre au point des méthodes permettant de mettre en évidence ces défaillances et développer une modélisation théorique du processus.

Parmi les principaux groupes qui travaillent dans ce domaine et dont les publications spécifiques sont cités dans les paragraphes ultérieurs, on trouve:

- CSEM à Neuchâtel (H.E. Hintermann, P.A. Steinmann, P. Laeng, J. Sekler, C. Julia-Schmutz)
- Technical Research Center of Finland à Espoo (J. Valli, U. Mäkelä).
- Harwell Laboratory à Oxon, GB (S.J. Bull, D.S. Rickerby, P.J. Burnett, P.R. Chalker).

#### Couches ductiles:

Le nombre de publications qui traitent de l'utilisation du test par rayage pour la caractérisation de l'adhésion de couches en matériaux ductiles est faible par rapport à celui traitant de couches dures.

Sauf mention contraire, les travaux cités ci-dessous utilisent des méthodes optiques ou microscopiques pour la détermination de la force normale critique  $F_{N,c}$  et la force normale est augmentée par palier.

Les travaux originaux ont déjà été cités [46-53].

Hamersky [54] a étudié l'influence de la forme et de la matière de l'indentateur, en déposant des films d'aluminium, de  $0.25 \mu\text{m}$ , sur des substrats de verre.

Butler [55] applique le test par rayage pour caractériser l'adhésion de divers dépôts métalliques, dont l'aluminium, sur du verre. L'épaisseur maximale des dépôts est de  $3.2 \mu\text{m}$ . Butler, se basant sur des observations microscopiques, constate que le processus de la formation de la raie est complexe. Le test par rayage peut toutefois être utilisé, moyennant certaines précautions, pour effectuer des comparaisons qualitatives.

Berendsohn [56] a effectué des tests par rayage pour divers dépôts, dont l'aluminium et l'argent, sur du verre à l'aide d'un appareil développé par Perkin-Elmer. L'épaisseur maximale des dépôts est de  $0.15 \mu\text{m}$ .

Goldstein [57] a étudié l'adhésion de films d'argent et d'aluminium, d'une épaisseur de  $0.2 \mu\text{m}$ , évaporés sur du teflon. Il a observé une bonne corrélation entre les résultats obtenus à l'aide du test par rayage et l'usure de ces couches lors de leur utilisation pratique.

Oroschnik [58] a entrepris une étude détaillée sur la sensibilité, la reproductibilité et la signification du test par rayage à l'aide de films d'aluminium évaporés sur du quartz. L'épaisseur maximale des films est de  $1 \mu\text{m}$ . L'auteur constate la subjectivité de la définition de la force normale critique proposée par Heavens [46] et propose une nouvelle définition. Il arrive à la conclusion que le test par rayage ne permet pas de déterminer les valeurs absolues des forces d'adhésion, mais donne toutefois une indication de la qualité de l'adhésion d'un film.

Ahn [59] applique le test par rayage à divers dépôts et substrats métalliques (par ex. chrome sur alumine). La force

normale critique est déterminée à l'aide d'observations au MEB et au microscope optique.

Jacobson [60] a utilisé le test par rayage pour caractériser l'adhésion de divers systèmes films/substrats. Un des systèmes étudiés est constitué d'un dépôt de cuivre de  $0.38 \mu\text{m}$  sur de l'aluminium. La force normale est augmentée par palier, la force tangentielle est mesurée pendant le rayage.

Cailler [13] a publié une série d'articles où il étudie, à l'aide du test par rayage, l'adhésion de dépôts de cuivre sur divers substrats, dont l'aluminium. L'épaisseur maximale des dépôts est de  $0.3 \mu\text{m}$ . Il s'intéresse particulièrement à l'effet du prétraitement de la surface sur l'adhésion. La force normale est augmentée par palier, le dépouillement se fait sur la base d'images au MEB des raies.

Coghill [61] dépose des dépôts d'aluminium sur du verre. La force normale est augmentée par palier. Coghill constate une variation de l'adhésion des films avec le vieillissement.

Wu [62] a utilisé le test par rayage pour caractériser l'adhésion de films d'aluminium de  $1 \mu\text{m}$  obtenus par PVD sur des substrats de  $\text{Si}\langle 100 \rangle$ . La distance de pénétration est augmentée de façon linéaire pendant que l'indentateur est déplacé linéairement à la surface de l'échantillon. La force normale est mesurée pendant le rayage. Wu étudie la courbe de charge ainsi obtenue. Il sait que certains dépôts ont une adhésion inférieure. Il essaie de voir si cette différence se reflète dans les courbes de charges.

Phuku [63] a caractérisé l'adhésion de films d'aluminium de  $0.1 \mu\text{m}$  sur du polyéthylène terephthalate (PET) à l'aide du test par rayage et du "peel-test". La force normale est augmentée par palier, la force normale critique  $F_{N,C}$  est déterminée à l'aide d'observations optiques.

Julia-Schmutz [64] présente des résultats obtenus avec le nouveau "microscratch tester" du CSEM. Cet appareil est adapté aux couches ductiles et minces et permet de faire des rayages où la force normale est augmentée de façon continue. La résolution des capteurs de force utilisés est de  $0.01 \text{ N}$ .

Venkataraman [65] utilise un scléromètre avec augmentation continue de la force normale pour caractériser l'adhésion de films de Pt de  $1.2 \mu\text{m}$  sur des substrats de NiO.

### **2.3.3 Détermination de la force normale critique**

On se contente, dans ce paragraphe, de décrire les méthodes utilisées dans le cas de substrats non transparents.

La détermination de la force normale critique  $F_{N,C}$  est délicate. Il convient de porter une grande attention à ce point si l'on veut que les résultats obtenus soient significatifs.

Avant de pouvoir déterminer  $F_{N,C}$  il convient de la définir. La définition va dépendre du système expérimental et des méthodes d'investigation à disposition.

Les premiers travaux utilisent des critères visuels basés sur des observations microscopiques des raies. Ces critères

dépendent de l'expérimentateur et ne permettent pas d'automatiser le test par rayage.

Ces problèmes vont inciter des chercheurs à utiliser d'autres méthodes:

Greene [66] utilise un rayonnement X focalisé et un détecteur pour déterminer la force normale critique dans le cas de dépôts de TiC sur un substrat en acier. La force normale est augmentée par palier.

Perry [67-68] et Hintermann [69] installent des détecteurs d'émission acoustique sur des scléromètres. La force normale est augmentée de façon continue, diminuant ainsi le nombre de rayages nécessaires.

Les auteurs comparent les images microscopiques des raies avec le signal capté par le détecteur. Ils peuvent corréliser des modifications d'intensité du signal avec l'arrachage de la couche et définir ainsi la force normale critique. Pour que le détecteur enregistre une modification dans l'intensité du signal, il faut que la couche soit fragile et aie une épaisseur minimale.

#### Mesure de la force tangentielle:

La mesure, pendant le rayage, de la force tangentielle a été proposée comme moyen auxiliaire pour déterminer la force normale critique  $F_{N,C}$ .

Jacobson [60] a installé sur son scléromètre une jauge permettant de mesurer la force tangentielle. La force normale est augmentée par pas. Il effectue des tests par rayage sur des systèmes ductiles et observe des différences dans la stabilité de la force tangentielle en fonction de l'adhésion.

La méthode de la mesure de la force tangentielle a été reprise par des groupes travaillant avec des couches dures et fragiles sur des substrats en acier. La force normale est toutefois augmentée de façon linéaire, permettant ainsi de diminuer le nombre de rayages.

Valli [70,71] a effectué des tests par rayages avec des dépôts de TiN sur de l'acier. La force normale est augmentée de façon continue. Il constate une corrélation directe entre des modifications de l'émission acoustique et de la force tangentielle. Cette méthode offre une plus grande sensibilité.

Sekler [72] compare les différents modes de détermination de la force normale critique  $F_{N,C}$  dans le cas de couches dures et fragiles. Il conclut que les observations microscopiques permettent d'obtenir le plus grand nombre d'informations et donnent ainsi la meilleure base pour définir  $F_{N,C}$ . Sekler n'est pas aussi catégorique quand à la corrélation entre les transitions observées.

Le problème de la corrélation entre les différentes méthodes de détermination de  $F_{N,C}$  a été repris par divers auteurs. On peut citer comme article récent Bromark [73].

Récemment, des groupes ont appliqués le test par rayage avec augmentation continue de la force normale et mesure de la force tangentielle à des couches ductiles [64,65]. Ce processus est

rendu possible par le développement de capteurs de forces beaucoup plus sensibles.

#### 2.3.4 Facteurs influençant la force normale critique

La force critique normale,  $F_{N,C}$ , ne dépend pas seulement de l'adhésion, mais aussi d'autres paramètres. On citera en particulier l'indentateur, le système expérimental, les paramètres de rayage, la dureté et la rugosité du substrat ainsi que l'épaisseur, la dureté et les contraintes internes dans le film.

Steinmann [74] discute l'influence de ces différents paramètres.

Burnett [75] donne une liste de ces différents paramètres et de leurs influences qualitatives théoriques sur  $F_{N,C}$ .

Pour qu'une variation de la force normale critique soit représentative d'une variation de l'adhésion, il faut que les autres paramètres ne varient pas de façon significative.

Divers auteurs se sont intéressés à étudier l'influence de la rugosité du substrat sur  $F_{N,C}$  dans le cas de couches fragiles et dures sur des substrats en acier [73, 74, 76, 77]. Les différents auteurs observent une diminution de  $F_{N,C}$  pour des valeurs de  $R_a$  qui dépassent 400 Å.  $R_a$  représente la moyenne de la valeur absolue des écarts par rapport à la moyenne.

Burnett [75] a étudié des couches de TiN sur acier. Il indique qu'une diminution de la dureté des dépôts tend à augmenter la force normale critique. Toutefois, d'après Lahmar, [78] l'influence est faible dans le cas de films ductiles (cuivre sur acier).

#### Interdiffusion entre le dépôt et le substrat:

Le test par rayage est une méthode comparative. Pour pouvoir faire des comparaisons entre des systèmes ayant subi différents traitements thermiques, il faut que l'interdiffusion entre le dépôt et le substrat reste faible par rapport à l'épaisseur du dépôt.

Si on suppose que l'espèce diffusante est présente à la surface sous forme d'un film, la solution des équations de Fick s'écrit:

$$\{2.1\} \quad c(x,t) = \frac{\alpha}{t^{1/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

$c$ : concentration de l'élément de la couche.

$t$ : durée du traitement thermique s.

$D$ : Coefficient de diffusion  $\text{cm}^2/\text{s}$ , dépend de la température.

$x$ : Coordonnée de l'abscisse cm.

$\alpha$ : constante.

L'interdiffusion entre l'argent et l'aluminium est faible, à cause de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium [79]. Les coefficients de diffusion sont de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour  $400^\circ\text{C}$ . Dans le cas de dépôts de  $2 \mu\text{m}$ , la zone d'interdiffusion est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à l'épaisseur du dépôt, pour des durées de traitement qui ne dépassent pas une heure.

L'interdiffusion entre l'argent et le zinc ne peut pas être négligée dans le cas de traitements thermiques prolongés. Les références trouvées dans la littérature donnent des coefficients de diffusion pour des températures supérieures à  $400^\circ\text{C}$ . La seule exception est le travail de L'excellent [80]. On peut extrapoler de ce travail les coefficients de diffusion pour les températures utilisées pour effectuer les traitements thermiques, soit environ  $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour  $200^\circ\text{C}$ .

On considère que l'interface n'est plus net quand la profondeur d'interdiffusion dépasse  $1/10$  de l'épaisseur du film. Dans le cas, pour des films d'argent sur zinc d'une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ , cela correspond à un traitement de  $30'$  à  $200^\circ\text{C}$ .

L'interdiffusion entre le zinc et l'aluminium est faible, à cause de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium. Les coefficients de diffusion pour la plage de température utilisée pour les traitements thermiques sont donnés par Varadarajan [81]. Ils sont de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour  $200^\circ\text{C}$ . Par conséquent, les interdiffusions sont négligeables par rapport à l'épaisseur d'un film de  $2 \mu\text{m}$  lorsque la durée du traitement reste inférieure à une heure.

### **2.3.5 Modèles théoriques**

Des efforts ont été entrepris par divers auteurs pour modéliser le test par rayage. Dans ce domaine également, l'effort principal s'est porté sur les couches dures et fragiles déposées sur des substrats en acier.

Une des raisons qui rend la modélisation difficile est le grand nombre de modes de ruptures différents. Hedenqvist [82], en rayant des dépôts de TiN sur de l'acier et en faisant varier certains paramètres comme l'épaisseur du film et la dureté du substrat, a mis en évidence 12 modes de rupture différents.

Le premier modèle a été publié par Benjamin et Weaver [51]. Pour obtenir une expression donnant les contraintes à l'interface en fonction de la pression de l'indentateur, les auteurs analysent les forces qui entrent en jeu lors du rayage. Dans leur modèle, ils supposent qu'une pointe arrondie qui se déplace au travers du film engendre une contrainte donnée par la théorie des contacts élastiques Hertzien.

Weaver [83] reprend la théorie développée 15 ans plus tôt. Il introduit comme paramètres le rayon de l'indentateur et la force normale lors de la défaillance.

Laugier [84] développe un modèle dans lequel il associe les champs de contraintes à des contacts purement élastiques. Ce modèle est utilisé pour décrire des systèmes où le dépôt et le

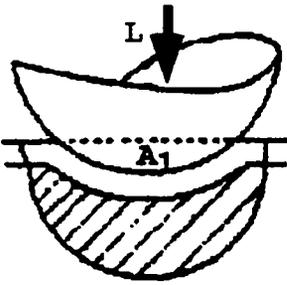
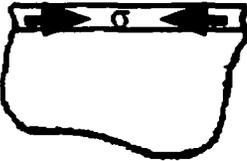
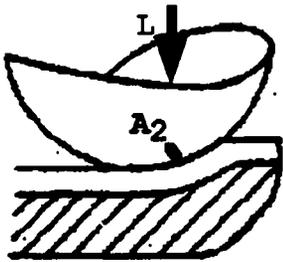
substrat sont très durs, comme par exemple du TiN sur de l'acier cémenté.

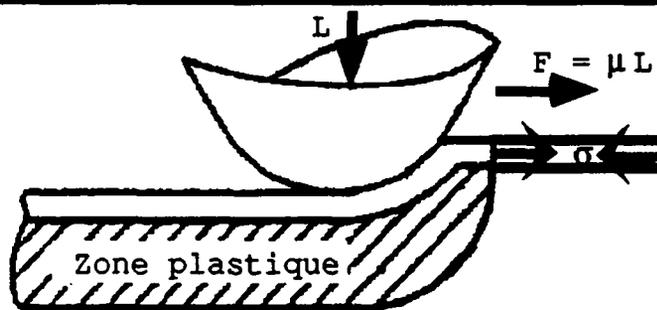
Burnett et Rickerby [85], qui étendent les modèles d'indentation élasto-plastiques au test par rayage. Ce modèle, plus réaliste que les autres, sera discuté en plus de détail.

Modèle de Burnett et Rickerby:

Lorsque la contrainte à l'interface atteint une certaine valeur critique, le dépôt se détache du substrat. Cette contrainte est la somme de trois composantes: (Fig. 2.9)

- Une contrainte due à une indentation élasto-plastique.
- Une contrainte interne.
- Une contrainte de compression due au frottement.

Indentation:	Contraintes internes:	Frottement:
		
$F_p = A_1 P$	$F_s = f(\sigma)$	$F_a = A_2 \tau$



$$F = F_p + F_s + F_a$$

Fig. 2.9: Le test par rayage représenté sous la forme de la contribution de 3 composantes: (a) une contribution due à l'indentation, (b) une contribution due aux contraintes internes, (c) une contribution due au mouvement de l'indentateur. La somme de ces contributions est schématisée dans la figure inférieure.

Les composantes (a) et (b) sont relativement bien définies. Leur détermination exacte n'est toutefois pas triviale.

La composante qui pose le plus de problèmes est la contrainte compressive de frottement. En effet, le transfert de forces au dépôt ne dépend pas seulement de la force appliquée, mais aussi de la surface de contact réelle et des propriétés du substrat et de la couche. Ainsi, Burnett et Rickerby ne peuvent donner qu'une estimation de la limite supérieure et inférieure de cette contribution. Ces deux limites varient comme  $1/r$  et  $1/r^2$ , où " $r$ " est la distance depuis le centre de l'indentateur.

### 2.3.6 Détermination de la dureté de films minces

$F_{N,C}$ , la force normale critique, dépend également de la dureté du film. Pour déterminer la dureté d'un film, il y a deux possibilités:

- Si la profondeur de l'indentation est inférieure à  $1/10$  de l'épaisseur du film, on peut négliger la contribution du substrat.

- Si la profondeur de l'indentation est supérieure, il convient d'utiliser une modélisation théorique pour différencier la contribution du film et du substrat dans la dureté totale.

L'EPFL ne dispose pas de microduromètre permettant d'effectuer des indentations aussi petites. De plus, pour des indentations de cette taille, la dureté dépend de la taille de l'empreinte. On peut tenir compte de cet effet connu sous le nom de Indentation Size Effect (ISE) à l'aide de formules empiriques.

Burnett et Rickerby [86] ont publié une théorie qui permet de différencier la contribution du film et du substrat. Cette théorie, appelée par leurs auteurs "Volume Law of Mixtures", a été utilisée pour déterminer la contribution due à une indentation élasto-plastique dans le cadre de leur modélisation du test par rayage.

Comme la dureté d'un matériau est relié au travail plastique devant être exercé en créant l'empreinte, les auteurs vont pondérer les contributions respectives de la couche et du substrat à la dureté totale par le volume de la zone plastique que la couche et le substrat contiennent. De plus, ils vont tenir compte de contraintes ayant leur cause dans les propriétés différentes du substrat et de la couche en définissant un "paramètre d'interface". Dans le cas où il n'y a pas d'adhésion entre le film et le substrat, ces auteurs suggèrent la forme donnée dans la figure 2.10 pour la zone plastique. Le "paramètre d'interface" vaut dans ce cas 1.

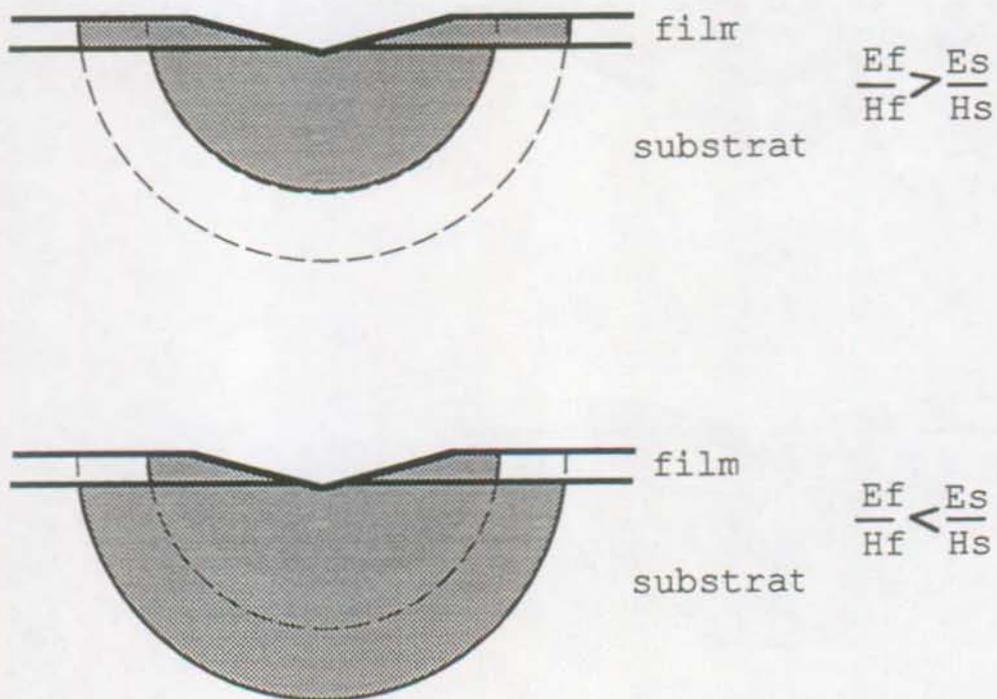


Fig. 2.10: Représentation de la zone plastique dans le cas où l'adhésion entre le film et le substrat est nulle avec les deux cas de figure.  $E_f$ ,  $E_s$ ,  $H_f$  et  $H_s$  sont les modules de Young et la dureté du film et du substrat respectivement.

Dans le cas d'une bonne adhésion entre le film et le substrat les zones plastiques doivent être jointives. Elles ont alors l'aspect suivant:

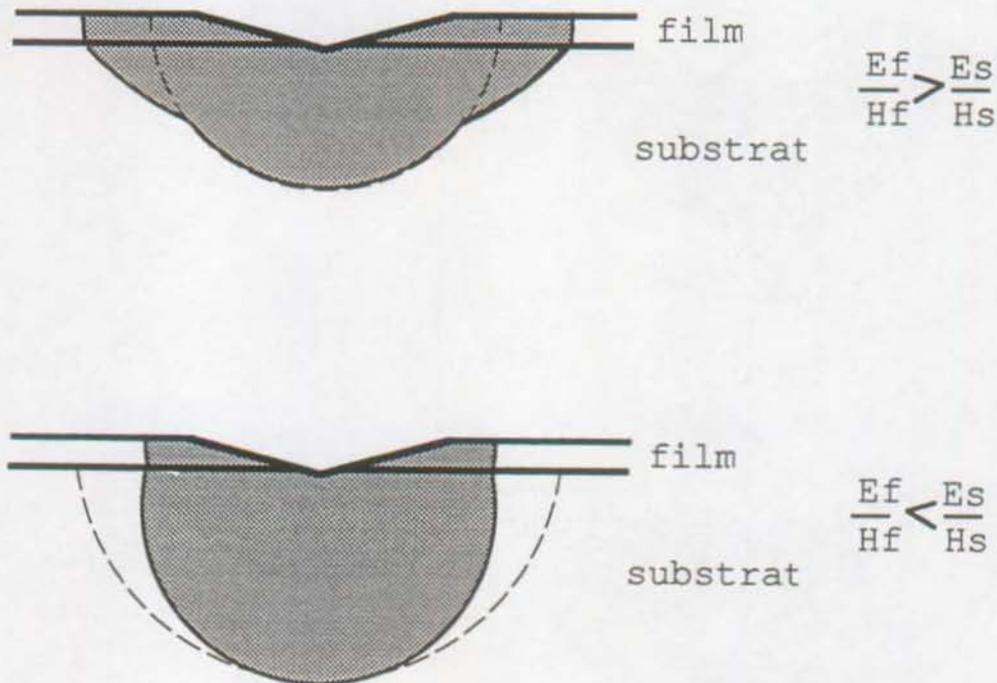


Fig. 2.11: Représentation de la zone plastique dans le cas où il y a adhésion entre le film et le substrat dans les deux cas de figure.  $E_f$ ,  $E_s$ ,  $H_f$  et  $H_s$  sont les modules de Young et la dureté du film et du substrat.

Selon ce modèle, les différentes duretés sont reliées par les expressions:

$$\{2.2\} \quad H_c = \frac{V_f}{V} H_f + \frac{V_s}{V} \chi^3 H_s \quad \text{si } H_s < H_f$$

$$\{2.3\} \quad H_c = \frac{V_s}{V} H_s + \frac{V_f}{V} \chi^3 H_f \quad \text{si } H_f < H_s$$

$H_c$  : Dureté totale mesurée.

$H_f$  : Dureté du film.

$H_s$  : Dureté du substrat.

$V$  : Volume total de la zone plastique.

$V_f$  : Volume de la zone plastique se trouvant dans le film.

$V_s$  : Volume de la zone plastique dans le substrat.

$\chi$  : "Paramètre d'interface".

Le volume de la zone plastique, que l'on suppose être une demi-sphère, peut être déterminé à l'aide de la relation empirique [87]:

$$\{2.4\} \quad b = a \left( \frac{E}{H_c} \right)^{1/2} \cot^{1/3} \emptyset$$

- b : rayon de la zone plastique.
- a : demi-diagonale de l'indentation.
- E : Module de Young.
- H<sub>c</sub> : Dureté du système.
- ∅ : Demi- angle de l'indentateur, dans le cas d'un indentateur Vickers, 74°.

Cette relation a été développée en premier lieu pour des céramiques.

Si les propriétés mécaniques de la couche et du substrat sont les mêmes, le paramètre d'interface  $\chi$  vaut 1. Toutefois, s'il y a adhésion et que les propriétés du film et du substrat ne sont pas les mêmes, il apparaît une contrainte à l'interface. Le facteur  $\chi$  tient compte de cet effet. Bull et Rickerby donnent la relation empirique suivante pour ce paramètre:

$$\{2.5\} \quad \chi = \left( \frac{E_f H_s}{H_f E_s} \right)^{1/2}$$

- $\chi$  : Paramètre d'interface.
- E<sub>f</sub> : Module de Young dans le film.
- E<sub>s</sub> : Module de Young dans le substrat.
- H<sub>f</sub> : Dureté du film.
- H<sub>s</sub> : Dureté du substrat.



### 3. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 3.1 PULVÉRISATION CATHODIQUE

##### 3.1.1 Description de l'appareil utilisé

Le LMCH dispose d'un appareil de pulvérisation cathodique commercial Edwards ESM 100. (Fig. 3.1)



Fig. 3.1: Vue générale de l'équipement de pulvérisation cathodique Edwards ESM 100 du LMCH. L'armoire sur la gauche contient les différentes alimentations. A droite, la partie inférieure contient le groupe de pompage et la partie supérieure est la chambre de déposition.

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire mécanique à deux étages et d'une pompe à diffusion, d'un piège refroidi à l'azote liquide, d'un filtre à vapeur d'huile et de 3 jauges de pression.

Plusieurs vannes à commandes pneumatiques permettent d'effectuer les différentes procédures de pompage.

Dans la base de la chambre de déposition se trouvent 2 cathodes DC et 1 cathode RF, ainsi qu'un système de chauffage. Les cathodes, qui ont chacune leur propre alimentation, ont un diamètre de 3 pouces ( $\approx 7.5$  cm).

Des cache-cibles manuels permettent de protéger les cibles.

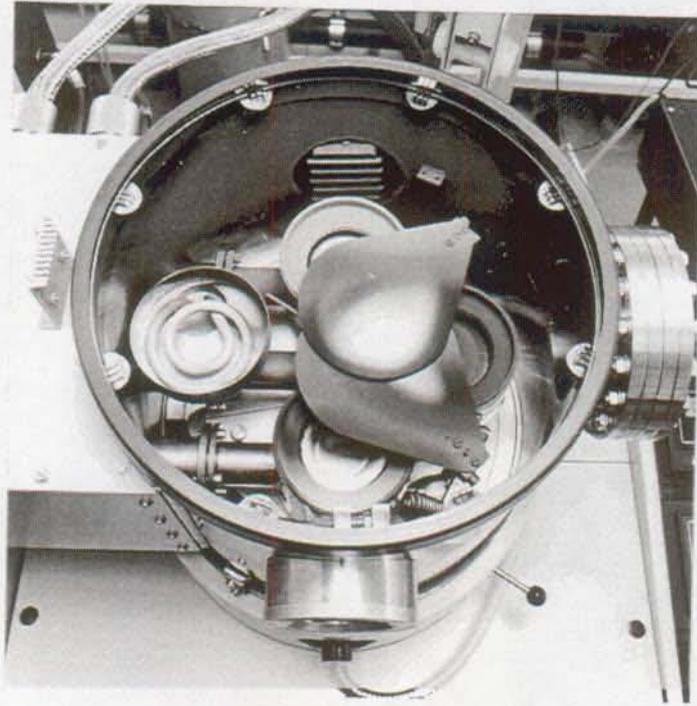


Fig. 3.2: Vue de dessus de la partie inférieure de la chambre. On reconnaît au premier plan les cache-cibles. Les cathodes DC se trouvent sur le haut et le bas, la cathode RF sur la droite, le chauffage sur la gauche.

L'anode tournante est située sur le haut de la chambre de déposition. Une potence permet d'ouvrir la chambre. La plaque de base de l'anode est munie d'ouvertures circulaires dans lesquelles peuvent être placés des portes-échantillons adaptés.

Le système est conçu de sorte à ce que la distance cathode-échantillon ( $\sim 6$  cm) et la configuration générale ne dépendent pas du substrat utilisé.

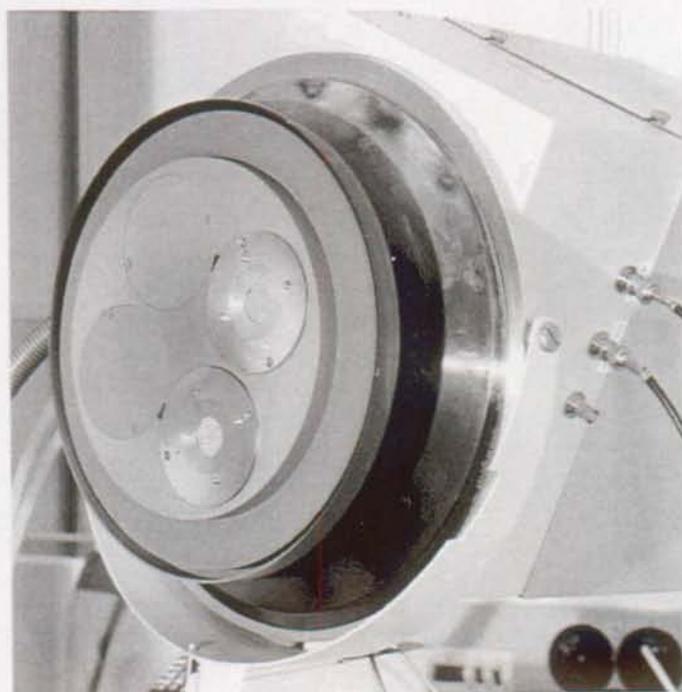


Fig. 3.3: Vue de l'anode tournant lorsque le couvercle est ouvert. Divers porte-échantillons sont installés.

Les 2 cathodes DC sont reliées à des générateurs 1.5 kV. La source RF peut être reliée soit à la cathode RF, pour effectuer des dépôts, ou au porte-substrat tournant, pour effectuer un effluvage.

### 3.1.2 Mode opératoire

On décrit dans ce chapitre la marche à suivre qui a été employée pour obtenir les dépôts.

#### Substrats:

##### *Dimensions:*

- 18 x 8 x 2 mm: Echantillons utilisés pour les tests par rayage.
- 8 x 8 x 2 mm: Echantillons utilisés pour les observations microscopiques.

##### *Substrats en aluminium:*

Aluminium pur à 99.99 % (Raffinal) en plaques avec une épaisseur de 2 mm.

Le Raffinal a été laminé à froid. Pour permettre aux contraintes internes de se relaxer, les échantillons subissent un recuit à 350°C pendant 8 heures à l'air.

### Substrats en zinc:

Alliage breveté Rheinzink en plaques de 2 mm d'épaisseur. Cet alliage est fabriqué à partir de zinc d'une pureté de 99.995 % avec adjonction de 0.15 % Ti et 0.15 % Cu\* .

### Cibles:

Argent: Pureté 99.9% de Precinox.

Aluminium: Pureté 99.99 % de Cerac.

Zinc: Pureté 99.99 % de Cerac.

### Polissage:

Le polissage des substrats a été effectué manuellement à l'aide de portes-échantillons qui permettent d'obtenir une bonne stabilité. La procédure suivante est employée:

- Polissage avec papier abrasif en carbure de silicium jusqu'au papier 1000.

- Polissage à l'aide d'un équipement de polissage avec plateau tournant. Emploi de draps de polissage avec pâte diamant jusqu'au grain 1  $\mu\text{m}$ .

### Nettoyage:

On détaille ci-dessous la procédure de nettoyage utilisée pour les substrats:

- 1) Nettoyage manuel avec de l'eau et du savon.
- 2) Immersion 30' dans de l'acétone.
- 3) Rinçage 2' sous un flux d'eau bidistillée.
- 4) Immersion 5' dans de l'alcool isopropylique.
- 5) Immersion 5' dans du Fréon. Le bûcher est introduit dans un bac à ultrason.

La verrerie et autre matériel utilisé pour le nettoyage sont préalablement immergés, pendant 12 heures, dans le produit de nettoyage commercial Contrad 90. Par la suite, ils sont rincés puis soumis aux points 2) à 5) de la procédure donnée ci-dessus.

### Procédure de déposition:

Dès que la procédure de nettoyage est effectuée, l'échantillon est introduit dans la chambre de déposition. La chambre est pompée jusqu'à un vide minimum de  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar. Pendant la déposition, la cathode est en rotation ( $\sim 18$  t/min).

### Déposition:

Lors de la déposition, les cathodes sont reliées à des sources DC. Lorsque le plasma est allumé, on laisse le cache-cible

---

\* Indications du fabricant confirmées à l'aide d'une analyse chimique par spectrographie d'absorption atomique. Analyse du 03.10.91, J.-D. Neuvecelle, LMCH.

pendant 2' devant la cible. Des adsorbats se trouvant à la surface de la cible vont ainsi se déposer sur le cache-cible au lieu du substrat. Pendant cette opération, on maintient l'effluage. A ce moment, on libère la cible pour permettre à la déposition de commencer.

*Effluage:*

Les échantillons servant à l'étude de l'influence des traitements thermiques subissent un effluage:

Pression dans la chambre:  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Puissance: 500 W.

Durée: 5'.

## 3.2 TEST PAR RAYAGE

### 3.2.1 Description du scléromètre

Les tests par rayages ont été effectués à l'aide d'un appareil qui a été mis au point au sein du Laboratoire de Métallurgie Physique (LMPH) de l'EPFL. (Fig. 3.4)

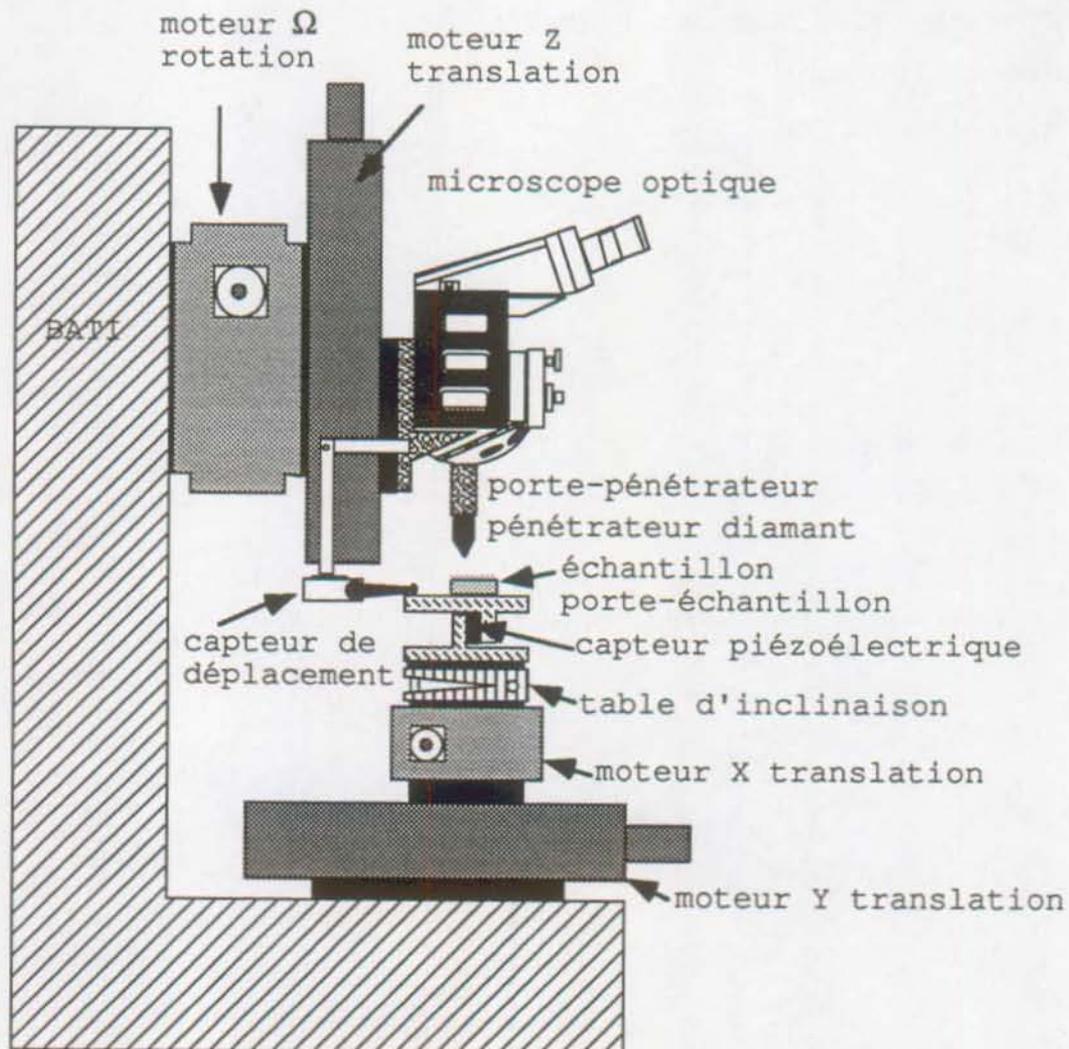


Fig. 3.4 : Schéma représentant le scléromètre utilisé pour effectuer les rayages.

Un micro-ordinateur Hewlett Packard 9836U permet de piloter automatiquement l'installation et de faire l'acquisition des données. Quatre moteurs pas à pas permettent de programmer divers modes de déplacements.

La mesure de la force tangentielle  $F_t$  et de la force normale  $F_n$  est effectuée à l'aide d'un capteur de force piézo-électrique. La plus petite force mesurable est  $2.5 \cdot 10^{-3}$  N.

Un microscope optique permet le choix de la zone à analyser et l'observation directe de la raie. L'objectif peut être remplacé par un porte-indentateur. Deux tables inclinées munies de vis micrométriques donnent la possibilité d'ajuster l'inclinaison de l'échantillon.

La profondeur de pénétration est mesurée à l'aide d'un capteur. L'appareil est conçu de sorte à pouvoir imposer la profondeur de pénétration.

L'indentateur utilisé est un diamant Rockwell C avec un rayon de courbure de 0.2 mm.

### **3.2.2 Principe de la mesure**

Dans un premier temps, l'échantillon est amené dans une position horizontale, à l'aide des vis micrométriques. Pour ce faire, il faut que l'image de la surface reste focalisée, avec un agrandissement de 500 x, si on déplace l'échantillon sur plusieurs millimètres avec les deux moteurs pas à pas X et Y.

On incline ensuite l'échantillon d'un angle compris entre  $0.3^\circ$  et  $0.6^\circ$ . L'angle d'inclinaison choisi permet d'ajuster la force normale maximale.

L'indentateur effectue une approche automatique en utilisant le capteur de force piézo-électrique. Le seuil de contact est de 0.03 N.

A ce moment commence l'indentation proprement dite: l'indentateur est d'abord déplacé verticalement de  $0.3 \mu\text{m}$ , puis horizontalement. A cause de l'inclinaison de l'échantillon, il pénètre de plus en plus dans celui-ci. Pendant l'indentation, on mesure les forces normales et tangentielles. La longueur de la raie est de 2 mm, effectué en 2000 pas. La durée du rayage est de 258 s.

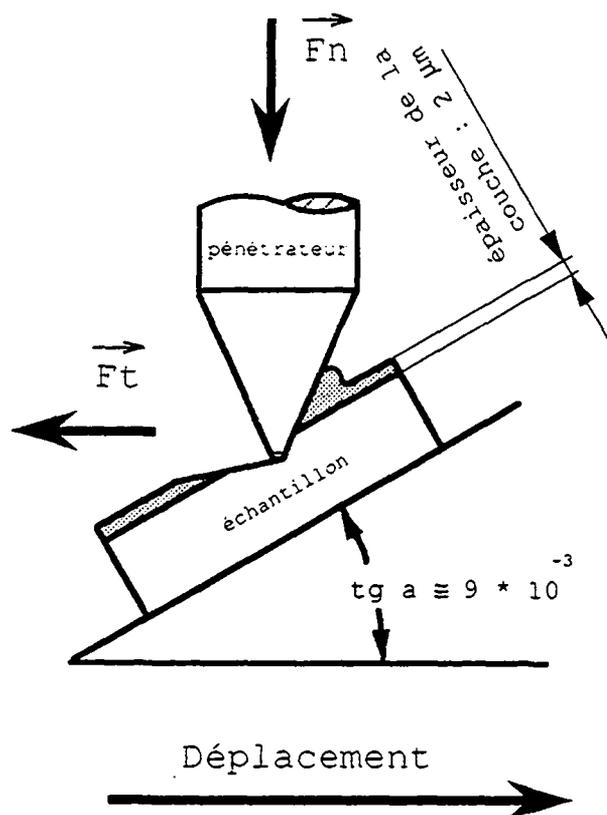


Fig. 3.5 : Représentation schématique du principe de la mesure. L'inclinaison de l'échantillon est fortement exagérée.

### 3.2.3 Traitement des données

A la fin du rayage, les données sont stockées par le micro-ordinateur. Pour le traitement, elles sont transférées sur un ordinateur Apple Macintosh.

Les données sont traitées à l'aide du programme informatique Igor\*. Ce programme permet d'automatiser le traitement et la représentation graphique des données. Il est ainsi possible de générer diverses représentations des résultats obtenues lors des rayages.

### 3.2.4 Interprétation des résultats

La figure 3.6 représente l'image obtenue avec un microscope électronique à balayage (MEB) d'une raie effectuée sur un substrat d'aluminium avec un dépôt d'argent de 2  $\mu\text{m}$ . Dans le but d'obtenir une mauvaise adhésion, le nettoyage ainsi que l'effluage du substrat n'ont pas été effectués. Ainsi, l'arrachage de la couche à la fin de la raie n'est pas typique.

---

\* Igor, de Wavemetrics, Lake Oswego, USA.



Fig. 3.6 : Vue d'une raie obtenue au microscope électronique à balayage. Cas représentatif d'une mauvaise adhésion.

On remarque sur le bord de la raie l'apparition de vagues. La partie de la raie où la couche est arrachée montre que ces vagues sont propres au dépôt.

La figure 3.7 représente la force tangentielle et la force normale en fonction de la distance de rayage obtenues. On observe une transition qui est mise en évidence sur la figure 3.8, montrant la force tangentielle en fonction de la force normale. La transition susmentionnée correspond à l'apparition des vagues sur la raie (Fig. 3.6). Il est ainsi possible, en se référant aux courbes reproduisant les forces obtenues lors du rayage, de déterminer la force normale qui correspond à l'apparition des vagues.

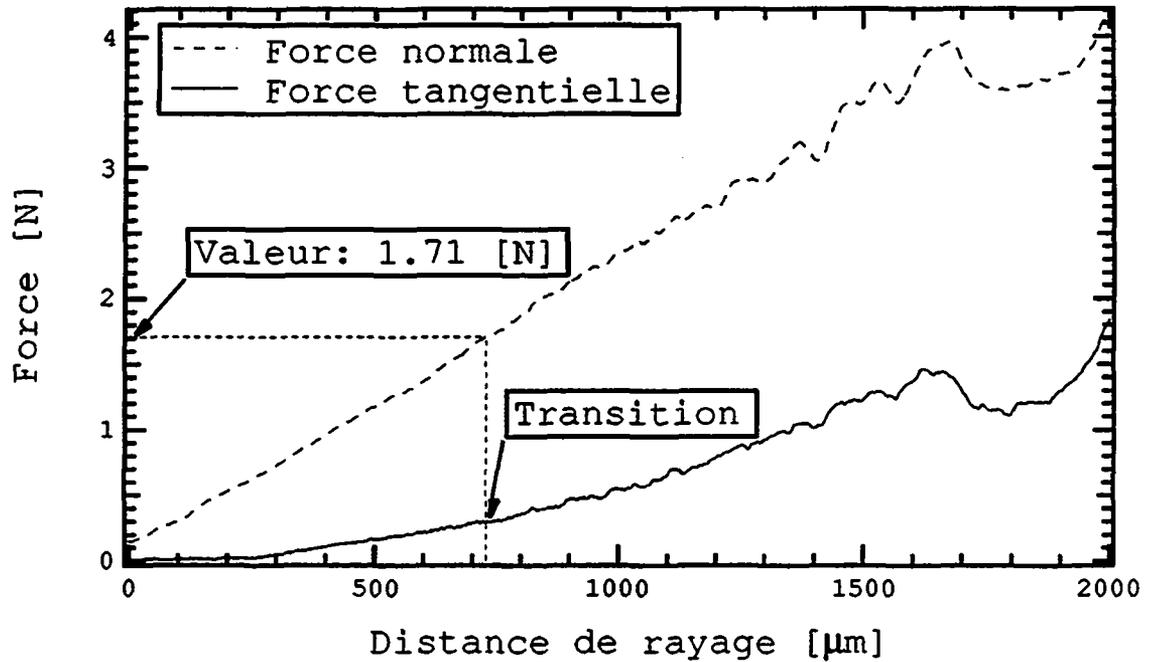


Fig. 3.7 : Représentation de la force normale  $F_N$  et de la force tangentielle  $F_T$  obtenus lors du rayage reproduit à la figure 3.6.

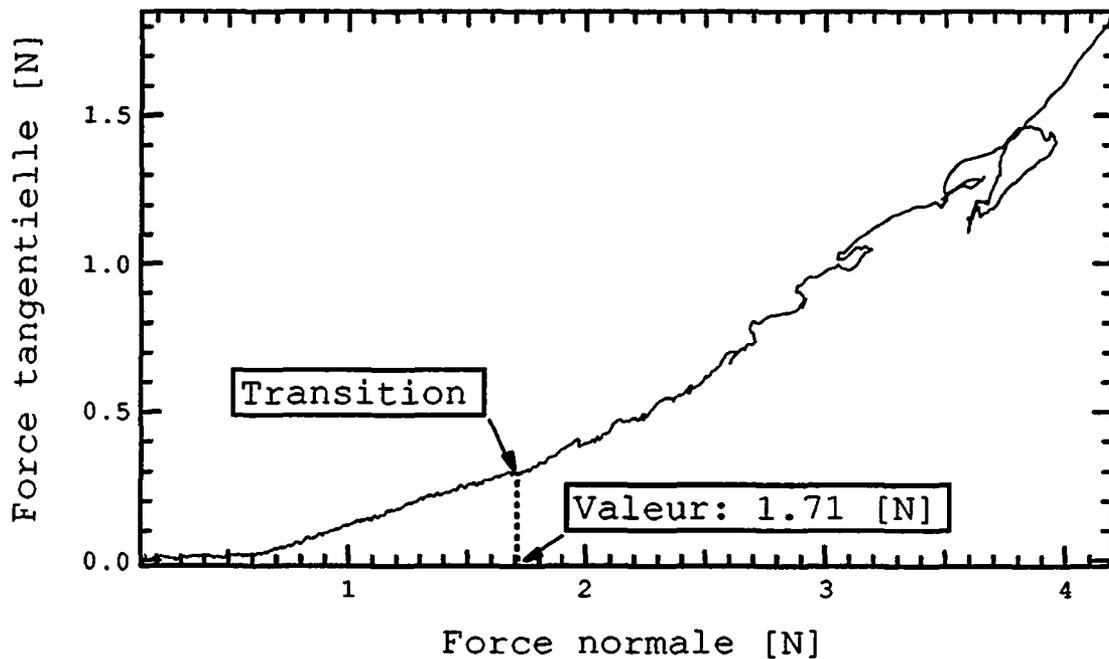


Fig. 3.8 : Représentation de la force tangentielle  $F_T$  en fonction de la force normale  $F_N$  lors du rayage illustré sur la figure 3.6.

La détermination de la force normale à partir des courbes représentant les différentes forces mesurées lors du rayage offre plusieurs avantages:

- La force normale obtenue dépend dans une moindre mesure de l'expérimentateur.
- La résolution est plus élevée.
- La procédure est plus simple et plus rapide.

### **3.3. MICRODUROMETRE**

La dureté des substrats et des couches a été obtenue à l'aide d'un microduromètre développé au sein de L'Institut de Génie Atomique du Département de Physique de l'EPFL. Cet appareil est prévu pour effectuer des microindentations et est de ce fait moins polyvalent que le scléromètre du LMPH.

On indique ci-dessous les caractéristiques principales:

L'indentation se fait horizontalement à l'aide d'une pyramide en diamant Vickers.

La force normale minimale mesurable est de  $1.0 \cdot 10^{-4}$  N. (Au lieu de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  N avec le scléromètre).

Pour les indentations, on utilise une force maximale de 0.1 N. L'acquisition de la force normale et de la distance de pénétration se font de façon automatique.

L'ordinateur représente la courbe de charge-décharge. Un système optique permet de mesurer la diagonale de l'indentation. A l'aide de cette valeur, l'ordinateur calcule la dureté  $H_v$ .

### **3.4 PROFILOMETRE**

Les mesures de l'épaisseur des dépôts et de leur rugosité ont été effectués à l'aide de profilomètres Alpha-Step 200 de Tencor. Les deux appareils utilisés appartiennent respectivement au Laboratoire de Chimie Technique et au Laboratoire de Céramique de l'EPFL.

#### **Mesure de l'épaisseur:**

Une plaque de verre est placée à côté des substrats sur le porte-échantillon de l'appareil de pulvérisation cathodique avant la déposition. Le cache en aluminium laisse apparaître une zone circulaire de la plaque.

Après la déposition, le cache est enlevé. La marche ainsi obtenue permet la mesure de l'épaisseur du dépôt. L'effet de bord dû au cache apparaît sur une distance de 0.3 mm environ.

### Mesure de la rugosité:

On caractérise la rugosité à l'aide de la rugosité moyenne  $R_a^*$ :

$$\{3.1\} \quad R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y| \, dx$$

$l_m$  : longueur d'évaluation

$y$ : écart par rapport à la moyenne.

Le paramètre  $R_a$  ne donne pas d'information sur la morphologie, car il est seulement la mesure de la déviation moyenne par rapport à un zéro imaginaire. Toutefois, en pratique  $R_a$  est le paramètre le plus utilisé.

### Réglages utilisés pour la mesure:

Diamètre pointe:	2 $\mu\text{m}$
Force appliquée:	4 mg
Longueur du profil:	400 $\mu\text{m}$
Nombre de points acquis:	2000
Vitesse de translation:	0.2 $\mu\text{m/s}$
Résolution verticale:	5 $\text{\AA}$
Résolution horizontale:	400 $\text{\AA}$

Les valeurs de la rugosité moyenne  $R_a$  indiquées dans le chapitre 4 sont calculées à partir d'un minimum de 5 mesures. On utilise l'écart-type pour indiquer la dispersion des mesures.

## 3.5 SPECTROSCOPIE AUGER

La méthode de la spectroscopie Auger permet de déterminer la composition chimique des couches superficielles d'un solide. Après l'émission d'un électron secondaire sous le bombardement des électrons primaires d'une énergie de quelques keV, un électron d'un niveau énergétique supérieur prend la place libre. L'énergie ainsi libérée peut être transmise à un troisième électron du même atome, qui est alors émis. Les niveaux énergétiques des différentes transitions Auger d'un atome sont caractéristiques de cet atome. Par conséquent, l'énergie d'une transition Auger permet d'identifier l'atome, si celui-ci a au moins trois électrons. Comme le libre parcours moyen des électrons Auger est de l'ordre de quelques couches atomiques, l'information obtenue ne vient que de la surface.

---

\* Définit par la norme DIN 4768.

En décapant la surface à l'aide d'un bombardement ionique, pendant ou en alternance avec l'analyse, il est possible d'obtenir un profil en profondeur de la composition. Les modèles théoriques ne permettent pas de quantifier de façon satisfaisante la vitesse de décapage. Pour pouvoir comparer les vitesses de décapages, on utilise des références. La référence la plus fréquemment utilisée est l'oxyde de tantale obtenu par anodisation.

Le Laboratoire de Métallurgie Chimique dispose d'un équipement de spectroscopie Auger Perkin Elmer 660. Cet appareil a été utilisé pour déterminer l'épaisseur des couches d'oxyde des substrats, obtenus par anodisation ou par oxydation thermique.



## **4. RESULTATS**

La première section contient tous les résultats qui concernent uniquement les substrats: la fabrication des films d'oxyde par anodisation et oxydation thermique ainsi que l'influence de ces modes de préparation sur la dureté et la rugosité des substrats.

La deuxième section décrit la mise au point des conditions de déposition.

La troisième section expose l'effet de l'oxydation des substrats et des traitements thermiques sur la dureté des films.

La quatrième section présente les résultats obtenus lors du test par rayage avec les différents couples étudiés.

### **4.1 PREPARATION DE LA SURFACE DES SUBSTRATS**

#### **4.1.1 Anodisation de l'aluminium**

La croissance de la couche d'oxyde des substrats en aluminium à l'aide d'une oxydation thermique nécessite des traitements de plusieurs dizaines d'heures. Ces traitements peuvent avoir une influence non négligeable sur les propriétés du substrat. Pour cette raison, il a été décidé d'utiliser l'anodisation pour faire croître la couche d'oxyde.

L'aluminium forme spontanément à sa surface une couche d'oxyde dense de quelques dizaines d'Angström ( $\sim 25 \text{ \AA}$ ). L'épaisseur de la couche dépend de l'environnement dans lequel se trouve l'aluminium. Une température ou une humidité plus élevée tendent à augmenter l'épaisseur de la couche.

La figure 4.1 schématise le montage utilisé pour effectuer l'anodisation:

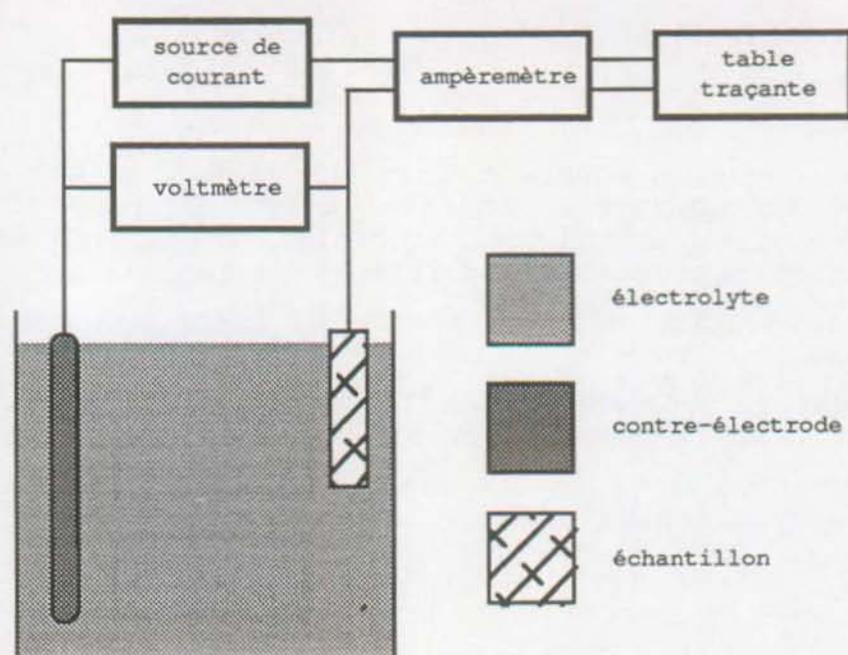


Fig. 4.1: Schéma du montage utilisé pour l'anodisation. Source: Dr. K. Wittmer, modèle TF 36/2. Ampèremètre: Keithley, modèle 177 DM. Voltmètre: Keithley, modèle 197. Table traçante: Houston, modèle 2000.

Le substrat est partiellement immergé. La contre-électrode est en graphite. La source peut être limitée en tension et en courant. On place en série dans le circuit un ampèremètre.

Trois électrolytes, communément utilisés dans l'industrie pour obtenir des couches d'oxydes denses, proches des oxydes naturels, ont été utilisés pour faire des essais préliminaires: Acide tartrique, 20 g/l; Acide borique, 50 g/l; Tartrate d'ammonium, 20 g/l.

L'acide tartrique s'est avéré être le mieux adapté. En effet, les courants stationnaires sont les plus faibles et ont été atteint le plus rapidement. (Voir figure 4.2)

Les conditions d'anodisation suivantes ont été appliquées:

- Electrolyte: Acide tartrique 20 g/l.
- Surface immergée de l'échantillon: 4.8 cm<sup>2</sup>.
- Courant limite: 9 mA.
- Tensions d'anodisation:
  - Condition 1: 8 V
  - Condition 2: 16 V
  - Condition 3: 32 V

En utilisant la sortie proportionnelle en tension du multimètre, on représente sur une table traçante le courant en fonction du temps. Une intégration par pesée de la courbe permet de déterminer la charge consommée pendant l'anodisation. En mesurant ultérieurement l'épaisseur de la couche d'oxyde, il est possible de calculer le rendement de l'anodisation. La

consommation de charge minimale est donnée par la loi de Faraday.

La figure 4.2 montre l'évolution du courant en fonction du temps dans le cas d'une anodisation où la tension est limitée à 16 V:

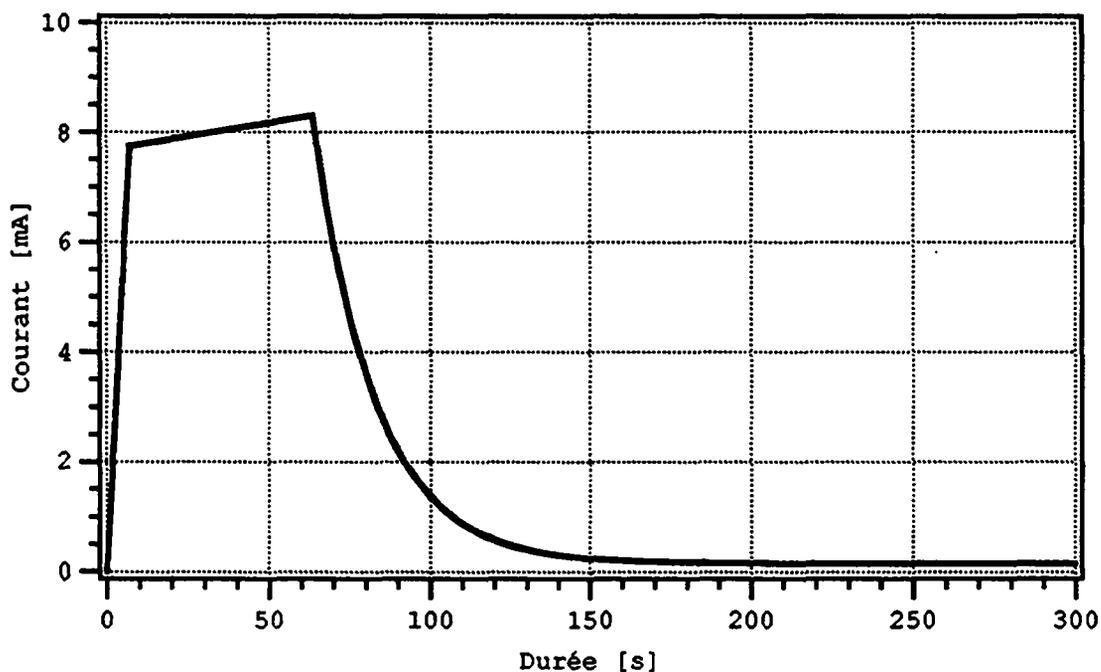


Fig. 4.2 : Courbe représentant l'évolution du courant en fonction du temps lors d'une anodisation où la tension est limitée à 16 V et le courant à 9 mA environ.

En comparant les différentes tensions d'anodisation (8 V, 16 V et 32 V) avec les charges calculées, on remarque une proportionnalité entre les tensions et les charges. (Fig. 4.3)

Tension d'anodisation [V]:	Charge [C]:
8	0.3
16	0.7
32	1.3

Fig. 4.3 : Charges consommées lors de l'anodisation pour les différentes tensions. Les valeurs sont des moyennes obtenues à l'aide de quatre anodisations au moins.

Les rendements calculés sur la base des charges appliquées lors de l'anodisation sont faibles, de l'ordre de 20 %.

#### Mesure de l'épaisseur des films d'oxyde par spectroscopie Auger:

L'épaisseur des films d'oxyde a été déterminée à l'aide de profils effectués par spectroscopie Auger. La valeur de l'épaisseur est prise lorsque le signal de l'oxygène atteint 50% de sa valeur maximale. Des profils de référence ont été effectués lors de chaque séance de mesure avec des oxydes de tantale d'épaisseur connue. Mathieu [88] donne 3.32 pour le rapport de la vitesse de décapage entre l'oxyde de tantale et l'oxyde d'aluminium.

Pour différents substrats anodisés selon la même procédure, la valeur obtenue pour l'épaisseur de la couche d'oxyde est reproductible. La figure 4.4 représente les profils AES obtenus pour l'oxygène avec 3 échantillons, respectivement anodisés avec une tension de 8 V, 16 V et 32 V.

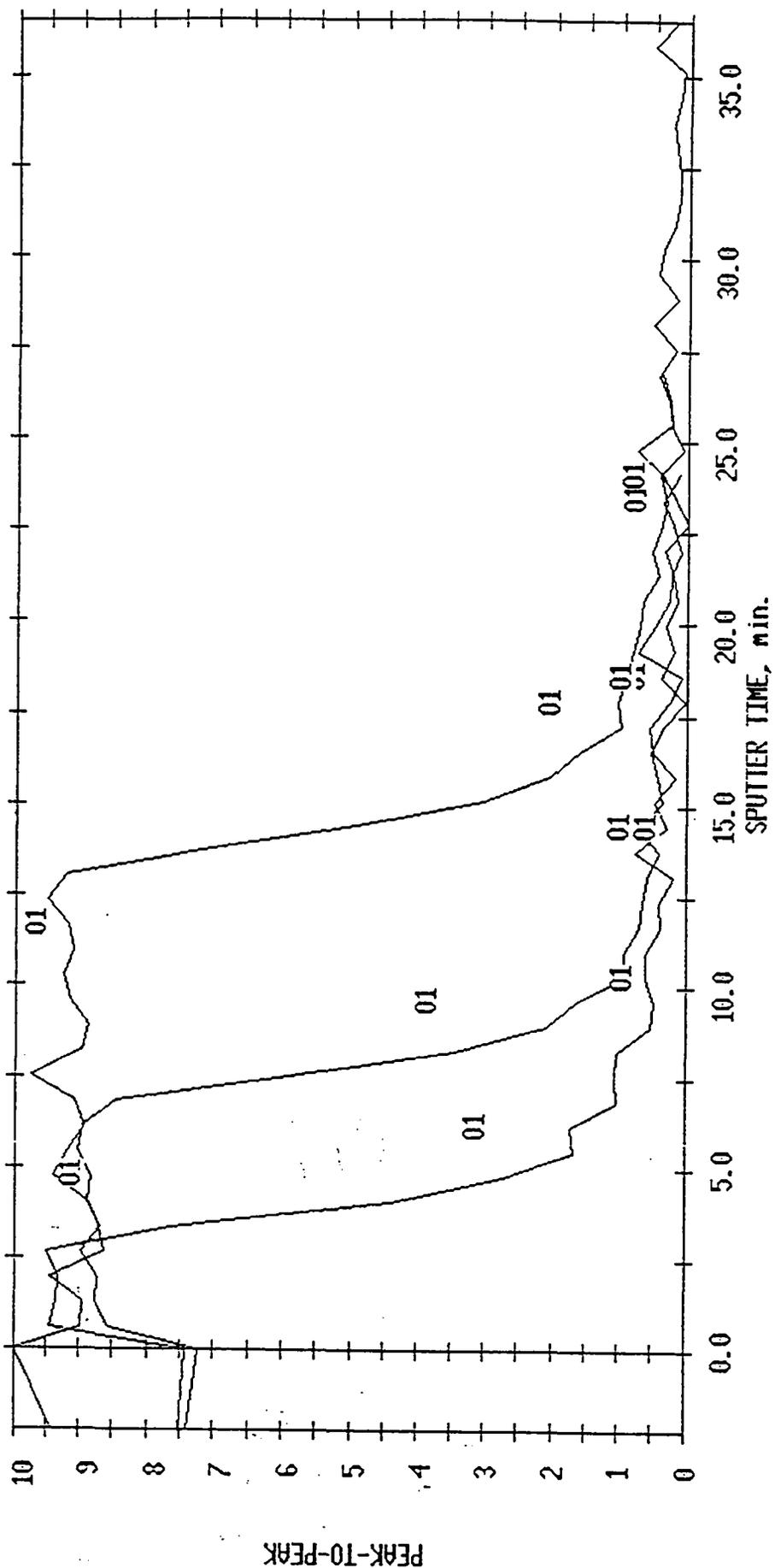


Fig. 4.4 : Représentation des profils Auger de l'oxygène pour trois substrats anodisés, respectivement avec 8 V, 16 V et 32 V. L'ordonnée indique l'intensité relative du signal, l'abscisse la durée du profil.

Les rapports entre l'épaisseur des différentes couches d'oxydes et l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle, ainsi que l'épaisseur calculée sont indiqués sur la figure 4.5. On observe une proportionnalité entre la tension d'anodisation et l'épaisseur des films.

Substrat:	Rapport:	Epaisseur, Å:
Oxyde naturel	1	25
Tension d'anod. 8 V	1.8	45
Tension d'anod. 16 V	3.5	88
Tension d'anod. 32 V	6.8	170
Oxydation thermique à 400°C pendant 50 heures à l'air:	2.8	70

Fig. 4.5: Rapport entre l'épaisseur de la couche et l'épaisseur de l'oxyde naturel. Epaisseur calculée à l'aide des données de Mathieu [88].

On indique également, à titre de comparaison, l'épaisseur d'un film d'oxyde obtenu par oxydation thermique, effectuée à l'air à 400°C avec un four Solo 8003. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K relié à un appareil de lecture digital. La nacelle contenant les échantillons est préchauffée dans le four. Après l'oxydation thermique, l'échantillon est immédiatement retiré de la nacelle et refroidi à l'air ambiant.

Des épaisseurs de la couche d'oxyde comparable à celles obtenues lors de l'anodisation ne peuvent être atteintes qu'au moyen d'oxydations thermiques de plusieurs dizaines d'heures.

La littérature [89] indique comme rapport entre l'épaisseur de la couche et la tension d'anodisation une valeur de 14 Å/V. Ces épaisseurs ont été mesurées à l'aide de techniques interférométriques. En utilisant les données de Mathieu [88] pour le calcul des épaisseurs, le rapport est inférieur à la moitié de cette valeur.

Il est possible que le rapport des vitesses de décapage déterminé par Mathieu [88], pour des films obtenus par oxydation thermique, ne soit pas applicable à des couches anodisées.

#### *Influence de l'effluvage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde:*

L'anodisation et l'oxydation thermique permettent de modifier l'épaisseur du film d'oxyde du substrat de façon contrôlée. Il faut alors que les processus utilisés ultérieurement ne modifient plus l'épaisseur du film. Le but de ces mesures est de mettre en évidence une éventuelle influence de l'effluvage sur l'épaisseur du film.

Deux substrats ont été étudiés à l'aide de profils Auger. On indique les résultats dans la figure 4.6:

Substrats:	Rapport:	Epaisseur, Å:
Oxydation thermique à 400°C pendant 50 heures	2.8	70
Oxydation thermique à 400°C pendant 50 heures + attaque plasma standard, 5'	1	25

Fig. 4.6: Rapport entre l'épaisseur de la couche et l'épaisseur de l'oxyde naturel. Epaisseur calculée à l'aide des données de Mathieu [88].

Il apparaît que l'attaque plasma diminue l'épaisseur de l'oxyde au moins jusqu'à l'épaisseur de l'oxyde naturel. Ces résultats impliquent qu'il ne convient pas d'utiliser d'effluvage lors de la déposition avec des séries d'échantillons dont les substrats sont oxydés.

#### 4.1.2 Anodisation du zinc

Les films d'oxyde formés à la surface du zinc sont de nature complexe. L'anodisation du zinc n'est ainsi pas comparable à l'anodisation de l'aluminium. De nombreuses recherches ont été effectuées dans ce domaine au cours des dernières années. Il s'avère en effet que l'anodisation du zinc est une alternative à la chromatation, processus qui engendre de nombreux problèmes écologiques. Une partie importante des résultats obtenus est publiée sous forme de brevets.

Paatsch [90] propose l'électrolyte suivant:

180 g/L  $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$   
 90 g/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
 73 g/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 30 g/L NaOH

L'auteur indique une plage d'utilisation de l'électrolyte de 20 à 30 °C, et un pH de 11.4. Pour obtenir des couches de plusieurs dizaines de microns, il faut utiliser des sources de tension alternative. Des couches plus minces peuvent être obtenues à l'aide de sources de tension continue.

On se sert du même montage que pour l'anodisation de l'aluminium. Il est nécessaire d'utiliser un agitateur pour pouvoir maintenir l'homogénéité de l'électrolyte.

Diverses expérimentations nous ont amenés à appliquer les paramètres d'anodisation suivants:

*Condition 1:* Courant limite: 0.1 A, Tension limite: 8V, durée: 10 s.

Condition 2: Courant limite: 0.1 A, Tension limite: 8V,  
durée: 20 s.

Condition 3: Courant limite: 0.1 A, Tension limite: 20V,  
durée: 10 s.

Contrairement à l'anodisation de l'aluminium, le courant reste constant pendant l'anodisation du zinc.

#### Épaisseur des films d'oxydes du zinc:

L'épaisseur des différents films d'oxyde obtenus a été déterminée, comme pour les films d'oxyde d'aluminium, à l'aide de profils effectués par spectroscopie Auger.

On ne trouve pas, dans la littérature, des données indiquant le rapport entre la vitesse de décapage de l'oxyde de zinc et celle d'une référence connue. Pour quantifier les profils obtenus, la démarche suivante a été appliquée:

Des dépôts de 0.1  $\mu\text{m}$  de zinc ont été effectués à l'aide de l'appareil de pulvérisation cathodique. Le substrat est une plaquette de verre recouverte d'une couche oxydée, constituée d'un alliage d'indium et de titane. Cette couche est conductrice, permettant ainsi d'effectuer des profils Auger.

Les dépôts sont oxydés à l'air dans un four. L'épaisseur de la couche d'oxyde de zinc est mesurée à l'aide d'un profilomètre.

Le rapport obtenu en comparant la vitesse de décapage de l'oxyde de tantale et la vitesse de décapage de l'oxyde de zinc est 2.95.

Pour différents substrats anodisés selon la même procédure, l'épaisseur de la couche d'oxyde est reproductible. Des profils effectués sur le même substrat donnent également des résultats reproductibles.

On indique dans la figure 4.7 le rapport obtenu entre l'épaisseur des différentes couches d'oxyde et l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle, ainsi que l'épaisseur calculée.

Substrats:	Rapport:	Epaisseur, Å:
Oxyde naturel	1	120
<b>Substrats anodisés:</b>		
Condition 1	1.7	205
Condition 2	2.1	250
Condition 3	3.3	395
<b>Substrats oxydés thermiquement:</b>		
Oxydation thermique à 250°C pendant 60 minutes:	1.75	210
Oxydation thermique à 200°C pendant 30 minutes:	1.15	140
Oxydation thermique à 200°C pendant 60 minutes:	1.3	155
Oxydation thermique à 200°C pendant 120 minutes:	1.6	190

Fig. 4.7 : La première colonne décrit le traitement effectué sur les différents substrats. La colonne "Rapport" indique le rapport entre l'épaisseur de la couche et l'épaisseur de l'oxyde naturel. Ces valeurs sont des moyennes de 3 mesures au moins. L'épaisseur a été calculée à l'aide du rapport des vitesses de décapage entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de tantale.

Le tableau 4.7 indique aussi l'épaisseur de couches d'oxyde formée par oxydation thermique. Quelques dizaines de minutes d'oxydation suffisent pour obtenir une augmentation importante de l'épaisseur de la couche.

L'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle a été mesurée par ellipsométrie [91]. Les valeurs obtenues se situent entre 80 et 100 Å. La valeur de 120 Å trouvée ici est du même ordre de grandeur.

#### **4.1.3 Influence de l'anodisation et des oxydations thermiques sur la rugosité du substrat**

La rugosité du substrat influe la valeur de la force normale critique  $F_{N,C}$ , lors d'un test par rayage. Il est ainsi important de connaître la rugosité des différents substrats utilisés.

##### **Substrat en aluminium:**

La figure 4.8 donne, pour différents modes de préparation du substrat, les valeurs respectives de la rugosité.

Substrats étudiés:	R <sub>a</sub> [Å]:	Ecart-type:
Sans oxydation:	85	15
Anodisé, tension limitée à 32 V:	125	11
Oxydation thermique, 400°C pendant 60':	128	13

Fig. 4.8 : La première colonne décrit les substrats sur lesquels des mesures de rugosité ont été effectuées. La deuxième colonne indique les valeurs respectives pour le R<sub>a</sub>. Ces valeurs sont la moyenne de 6 mesures au moins. L'écart-type décrit la dispersion des mesures.

La figure 4.9 représente trois profils obtenus sur chacun des trois substrats étudiés.

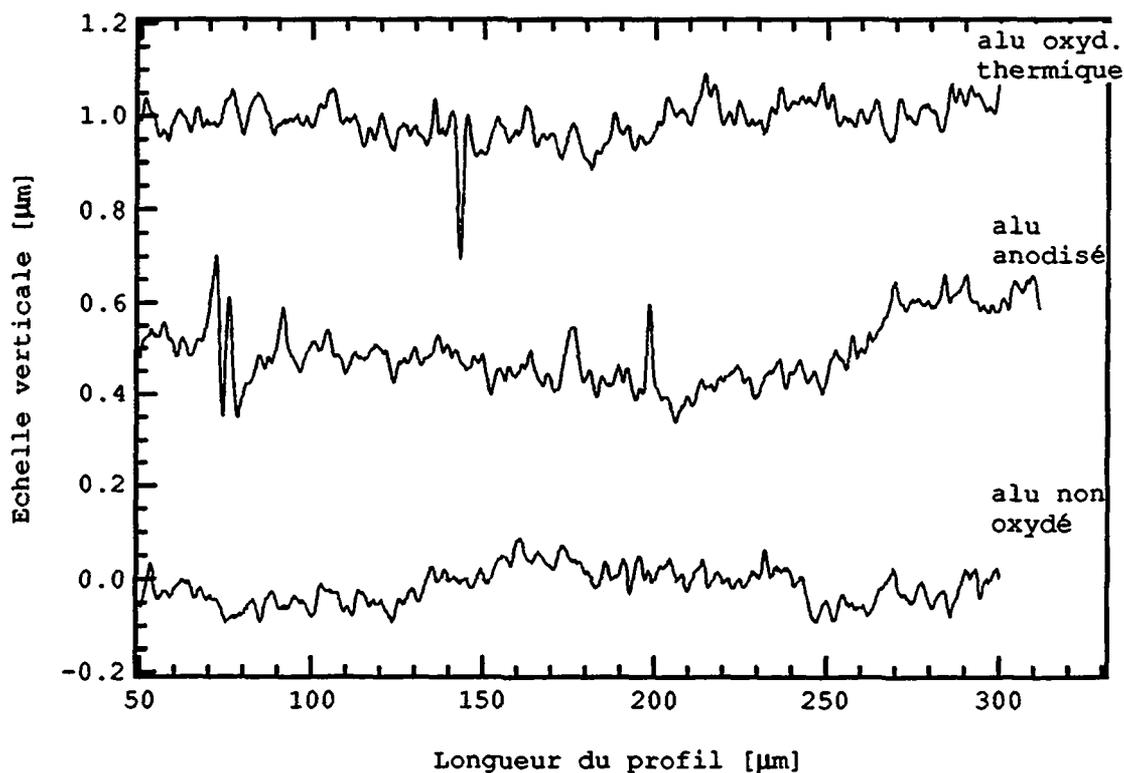


Fig. 4.9 : Représentation de trois profils obtenus chacun avec l'un des trois échantillons étudiés. Pour une meilleure représentation, les graphiques ont été décalés de 0.5 µm.

La rugosité des substrats oxydés thermiquement ou anodisés est légèrement supérieure à celle de l'échantillon non traité. Les images au MEB de ces différentes surfaces permettent de tirer les mêmes conclusions.

### Substrat en zinc:

La figure 4.10 résume les préparations de surface appliquées aux substrats de zinc et les valeurs respectives obtenues pour la rugosité.

Substrats étudiés:	R <sub>a</sub> [Å]:	Ecart-type:
Sans oxydation	95	9
<i>Substrats avec oxydation thermique:</i>		
250°C pendant 60':	292	17
200°C pendant 30':	103	5
200°C pendant 60':	111	8
200°C pendant 120':	122	9
<i>Substrats anodisés:</i>		
Anodisation pendant 20 s	129	20
Anodisation pendant 40 s	174	24

Fig. 4.10: La première colonne décrit les substrats sur lesquels des mesures de rugosité ont été effectuées. Pour les substrats anodisés, la tension est limitée à 8 V et le courant à 0.1 A. La deuxième colonne indique les valeurs respectives pour le R<sub>a</sub>. Ces valeurs sont la moyenne de 6 mesures au moins. L'écart-type décrit dispersion des mesures.

On représente dans la figure 4.11 des profils obtenus sur quatre substrats:

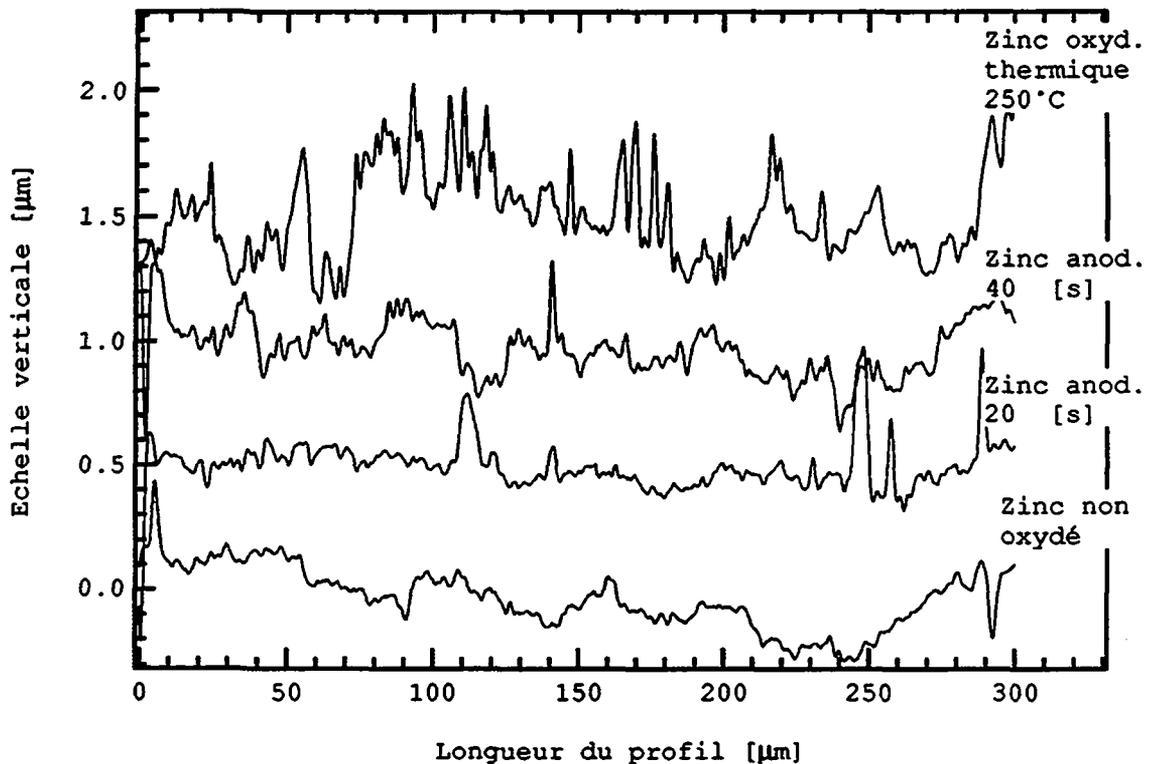


Fig. 4.11: Représentation de profils obtenus sur quatre substrats: sans oxydation, anodisés pendant 20 s et 40 s respectivement, préparé par oxydation thermique à 250°C. Pour une meilleure représentation, les graphiques ont été décalés de 0.5 µm.

Les résultats indiquent une forte augmentation de la rugosité lors des oxydations thermiques effectués à 250°C. Toutefois, lorsqu'on diminue la température d'oxydation à 200°C, les augmentations de rugosité deviennent faibles. L'augmentation de la rugosité est également moindre pour les substrats anodisés.

Les images prises au MEB montrent que dans le cas des oxydations thermiques, l'augmentation de la rugosité est due à la croissance de grains. Dans le cas des échantillons anodisés, il y a formation d'une couche superficielle dont la rugosité augmente avec l'épaisseur.



Fig. 4.12: Image au MEB d'un substrat de zinc pur non traité. Agrandissement: 20'000 x.

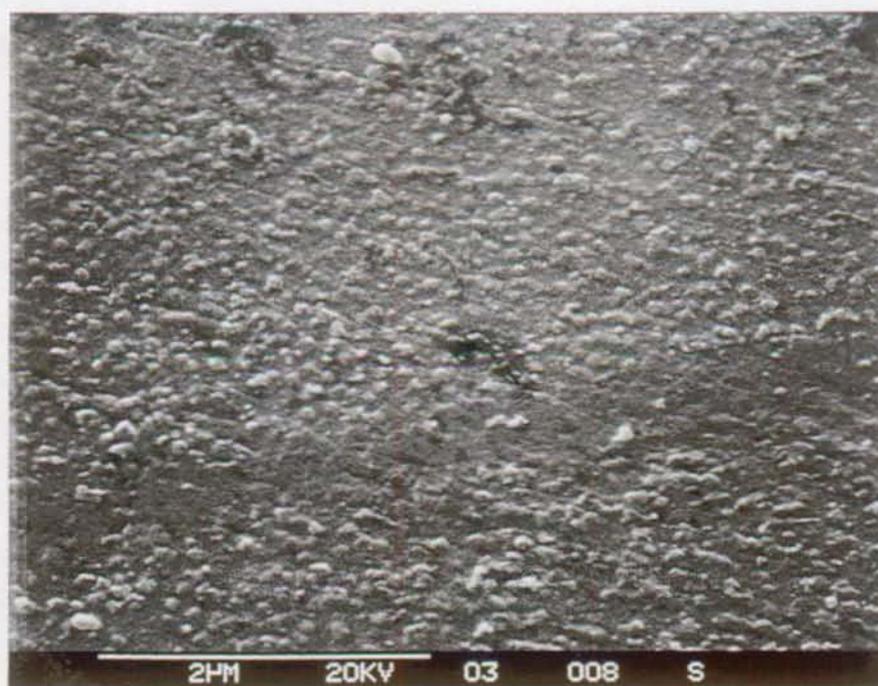


Fig. 4.13: Image au MEB d'un substrat ayant subi un oxydation thermique à 250°C pendant 60'. Agrandissement: 20'000 x.

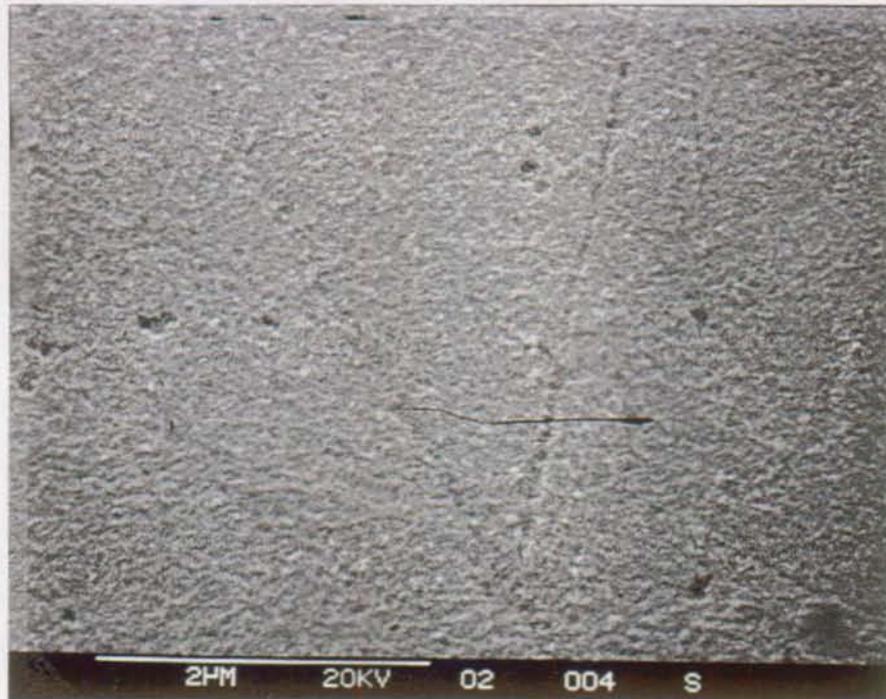


Fig. 4.14: Image au MEB d'un substrat ayant subi une anodisation (8 V, 40 s, 0.1 A). Agrandissement: 20'000 x.

#### 4.1.4 Influence de l'anodisation et des oxydations thermiques sur la dureté du substrat

La dureté a un effet sur la valeur de la force normale critique,  $F_{N,C}$ . Il convient ainsi de déterminer les variations de dureté qui peuvent être engendrées par l'anodisation et les oxydations thermiques.

Les valeurs données ci-dessous sont les moyennes de cinq mesures au moins:

*Substrat en aluminium:*

On rappelle que les substrats en aluminium ont subi un précuit de 8 heures à 350°C, pour permettre une relaxation des contraintes.

Sans oxydation thermique:	H <sub>v</sub> : 21
Oxydation thermique à 400°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 19
Oxydation thermique à 400°C pendant 30':	H <sub>v</sub> : 19
Oxydation thermique à 400°C pendant 60':	H <sub>v</sub> : 18
Oxydation thermique à 200°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 19
Oxydation thermique à 300°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 18

*Substrats en zinc:*

Sans oxydation thermique:	H <sub>v</sub> : 51
Oxydation thermique à 100°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 49
Oxydation thermique à 175°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 49
Oxydation thermique à 250°C pendant 15':	H <sub>v</sub> : 49
Oxydation thermique à 250°C pendant 30':	H <sub>v</sub> : 48
Oxydation thermique à 250°C pendant 60':	H <sub>v</sub> : 48

Pour les deux substrats, on constate une légère diminution de la dureté. Cette diminution reste toutefois faible.

## 4.2 MISE AU POINT DES CONDITIONS DE DEPOSITION DES COUCHES

Dans cette section, on décrit les essais qui ont permis de choisir les conditions de déposition pour les dépôts destinés à être rayés. Dans ce but, l'influence de la durée de déposition, de la puissance appliquée à la cathode et de la pression partielle d'argon sur la morphologie et l'épaisseur des couches a été étudiée. Dans un premier temps, on choisit des conditions de déposition de base. On varie alors un à un ces trois paramètres. Pendant la déposition, on mesure le courant qui traverse la cathode. L'épaisseur du dépôt est mesurée ultérieurement à l'aide d'un profilomètre.

L'alimentation de la cathode peut être utilisée dans trois modes différents: il est possible d'imposer la puissance, la tension ou le courant. Trois séries de dépôts identiques, une par mode de fonctionnement de l'alimentation, ont été effectuées sur une période de 2 semaines, avec une source d'argent. La meilleure reproductibilité a été observée en imposant la puissance. Dans ce mode, on n'observe pas de variation de l'épaisseur pour différents essais, mais des fluctuations inférieures au dixième de micromètre, pour des dépôts de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Pour cette raison, les essais décrits ci-dessous ont été effectués en imposant la puissance.

Pour étudier l'homogénéité de l'épaisseur des dépôts, l'opération suivante a été effectuée: 4 substrats en verre ont été placés sur un rayon du porte-substrat. Une déposition d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  a été effectuée. L'écart entre la valeur moyenne et les valeurs mesurées est inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$ . Ces mesures indiquent que la méthode de déposition choisie permet d'effectuer des dépositions avec des épaisseurs homogènes.

### Dépôts d'argent:

Le substrat utilisé pour la mise au point de la procédure de déposition est un alliage d'aluminium avec 9 % de silicium. Les conditions de déposition de base sont les suivantes: puissance 300 W; pression partielle d'argon  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mbar; durée de la déposition 20'.

La figure 4.15 présente les résultats obtenus avec les dépôts d'argent.

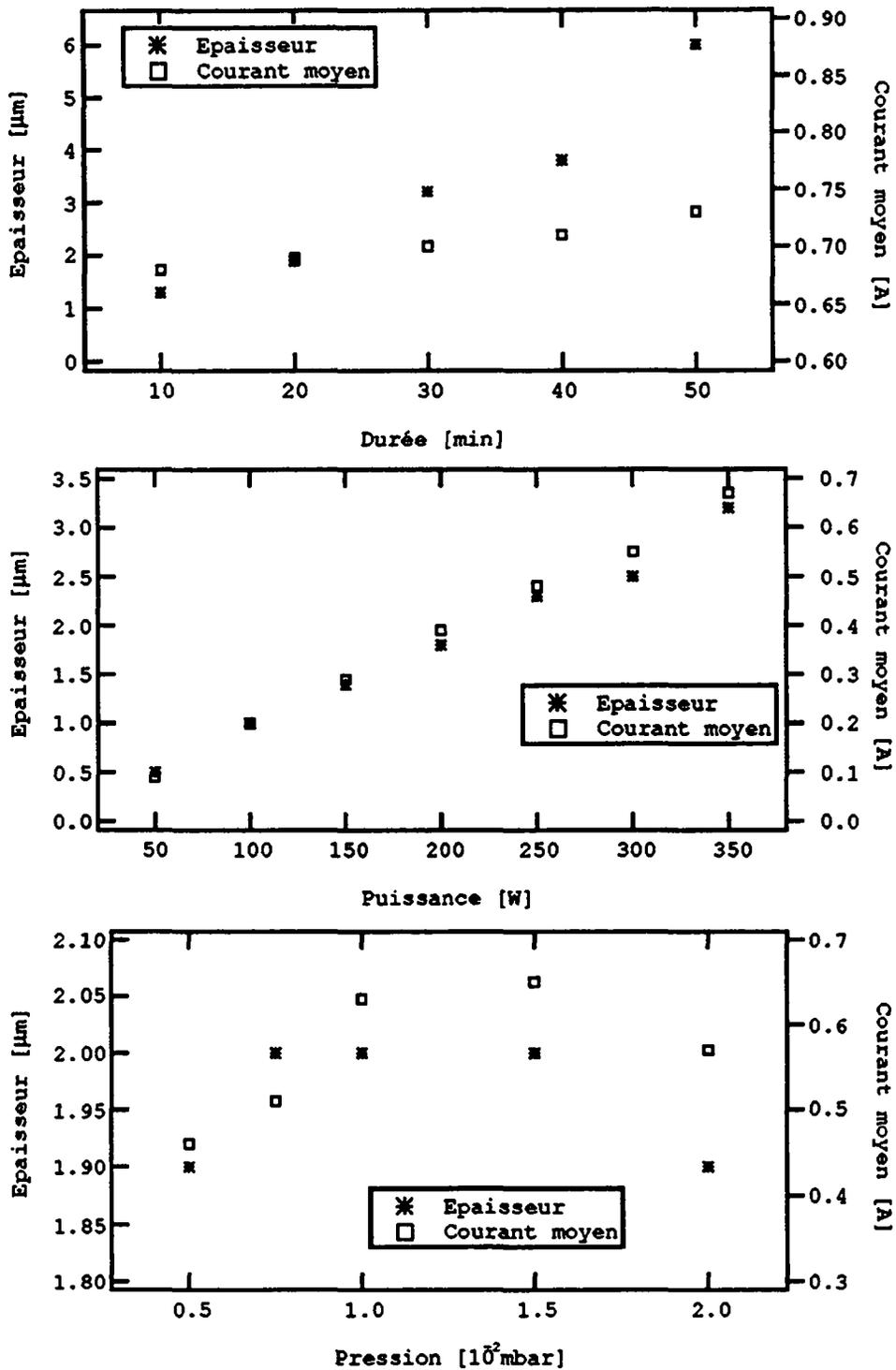


Fig. 4.15: Evolution de l'épaisseur du dépôt et du courant moyen en fonction de la durée de déposition, de la puissance imposée et de la pression partielle d'argon.

L'épaisseur est proportionnelle à la durée de déposition. Le courant augmente légèrement avec l'usure de la cible. Dans le cas présent, le phénomène est amplifié par le fait que la cible utilisée a déjà servi à de nombreuses dépositions. L'épaisseur et le courant augmentent linéairement avec la puissance. En

augmentant la pression partielle d'argon, l'épaisseur passe par un maximum.

La structure observée au MEB pour les dépôts obtenus en variant le temps de déposition et la puissance est toujours la même (fig. 4.16). La surface de la couche est formée de nodules. Leur taille augmente avec l'épaisseur du film.

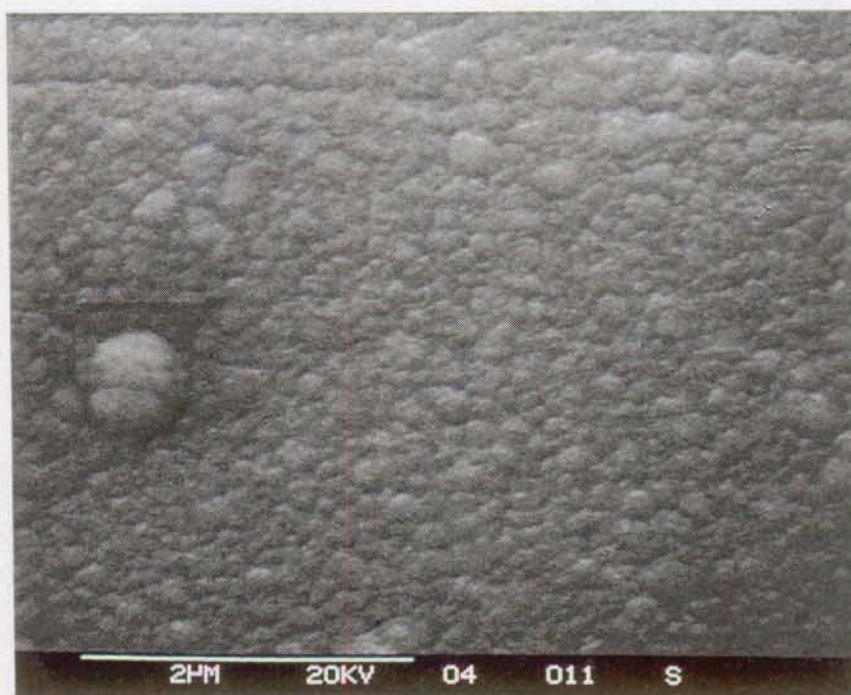


Fig. 4.16: Image au MEB d'une couche d'argent obtenue en utilisant les conditions de déposition de base. Agrandissement: 20000 x.

La variation de la pression partielle d'argon lors de la déposition influe peu l'épaisseur du dépôt. Toutefois, on observe une importante modification de la morphologie. Pour de faibles pressions, on observe au MEB aucun relief dû à l'argent, même en utilisant un agrandissement de 30'000 x. Avec l'augmentation de la pression, ces reliefs deviennent de plus en plus importants.

Parmi les trois paramètres étudiés, la pression partielle d'argon permet d'influer le plus directement la structure.

*Conditions de déposition pour les dépôts d'argent utilisés lors des tests par rayage:*

Les conditions indiquées ci-dessous permettent de fabriquer des dépôts d'une épaisseur de 2 µm.

Puissance: 300 W.

Pression d'argon dans la chambre:  $8.5 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Durée de la déposition: 18'.

Dépôts de zinc:

La figure 4.17 présente les résultats obtenus en effectuant des dépôts de zinc.

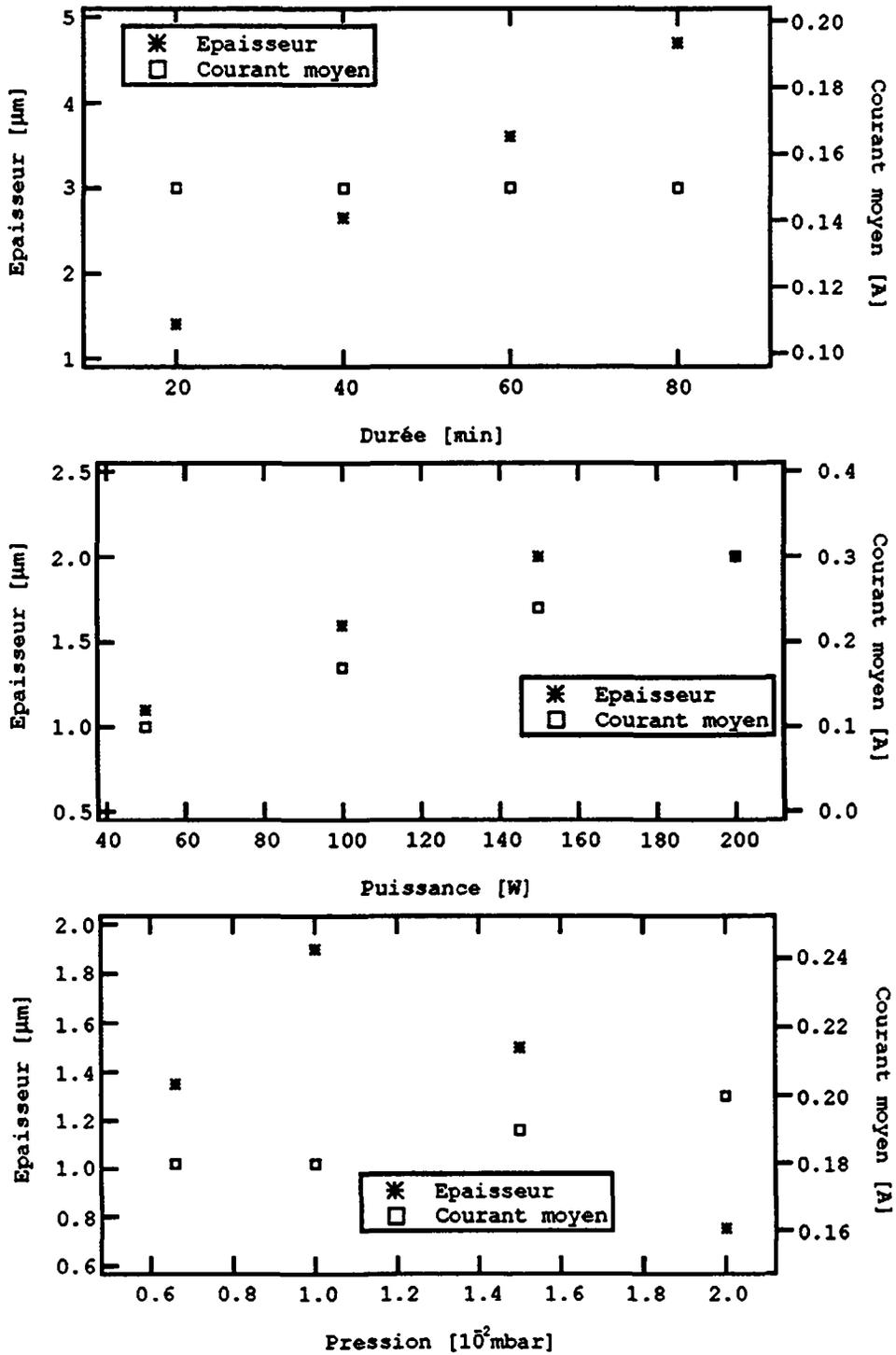


Fig. 4.17: Evolution de l'épaisseur du dépôt et du courant moyen en fonction de la durée de déposition, de la puissance imposée et de la pression partielle d'argon.

Les dépôts de zinc étudiés ont été effectués sur des substrats en aluminium pur (Raffinal). Les conditions de base suivantes ont été choisies: Puissance 100 W; Pression partielle d'argon  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mbar; Durée de la déposition 30'.

L'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec la durée de déposition. Le courant varie peu. La cible utilisée est peu usée. L'épaisseur du dépôt et le courant augmentent linéairement avec la puissance, sauf pour le dépôt effectué à 200 W. Dans ce cas, le plasma n'est plus stable. Le comportement observé en variant la pression est semblable à celui déjà observé avec l'argent. L'épaisseur passe par un maximum. Les variations relatives d'épaisseur sont toutefois plus importantes.

La structure des dépôts obtenus en variant le temps de déposition et la puissance est toujours la même. La surface de la couche est formée de nodules. Leur taille augmente avec l'épaisseur du film. Pour les conditions de dépositions de base, le diamètre approximatif de ces nodules est de  $0.3 \mu\text{m}$ .

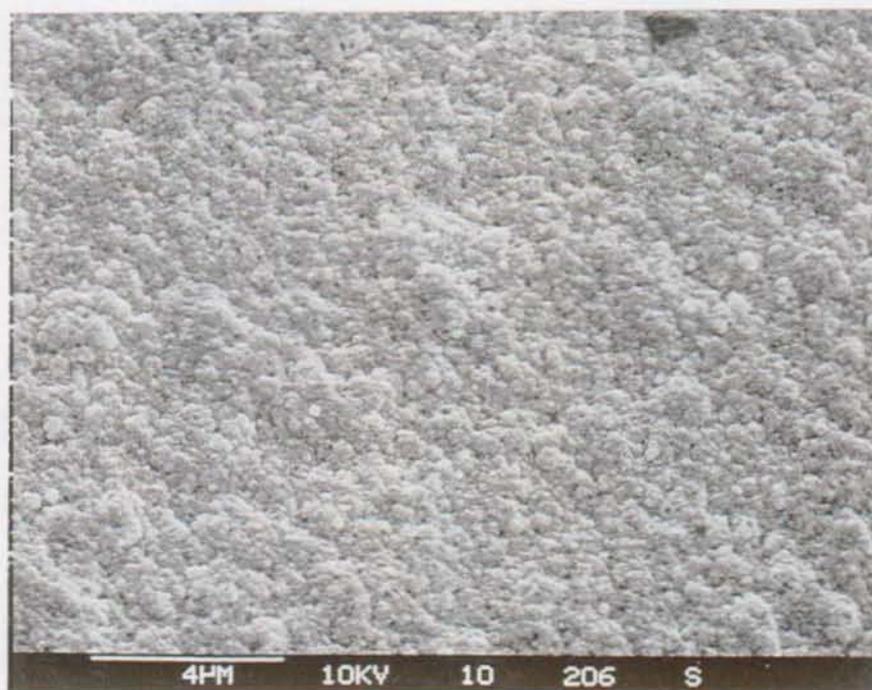


Fig. 4.18: Image au MEB d'une couche obtenue en utilisant les conditions de déposition de base. La structure plus fine qui apparaît est due à la couche de zinc. Agrandissement: 8750 x.

En variant la pression partielle d'argon, la morphologie varie peu d'un échantillon à l'autre. On peut remarquer que l'épaisseur des films diminue avec l'augmentation de la pression, d'une manière beaucoup plus importante que pour l'argent. Ce phénomène peut occulter les variations observées dans le cas de l'argent.

*Conditions de déposition pour les dépôts de zinc utilisés lors des tests par rayage:*

Les conditions de déposition suivantes permettent de former des dépôts d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ .

Puissance: 100 W.

Pression d'argon dans la chambre:  $1.0 \cdot 10^{-2}$ .

Durée de la déposition: 36'.

#### Dépôts d'aluminium:

Les dépôts d'aluminium étudiés ont été effectués sur des substrats en zinc (Rheinznk). Les conditions de base suivantes ont été choisies: Puissance 300 W; Pression partielle d'argon  $6.0 \cdot 10^{-3}$  mbar; Durée de la déposition 50'.

La figure 4.19 décrit les résultats obtenus en utilisant une cible en aluminium:

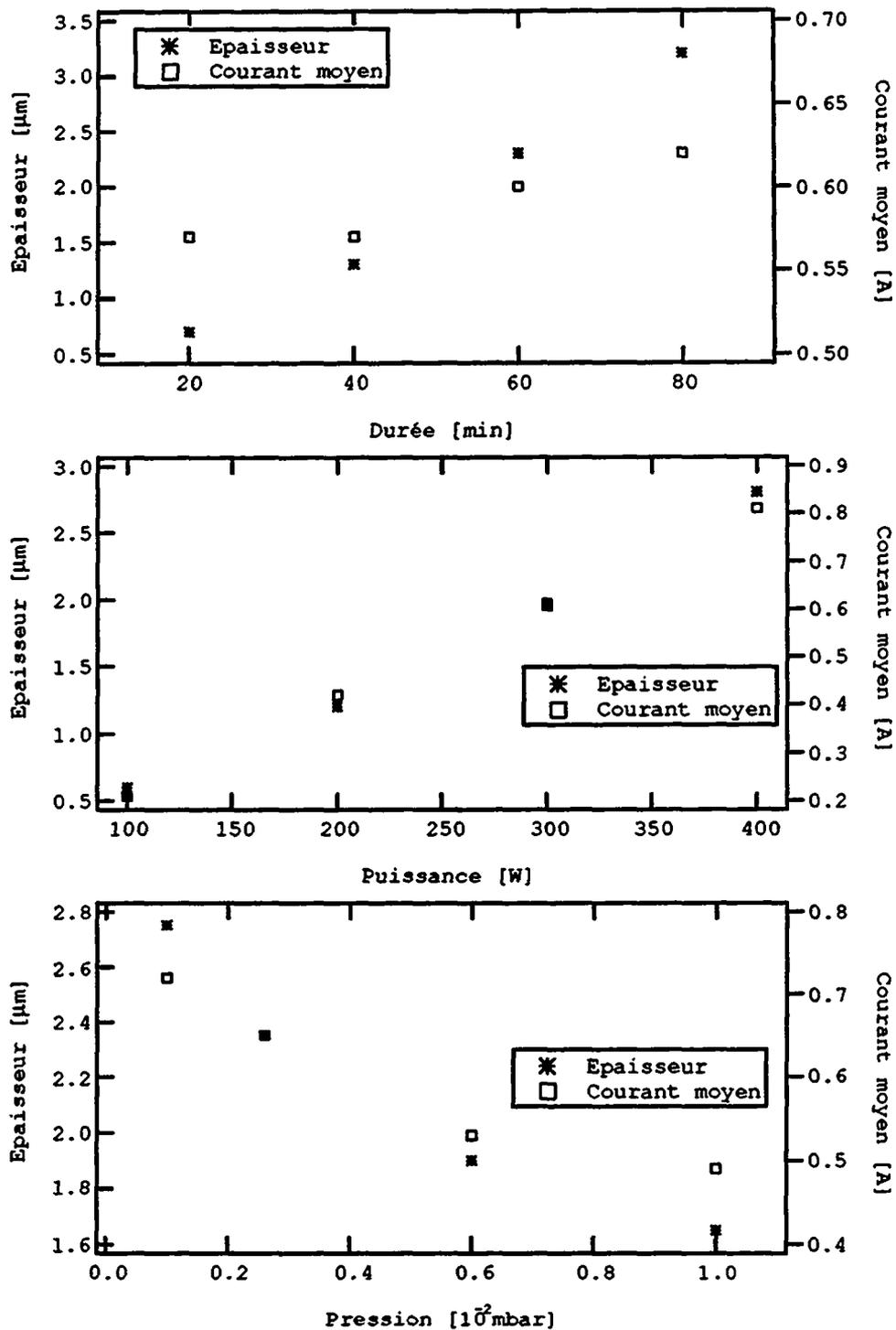


Fig. 4.19: Evolution de l'épaisseur du dépôt et du courant moyen en fonction de la durée de déposition, de la puissance imposée et de la pression partielle d'argon.

L'augmentation de l'épaisseur est linéaire avec la durée. Le courant augmente légèrement avec l'usure de la cible. En variant la puissance, on observe un comportement similaire à celui déjà observé avec les autres matériaux: L'épaisseur et le courant moyen augmentent linéairement avec la puissance. Dans la plage de pression choisie, l'épaisseur et le courant diminuent avec l'augmentation de la pression.

La surface est formée de cristallites. L'image au MEB de la figure 4.20 représente un dépôt obtenu en utilisant les conditions de déposition de base.

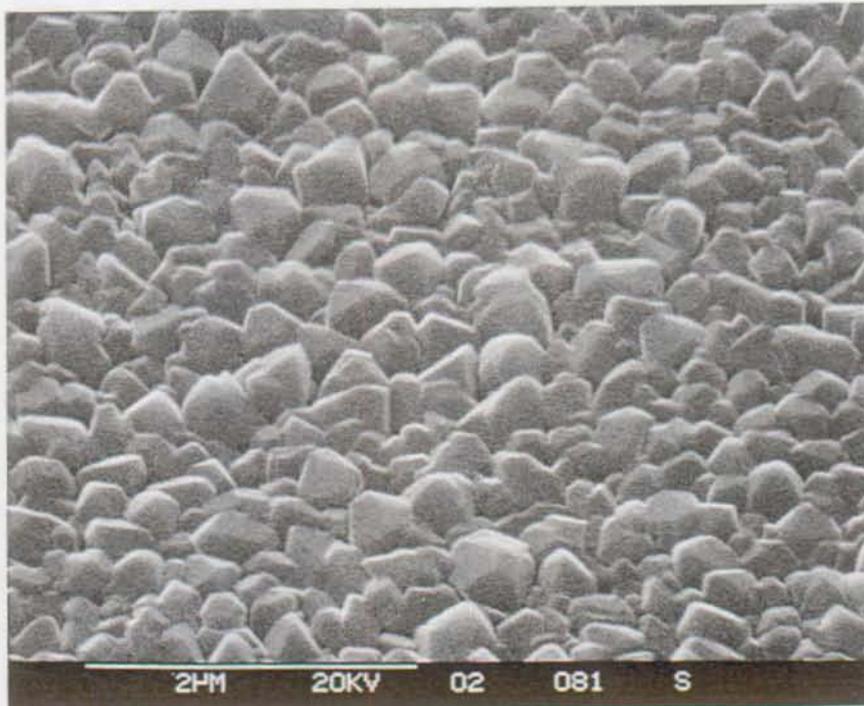


Fig. 4.20: Image au MEB d'une couche obtenue en utilisant les conditions de dépositions de base. La structure plus fine qui apparaît est due à la couche d'aluminium. Agrandissement: 20000 x.

La taille des cristallites augmente avec la durée de la déposition, et par conséquent avec l'épaisseur du dépôt. Le diamètre passe de  $0.05 \mu\text{m}$  pour des dépôts d'une durée de 20' à  $0.3 \mu\text{m}$  pour des dépôts de 80'.

La dimension des cristallites augmente avec la puissance car celle-ci augmente l'épaisseur du dépôt. Le diamètre passe de  $0.06 \mu\text{m}$  pour des dépôts effectués avec une puissance de 100 W à  $0.35 \mu\text{m}$  pour des dépôts effectués avec une puissance de 400 W.

En augmentant la pression, la taille des cristallites augmente quelque peu et la surface devient plus rugueuse. L'augmentation de la taille a lieu malgré la diminution de l'épaisseur de la couche. Dans le cas des dépôts d'aluminium, la pression partielle d'argon est donc un moyen d'agir sur la morphologie.

*Conditions de déposition pour les dépôts d'aluminium utilisés lors des tests par rayage:*

Les conditions de déposition suivantes permettent de former des dépôts d'une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ .

Puissance: 300 W.

Pression d'argon dans la chambre:  $6.0 \cdot 10^{-3}$ .

Durée de la déposition: 52'

#### Discussion:

- L'épaisseur du film augmente linéairement avec la durée de déposition pour les trois matériaux. L'influence due à l'usure de la cible est trop faible pour avoir un effet notable.

- L'épaisseur du film augmente linéairement avec la puissance appliquée à la source, dans la plage de pression étudiée, pour les trois matériaux. Ce comportement correspond à celui décrit dans la littérature [5].

- En variant la pression partielle d'argon, l'épaisseur passe par un maximum. Ce comportement est observé fréquemment dans le domaine de la pulvérisation cathodique [5]. En effet, deux phénomènes aux effets contraires sont en compétition: Si la pression partielle d'argon augmente, la probabilité d'ionisation augmente, mais la probabilité de collision des atomes métalliques avec le gaz augmente également.

- Les variations de la morphologie observés en variant la durée de la déposition et la puissance imposée à la cible s'expliquent surtout par la différence d'épaisseur dans les dépôts.

- La pression partielle d'argon a une influence sur la morphologie des dépôts. En augmentant la pression, on engendre une rugosité plus prononcée.

#### **4.3 INFLUENCE DE L'OXYDATION DU SUBSTRAT ET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA MESURE DE DURETE DES ECHANTILLONS**

La dureté des films peut influencer la valeur de la force normale critique,  $F_{N,C}$ . Il convient ainsi de déterminer les variations de la dureté du film engendrées par les traitements thermiques ou des différences dans l'oxydation du substrat.

On utilise les conditions suivantes pour les indentations: Force maximale: 0.1 N; Délai d'attente à la fin de la pénétration: 10 s; Indentateur: Pointe Vickers.

Les valeurs de dureté indiquées sont la moyenne de cinq mesures.

#### Films d'argent sur substrats en aluminium:

La dureté du film d'argent ne dépend pas de l'épaisseur de la couche anodisée sur le substrat d'aluminium:

Tension d'anodisation [V]:	0	8	16	32
Dureté [Hv] (écart-type):	35 (2.0)	35 (0.5)	36 (0.6)	37 (1.0)

Pour des traitements d'une durée de 15', la dureté diminue lorsqu'on augmente la température:

Température [°C]:	0	300	400	500
Dureté [Hv] (écart-type):	36 (2.5)	28 (0.5)	28 (2)	23 (1)

Pour des traitements effectués à 400°C, la dureté diminue lorsqu'on augmente la durée:

Durée [min]:	0	15	30	60
Dureté [Hv] (écart-type):	39 (1.8)	26 (2.4)	25 (1)	24 (1.5)

La dureté du substrat varie peu, ainsi les traitements thermiques provoquent une diminution importante de la dureté des films.

#### Films d'argent sur substrats en zinc:

La dureté du film d'argent ne dépend pas de l'épaisseur de la couche anodisée sur le substrat de zinc:

Conditions d'anodisation (parag. 4.1.1):	0	Cond. A	Cond. B	Cond. C
Dureté [Hv] (écart-type):	68 (2.5)	70 (2.5)	73 (2.5)	72 (2.5)

Pour des traitements d'une durée de 15' la dureté diminue lorsqu'on augmente la température:

Température [°C]:	0	100	175	250
Dureté [Hv]:	75 (3.6)	76 (2.6)	68 (1.5)	68 (1.5)

Pour des traitements effectués à 200°C, la dureté diminue lorsqu'on augmente la durée:

Durée [min]:	0	15	30	60
Dureté [Hv]:	70 (3.2)	65 (2.4)	60 (3.3)	54 (1.9)

Ces mesures confirment les résultats obtenus avec le système argent sur aluminium: les traitements thermiques provoquent une diminution de la dureté des films d'argent

Films de zinc sur substrats en aluminium:

La dureté du film de zinc ne dépend pas de l'épaisseur de la couche anodisée sur le substrat d'aluminium:

Tension d'anodisation [V]:	0	8	16	32
Dureté [Hv]:	34 (1.8)	36 (1.1)	34 (1.4)	35 (0.6)

Pour des traitements d'une durée de 15' la dureté diminue peu lorsqu'on augmente la température:

Température [°C]:	0	100	175	250
Dureté [Hv]:	32 (1.4)	31 (1.4)	29 (0.3)	29 (0.7)

Pour des traitements effectués à 200°C, la dureté diminue peu lorsqu'on augmente la durée:

Durée [min]:	0	15	30	60
Dureté [Hv]:	34 (1.2)	34.5 (0.7)	31 (0.8)	30 (1)

On remarque que les variations de dureté lors des traitements thermiques sont faibles.

Films d'aluminium sur substrats en zinc:

La dureté des films d'aluminium ne dépend pas de l'épaisseur de la couche anodisée sur le substrat de zinc:

Condition d'anodisation (parag. 4.1.1):	0	Cond. A	Cond. B	Cond. C
Dureté [Hv]:	58 (1.8)	56 (1.5)	57 (2.3)	52 (2.3)

Pour des traitements thermiques d'une durée de 15', la dureté ne varie pas avec la température:

Température [°C]:	0	100	175	250
Dureté [Hv]:	55 (1)	56 (1.3)	53 (2)	54 (3)

Pour des traitements thermiques à 200°C, la dureté ne varie pratiquement pas avec la durée:

Durée [min]:	0	15	30	60
Dureté [Hv]:	60 (2)	58 (2)	59 (2.6)	57 (3.5)

Comme dans le cas des essais avec le système zinc sur aluminium, les variations de dureté, lors des traitements thermiques, sont faibles.

#### Discussion:

La "Volume Law of Mixture" (voir parag. 2.3.6) de Burnett et Rickerby [86] permet en principe de décomposer les contributions du substrat et du dépôt à la dureté totale. Ce modèle a été utilisé par les auteurs pour déterminer la contribution due à une indentation élasto-plastique dans le cadre de leur modélisation du test par rayage [85].

La base du calcul est la détermination du rayon de la zone plastique (Rel. 2.4). On trouve les valeurs physiques nécessaires aux calculs dans le livre de Smithell's "Metals Reference Book" [92]. La formule de Lawn [87], utilisée par Burnett, ne permet cependant pas de calculer de façon satisfaisante le rayon de la zone plastique avec les systèmes utilisés dans cette étude. On trouve des valeurs environ 10 fois supérieures à la demi-diagonale de l'indentation, ce qui est irréaliste pour des matériaux comme l'aluminium et le zinc. La discrédance s'explique par le fait que cette formule a été mise en évidence empiriquement pour des céramiques. Avec une zone plastique aussi grande, la fraction volumique de la zone plastique situé dans le film devient très petit. De ce fait, les duretés de film obtenues sont trop grandes d'un ordre de grandeur (Rel. 2.3 et 2.4).

#### 4.4 TEST PAR RAYAGE

Dans la première partie, les résultats obtenus en rayant des substrats sans dépôts sont présentés. On effectue des rayages sur des substrats ayant été anodisés ou oxydés thermiquement.

La deuxième partie contient les résultats de rayages d'échantillons avec dépôts. Pour chaque système, on effectue les études suivantes:

- Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat sur les résultats obtenus lors du rayage.
- Effet de traitements thermiques ultérieurs sur les résultats obtenus lors du rayage. Dans une série de mesures, on varie la température, dans l'autre la durée.

#### 4.4.1 Rayages de substrats sans dépôts

Les substrats sont ceux employés ultérieurement pour les dépositions: l'aluminium pur (Raffinal) et le zinc (Rheinzink).

##### Aluminium (Raffinal):

###### *Influence de l'oxydation thermique:*

La figure 4.21 représente la force tangentielle en fonction de la force normale pour deux rayages. Un rayage a été effectué sur un substrat sans oxydation thermique, l'autre sur un substrat oxydé thermiquement à 500°C pendant 15'.

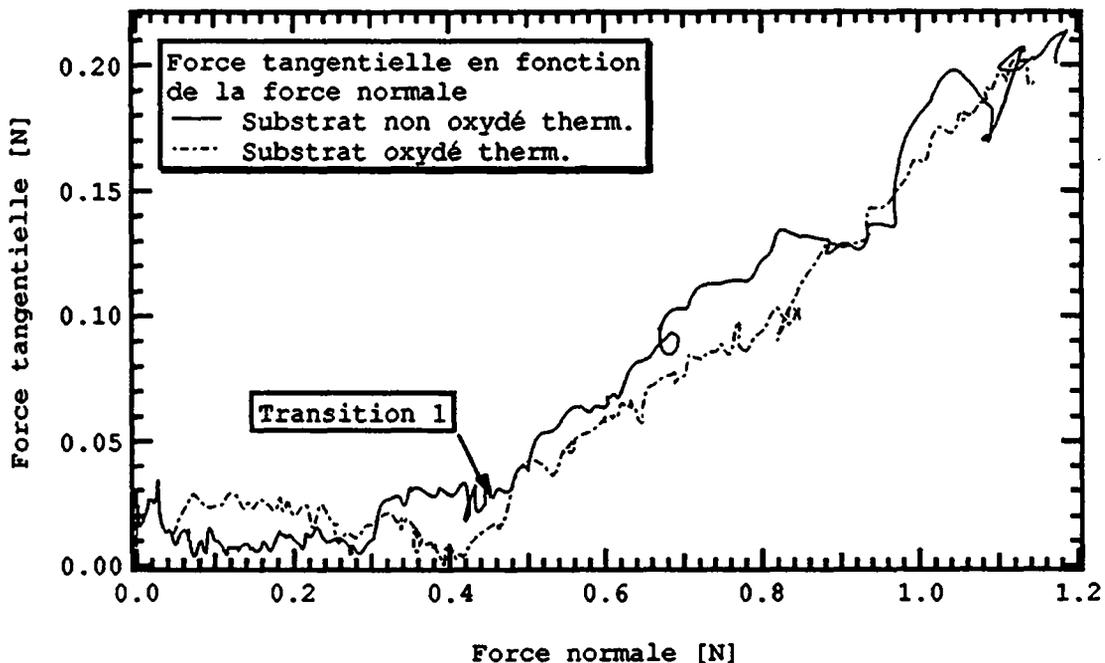


Fig. 4.21: Variation de la force tangentielle en fonction de la force normale mesuré lors de deux rayages. Un rayage a été effectué sur un substrat qui n'a pas subi d'oxydation thermique, l'autre sur un substrat qui n'a pas subi une oxydation thermique à 500°C pendant 15'.

Le graphique met en évidence une transition, qui est nommée transition 1.

On remarque la très grande similitude entre les deux courbes. L'aspect des raies sous le microscope est aussi très semblable pour les deux substrats.

###### *Influence de l'anodisation:*

Le graphique 4.22 représente la force tangentielle en fonction de la force normale pour cinq rayages. Deux rayages ont été obtenus avec un substrat non anodisé, trois rayages avec un substrat anodisé avec une tension limitée à 32 V.

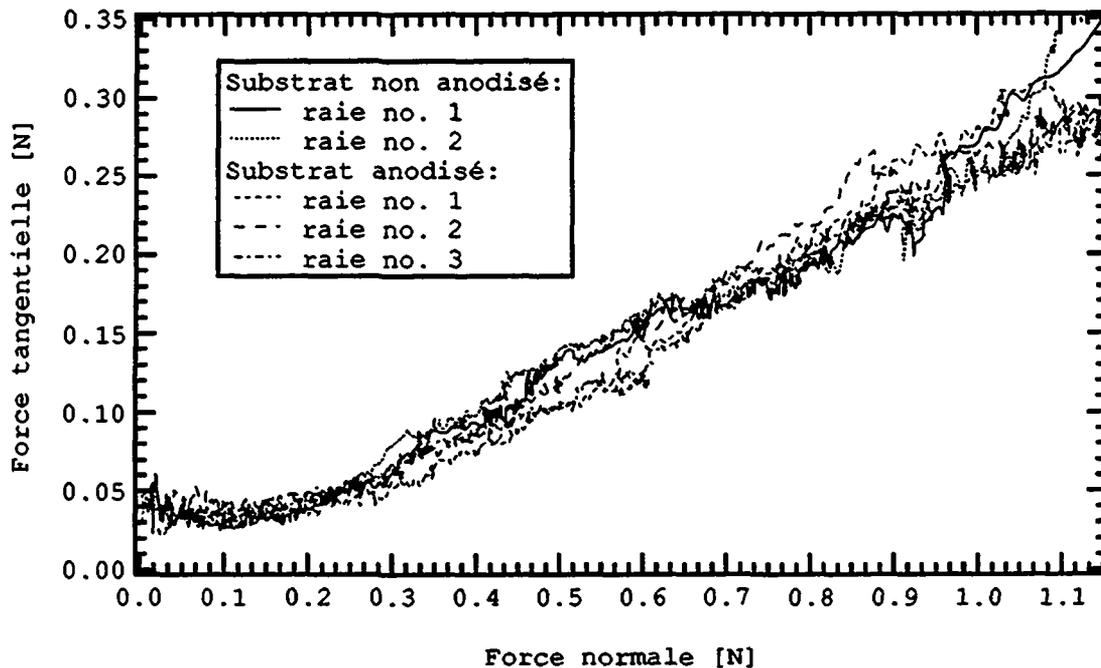


Fig. 4.22: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour divers rayages obtenus avec un substrat non anodisé et anodisé.

L'anodisation du substrat en aluminium n'a pas d'influence sur les résultats du rayage.

Substrats en zinc;

*Influence de l'anodisation:*

Le graphique 4.23 représente la force tangentielle en fonction de la force normale mesurée lors de deux rayages. Le premier a été obtenu avec un substrat non anodisé. Le deuxième avec un substrat anodisé en limitant le courant à 0.1 A, la tension à 8 V et la durée à 40 s.

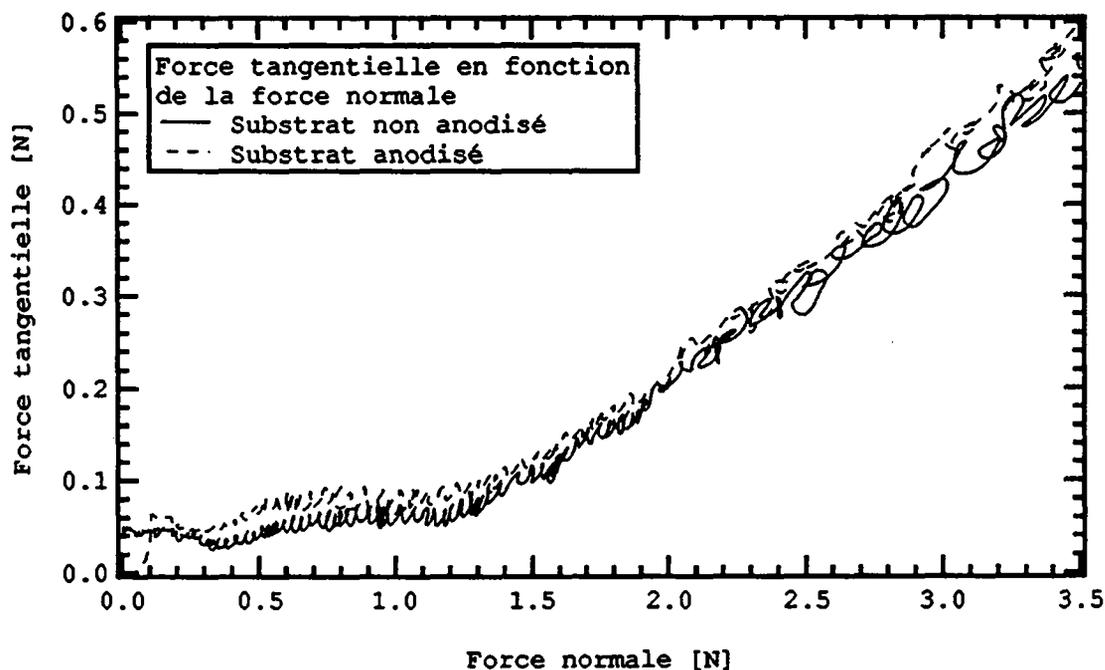


Fig. 4.23: Représentation de la force normale en fonction de la force tangentielle pour deux rayages, l'un effectué sur un substrat non anodisé, l'autre sur un substrat anodisé.

On n'observe pas de différence entre les rayages effectués sur les deux substrats. La transition 1 est visible.

#### *Influence de l'oxydation thermique:*

Des comparaisons ont également été effectuées entre des substrats non oxydés et des substrats avec oxydation thermique (250°C pendant 30'). On peut faire les observations suivantes:

- les résultats obtenus pour les différentes raies effectuées sur un même substrat sont bien reproductibles.
- On observe pas de différence entre les rayages effectués sur les deux substrats. Les substrats de zinc, au contraire des substrats d'aluminium pur, ne nécessitent ainsi pas de recuit initial.
- La transition 1, qui a déjà été mise en évidence avec l'aluminium, apparaît aussi dans ce cas.

#### *Rayage d'un substrat de zinc avec un diamant Gradzinski:*

On raie un substrat de zinc avec un diamant Grodzinski pour déterminer si la transition 1 est propre à un type d'indentateur. Les diamants Grodzinski sont utilisés pour déterminer la dureté de substrats en continu. Ces diamants ont la forme d'une quille de bateau. Les rayages ont été effectués sur un substrat de zinc sans oxydation thermique et sans anodisation. La figure 4.24 présente les forces mesurées lors d'un des rayages.

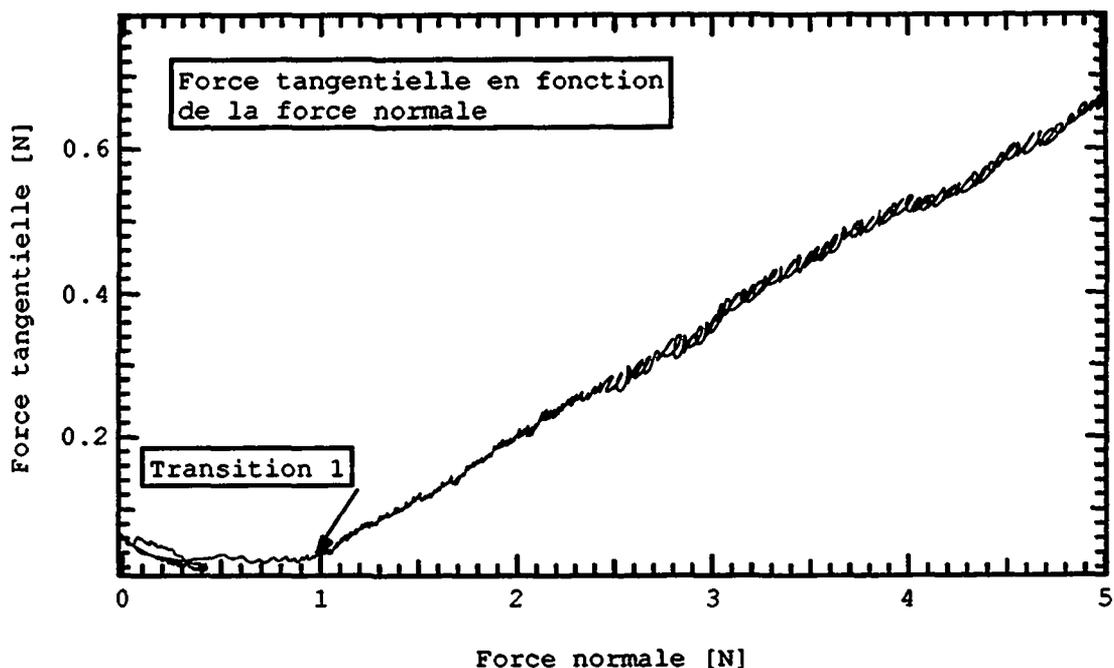


Fig. 4.24: Représentation de la force normale en fonction de la force tangentielle pour un rayage effectué avec un diamant Grodzinski sur un substrat de zinc.

On constate la présence de la transition 1 dans le cas de rayages avec un diamant Grodzinski. Cette transition n'est ainsi pas spécifique au diamant Rockwell C.

#### 4.4.2 Rayages de substrats avec dépôts

On présente dans ce paragraphe les résultats pour les quatre systèmes couche / substrat étudiés. Les forces mesurées lors de certains rayages sont présentées graphiquement. Le but est de mettre en évidence certains points d'inflexion, que l'on nomme transitions. Pour ce faire, les données sont représentées dans le mode qui permet le mieux de mettre en évidence ces transitions. Ce mode n'est pas le même pour tous les systèmes. Les transitions sont corrélées avec des modifications qui apparaissent sur les raies, dans le but de pouvoir définir ultérieurement une force normale critique.

Lors de chaque déposition, quatre substrats sont introduits dans l'appareil de pulvérisation cathodique. Les quatre échantillons ainsi obtenus forment une série.

Lorsqu'on étudie l'influence de l'oxydation du substrat, chaque substrat d'une série a subi préalablement à la déposition une oxydation différente.

Lorsqu'on étudie l'influence de traitements thermiques ultérieurs sur l'adhésion des dépôts, tous les substrats d'une série ont été traités de la même manière. Après déposition, chaque échantillon de la série subi un traitement thermique différent.

Les dépôts ont été effectués selon la procédure standard. Les substrats oxydés ne subissent pas d'effluvage. L'épaisseur des dépôts est mesurée ultérieurement à l'aide d'un profilomètre. La durée est choisie de sorte à ce que l'épaisseur soit aussi proche que possible de  $2 \mu\text{m}$ .

#### Dépôts d'argent sur des substrats en aluminium:

La figure 4.25 représente les forces tangentielles en fonction des forces normales mesurées lors de 5 rayages effectués sur un échantillon avec substrat non anodisé.

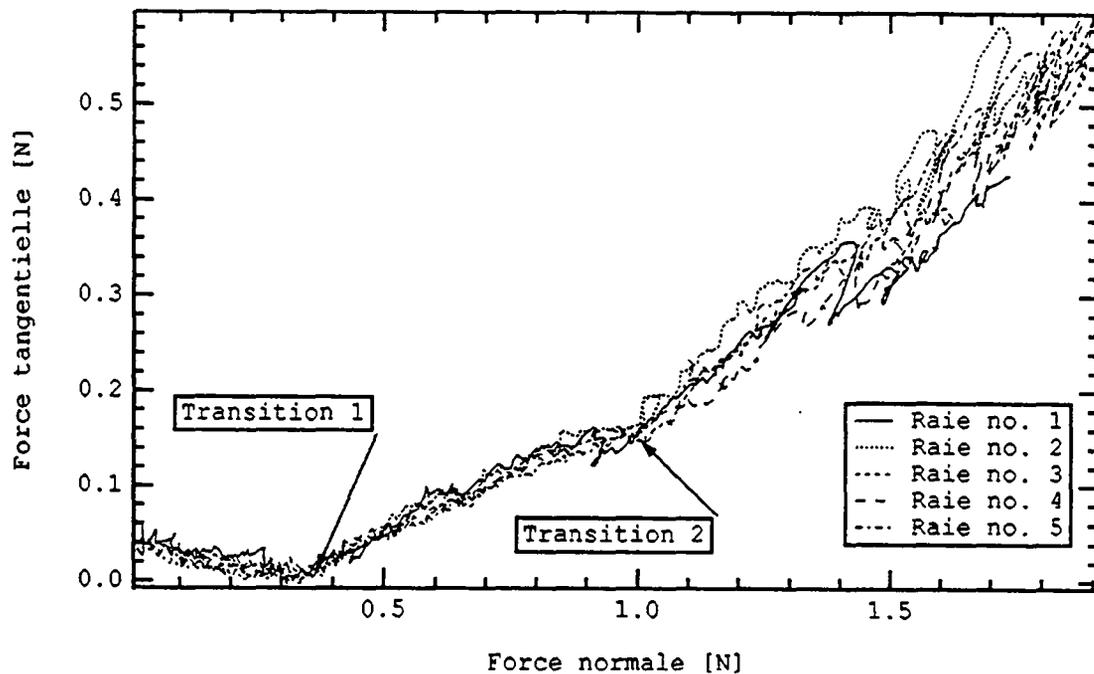


Fig. 4.25: Courbes représentant la force tangentielle en fonction de la force normale pour les différents rayages effectués sur un échantillon avec substrat non anodisé.

On remarque la bonne reproductibilité obtenue pour ces différents rayages. On met en évidence la transition 1, qui apparaît aussi sur les échantillons sans dépôts. On met également en évidence la transition 2. Cette transition est spécifique aux échantillons avec dépôts.

La figure 4.26 représente une courbe obtenue en rayant un échantillon avec substrat non anodisé et une courbe obtenue en rayant un échantillon avec substrat anodisé à une tension de 8 V.

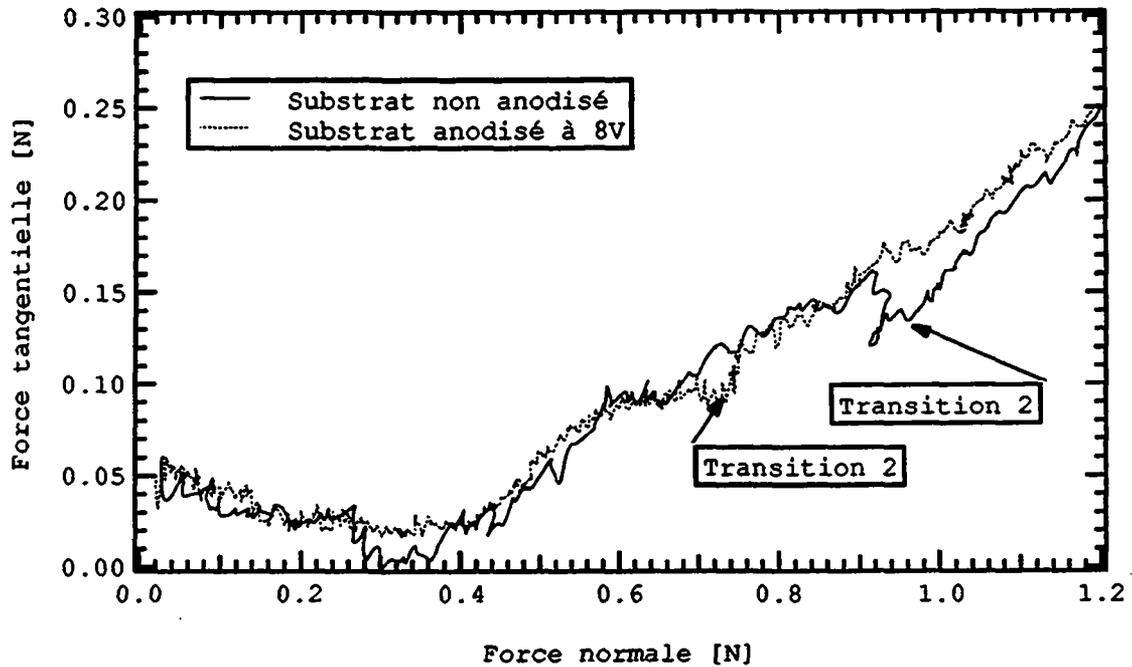


Fig. 4.26: Représentation des forces tangentielles en fonction des forces normales lors de deux rayages. Le premier a été effectué sur un échantillon avec substrat non anodisé, le second sur un échantillon avec un substrat anodisé à 8 V.

La transition 2 se décale vers une valeur plus petite lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est augmentée. La transition 1 ne se décale pas.

La figure 4.27 décrit la force tangentielle en fonction de la force normale pour trois rayages effectués sur un échantillon dont le substrat a été anodisé à 8 V. Elle démontre la bonne reproductibilité des résultats obtenus.

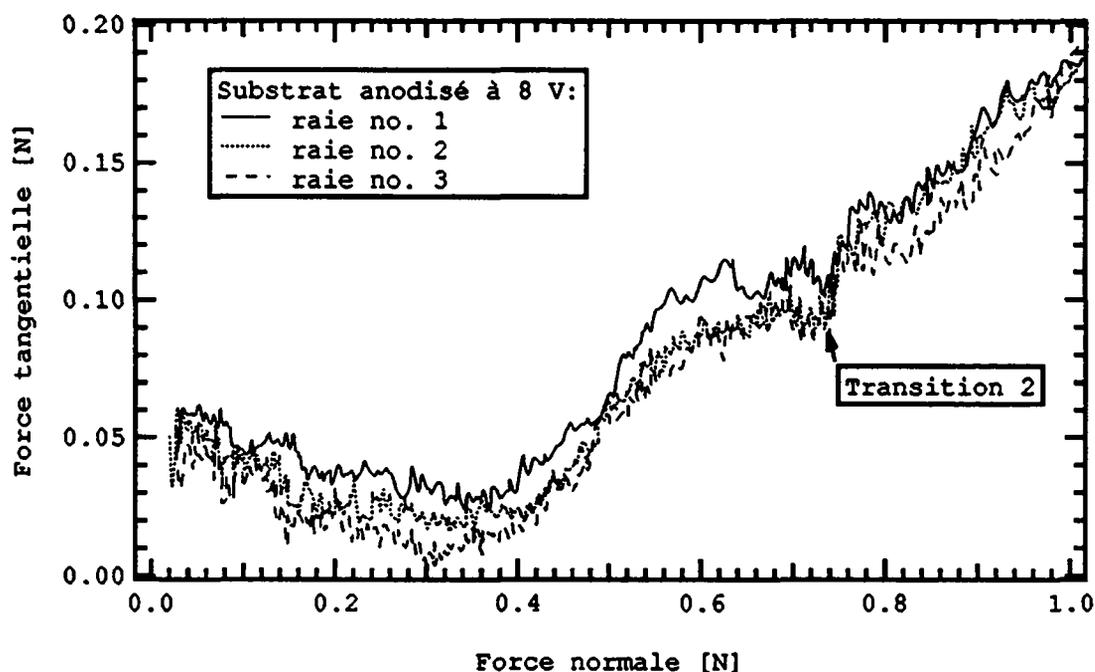


Fig. 4.27: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour trois rayages effectués sur un échantillon avec substrat anodisé à 8 V.

La figure 4.28 montre une courbe obtenue en rayant un échantillon avec substrat anodisé à 8 V et une courbe obtenue en rayant un échantillon avec substrat anodisé avec une tension de 16 V.

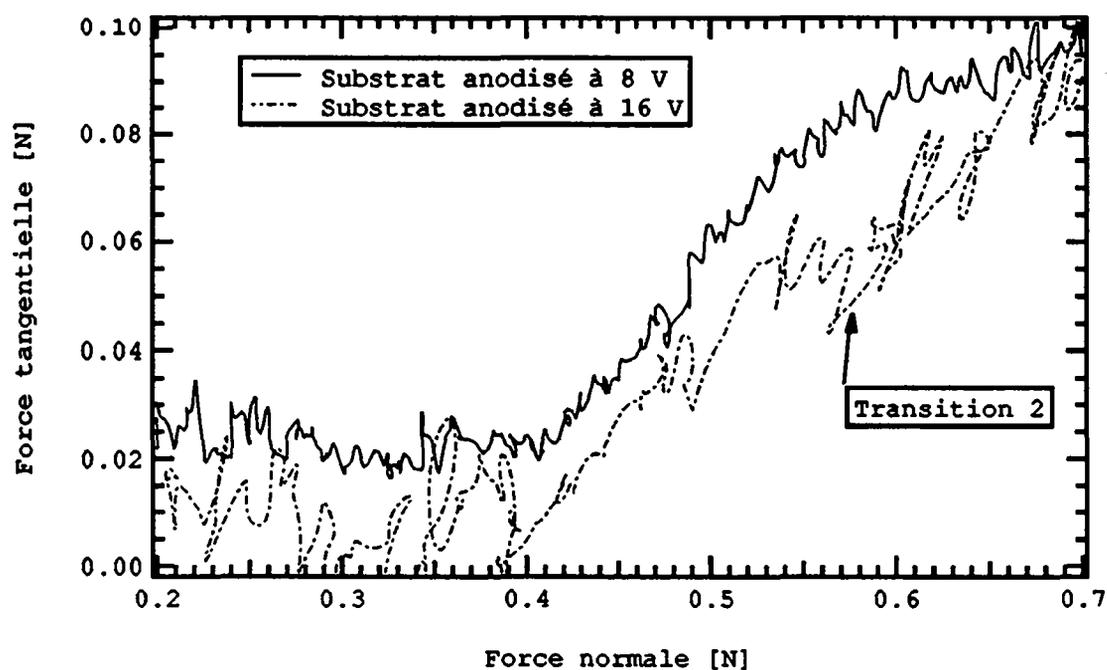


Fig. 4.28: Représentation de la force normale en fonction de la force tangentielle pour deux rayages, l'un effectué sur un échantillon avec substrat anodisé à 8 V et l'autre sur un échantillon avec substrat anodisé à 16 V.

La transition 2 se décale vers des valeurs plus petites lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. La transition n'est pas bien définie. La force tangentielle lors de la transition 2 est de 0.05 N. alors que la résolution du capteur de force est de 0.0025 N. La faible différence entre les deux valeurs peut expliquer cette mauvaise définition.

Dans la section 3.2, on montre l'image au MEB d'une raie obtenue avec un dépôt d'argent sur un substrat d'aluminium. La transition 2 coïncide avec l'apparition de vagues sur le bord de la raie.

#### Résultats:

Le tableau 4.29 donne les résultats obtenus pour les trois séries de mesure avec des substrats anodisés. On indique pour chaque échantillon la valeur de la force normale lors de la transition 2. Chaque valeur a été obtenue en effectuant la moyenne de 6 mesures au moins. L'écart-type donne une idée de la dispersion des mesures.

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série aA:</i>		
Sans anodisation	1.12	0.10
anodisé 8 V	0.84	0.03
anodisé 16 V	0.64	0.05
anodisé 32 V	0.57	0.04
<i>Série aB:</i>		
Sans anodisation	0.99	0.02
anodisé 8 V	0.74	0.01
anodisé 16 V	0.59	0.04
anodisé 32 V	0.52	0.04
<i>Série aC:</i>		
Sans anodisation	1.10	0.07
anodisé 8 V	0.92	0.03
anodisé 16 V	0.72	0.03
anodisé 32 V	0.55	0.02

Fig. 4.29: Influence de l'anodisation sur la force normale correspondant à la transition 2. La première colonne de chiffres indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne donne l'écart-type.  $\text{tg } \alpha = 6.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.30 contient les résultats obtenus pour les deux séries où les échantillons subissent un traitement thermique. Pour chaque échantillon d'une série, la température du traitement est différente:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série aD:</i>		
Sans traitement	1.19	0.05
traitement 300°C	1.22	0.07
traitement 400°C	1.31	0.08
traitement 500°C	1.31	0.06
<i>Série aE:</i>		
Sans traitement	1.17	0.04
traitement 300°C	1.28	0.05
traitement 400°C	1.24	0.04
traitement 500°C	1.48	0.06

Fig. 4.30: Influence du traitement thermique sur la force normale correspondant à la transition 2. Pour chaque échantillon d'une série, la température du traitement est différente. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque échantillon. La deuxième colonne indique l'écart-type. La durée du traitement est de 15'.  $\text{tg } \alpha = 8.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Dans le tableau 4.31, on indique les résultats obtenus pour les deux séries où les échantillons subissent un traitement thermique. Pour chaque échantillon d'une série, la durée du traitement est différente:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série aF:</i>		
Sans traitement	1.17	0.05
traitement 15'	1.24	0.05
traitement 30'	1.35	0.04
traitement 60'	1.34	0.04
<i>Série aG:</i>		
Sans traitement	0.86	0.06
traitement 15'	0.97	0.06
traitement 30'	1.12	0.05
traitement 60'	1.15	0.03

Fig. 4.31: Influence du traitement thermique sur la force normale correspondant à la transition 2. Pour chaque échantillon d'une série, la durée du traitement est différente. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La température lors du traitement thermique est de 400°C.  $\text{tg } \alpha = 8.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

### Dépôts d'argent sur des substrats en zinc:

La figure 4.32 décrit la force tangentielle en fonction de la force normale pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat non anodisé.

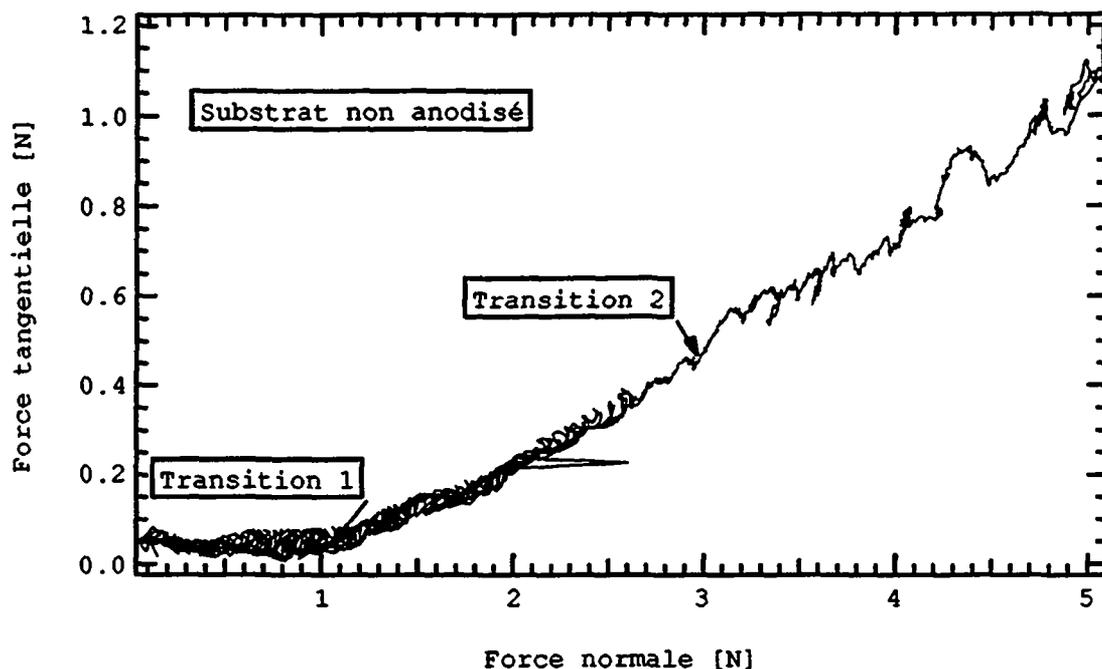


Fig. 4.32: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour un rayage effectué sur un échantillon avec substrat non anodisé.

On observe la transition 1 ainsi qu'une deuxième transition, que l'on nomme transition 2. Elle est propre aux échantillons avec dépôts.

En représentant en abscisse la distance de rayage et en ordonnée le rapport force tangentielle /force normale, il est possible de mieux mettre en évidence la transition. (Fig. 4.33)

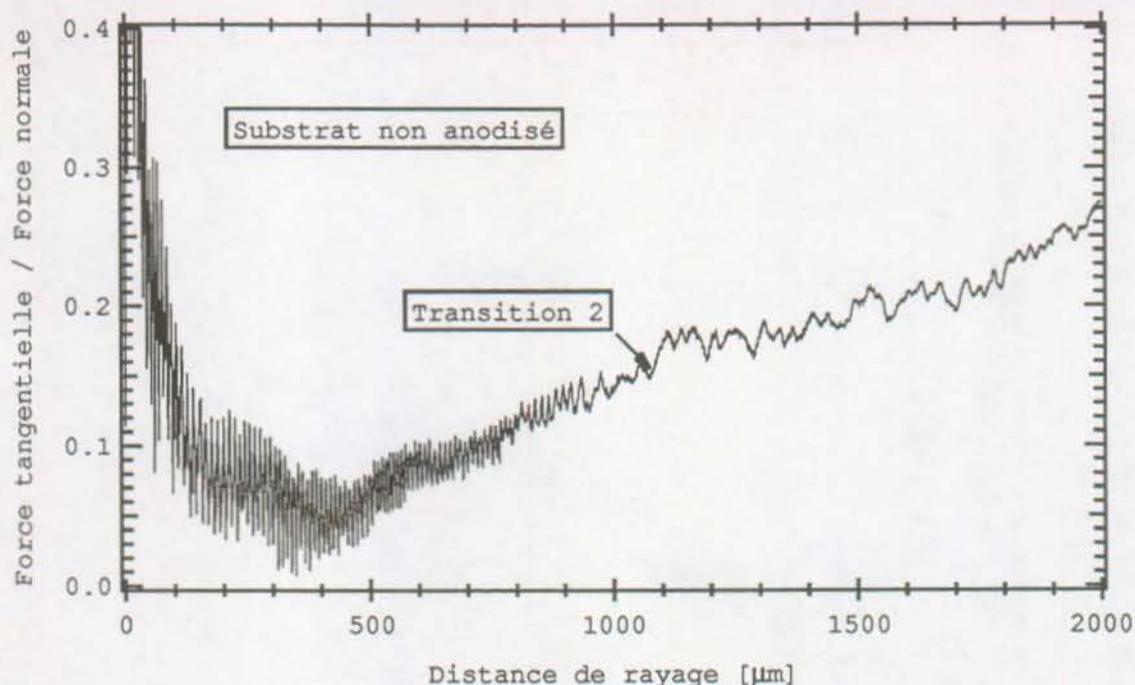


Fig. 4.33: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour un échantillon avec substrat non anodisé. (Voir fig. 4.32).

La figure 4.34 montre une image au MEB de cette raie. L'agrandissement est choisi de sorte à ce que l'échelle corresponde à celle de l'abscisse de la figure 4.33. Il est ainsi possible de faire une comparaison aisée.



Fig.4.34: Image au MEB de la raie pour lesquelles les forces sont représentées sur la figure 4.33.

On représente sur la figure 4.35 le rapport force tangentielle / force normale pour 5 courbes obtenues en rayant le même échantillon.

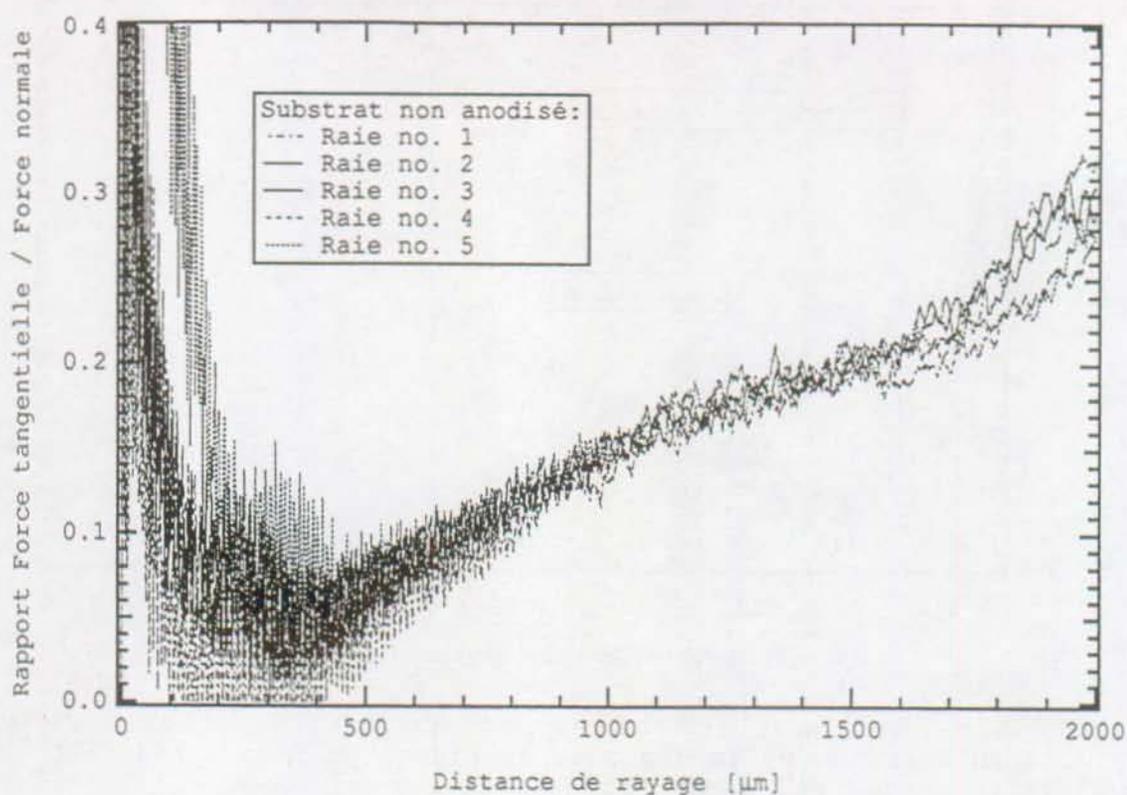


Fig. 4.35: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour 5 raies effectuées sur un échantillon dont le substrat n'est pas anodisé.

Ce type de représentation permet de mieux mettre en évidence la transition 2. Elle a toutefois le désavantage de ne pas permettre la lecture directe de la force normale. Pour cette raison, on illustre l'évolution de la force normale en utilisant la représentation force tangentielle par rapport à la force normale (fig. 4.36).

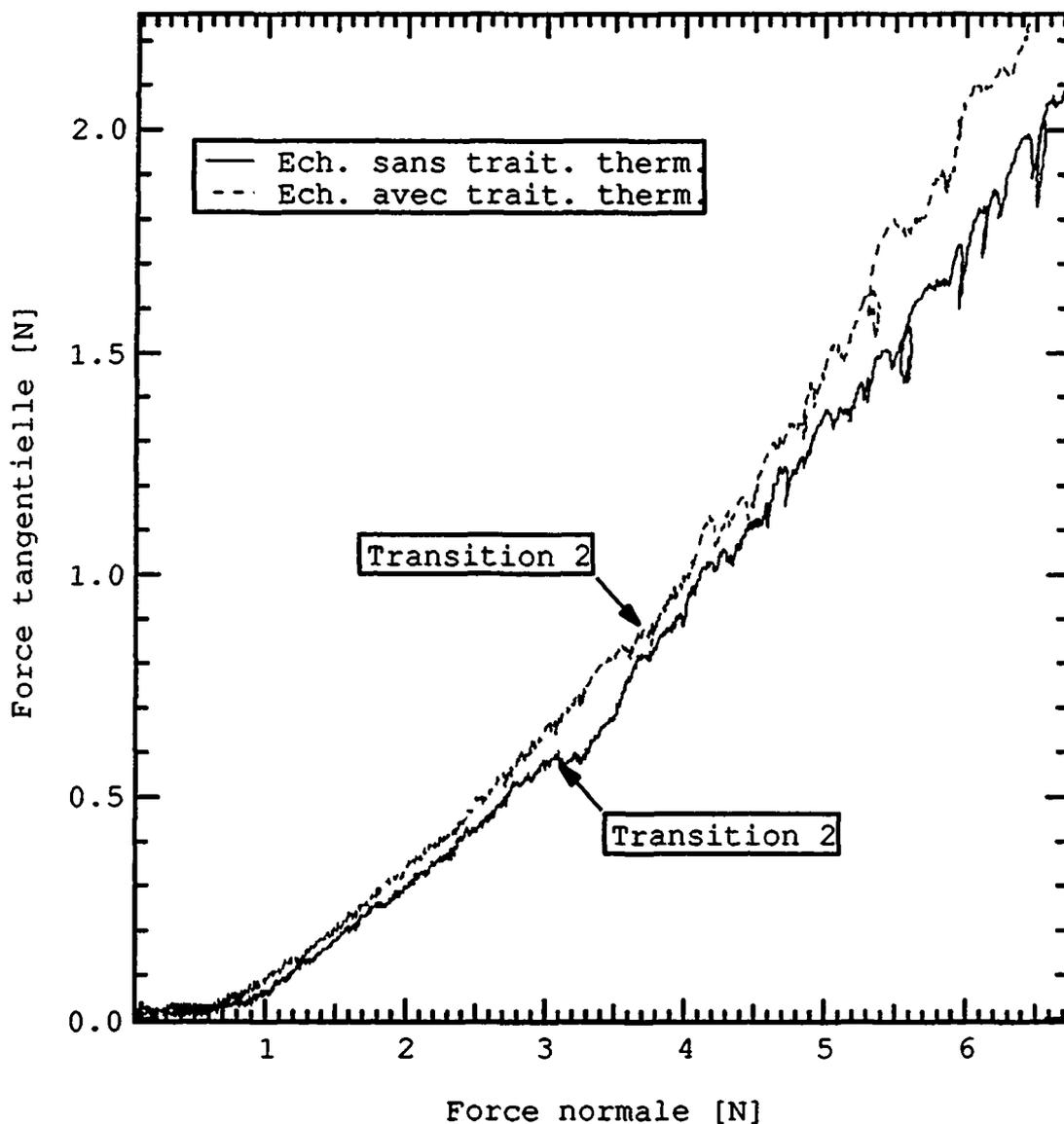


Fig. 4.36: Représentation graphique de la force tangentielle en fonction de la force normale pour deux rayages . Le premier a été effectué sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique, le second sur un échantillon ayant été traité thermiquement à 250°C pendant 15'.

Cette figure met en évidence l'augmentation due au traitement thermique de la force normale correspondant à la transition 2.

On représente sur la figure 4.37 une image au MEB de six raies qui ont été effectuées sur un échantillon avec un substrat non anodisé. Cette image permet de juger de la reproductibilité des raies.

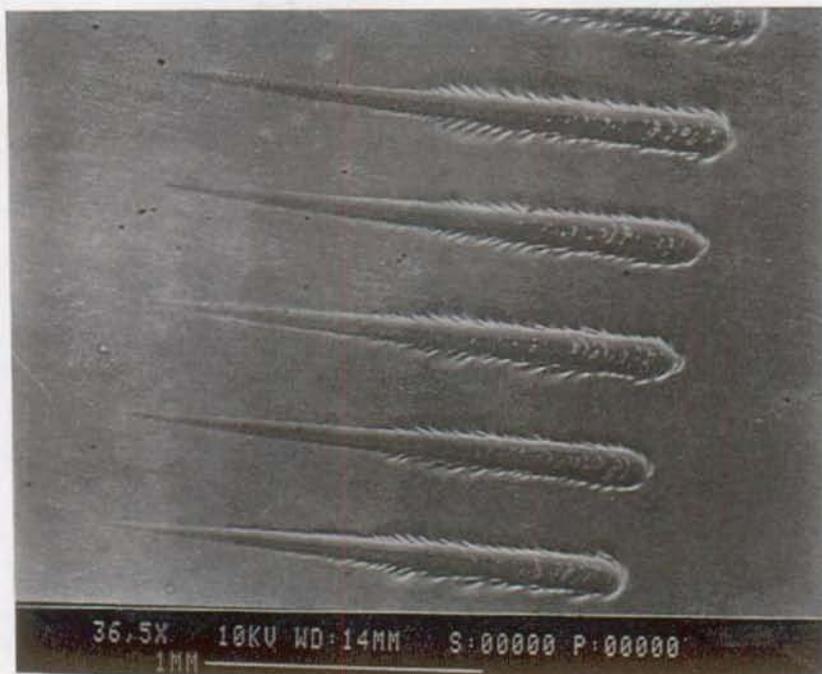


Fig. 4.37: Image, prise au MEB, représentant six raies effectuées sur un échantillon dont le substrat n'est pas anodisé.

Le tableau 4.38 donne les résultats déterminés pour la transition 2 avec les différents échantillons avec des substrats anodisés. La première valeur correspond à la moyenne obtenue à l'aide de six rayages au moins. L'écart-type donne une idée de la dispersion des mesures.

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<b>Série bA:</b>		
Sans anodisation	3.27	0.11
Condition A:	2.55	0.12
Condition B:	2.47	0.10
Condition C:	2.56	0.09
<b>Série bB:</b>		
Sans anodisation	3.27	0.14
Condition A:	2.52	0.08
Condition B:	2.42	0.09
Condition C:	2.48	0.08
<b>Série bC:</b>		
Sans anodisation	3.43	0.12
Condition A:	2.53	0.13
Condition B:	2.45	0.08
Condition C:	2.46	0.12

Fig. 4.38: Influence de l'anodisation du substrat sur la force normale correspondant à la transition 2. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type.  $\text{tg } \alpha = 9.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.39 indique les résultats obtenus pour les trois séries avec oxydation thermique des substrats:

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<i>Série bD:</i>		
Sans oxydation	3.46	0.18
Oxydation de 15'	3.24	0.14
Oxydation de 30'	2.93	0.18
Oxydation de 60'	2.55	0.10
<i>Série bE:</i>		
Sans oxydation	3.74	0.12
Oxydation de 15'	3.61	0.12
Oxydation de 30'	2.98	0.10
Oxydation de 60'	2.81	0.08
<i>Série bF:</i>		
Sans oxydation	3.72	0.11
Oxydation de 15'	3.36	0.09
Oxydation de 30'	3.05	0.06
Oxydation de 60'	2.73	0.08

Fig. 4.39: Influence de l'oxydation thermique sur la force normale correspondant à la transition 2. Température lors de l'oxydation: 200°C. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.40 contient les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons traités thermiquement, lorsque la température du traitement thermique pour chaque échantillon d'une série est différente:

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<i>Série bG:</i>		
Sans traitement	3.11	0.15
traitement 100°C	3.20	0.23
traitement 175°C	3.31	0.09
traitement 250°C	3.45	0.13
<i>Série bH:</i>		
Sans traitement	3.07	0.07
traitement 100°C	3.20	0.17
traitement 175°C	3.30	0.18
traitement 250°C	3.58	0.07

Fig. 4.40: Influence du traitement thermique sur la force normale correspondant à la transition 2. Chaque échantillon d'une série a été traité à une température différente. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La durée du traitement thermique est de 15'.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

On représente dans le tableau 4.41 les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons traités thermiquement, lorsque la durée du traitement thermique pour chaque échantillon d'une série est différente:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série bI:</i>		
Sans traitement	3.33	0.18
traitement 15'	3.57	0.14
traitement 30'	3.58	0.16
traitement 60'	3.62	0.16
<i>Série bJ:</i>		
Sans traitement	3.50	0.16
traitement 15'	3.56	0.22
traitement 30'	3.61	0.14
traitement 60'	3.80	0.28

Fig. 4.41: Influence du traitement thermique sur la force normale correspondant à la transition 2. La durée du traitement est différente pour chaque échantillon d'une série. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La température lors du traitement thermique est de 250°C.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

#### Dépôts de zinc sur des substrats en aluminium:

On a reporté sur le graphique de la figure 4.42 le rapport entre la force tangentielle et la force normale en fonction de la distance pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat non anodisé.

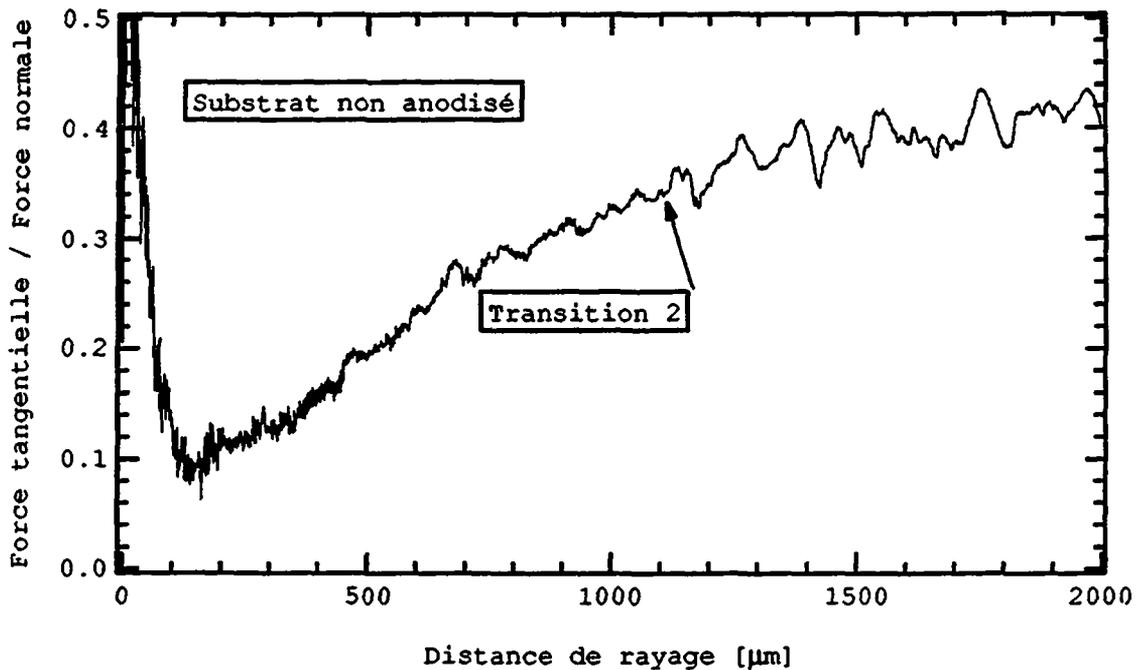


Fig. 4.42: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat non anodisé.

La transition 1 est aussi visible avec ce système. On remarque une deuxième transition, que l'on nomme transition 2. Cette transition n'apparaît pas en rayant un substrat sans dépôt.

On représente sur le graphique de la figure 4.43 cinq autres courbes de forces obtenues avec le même échantillon. Ce graphique permet de juger de la reproductibilité des mesures.

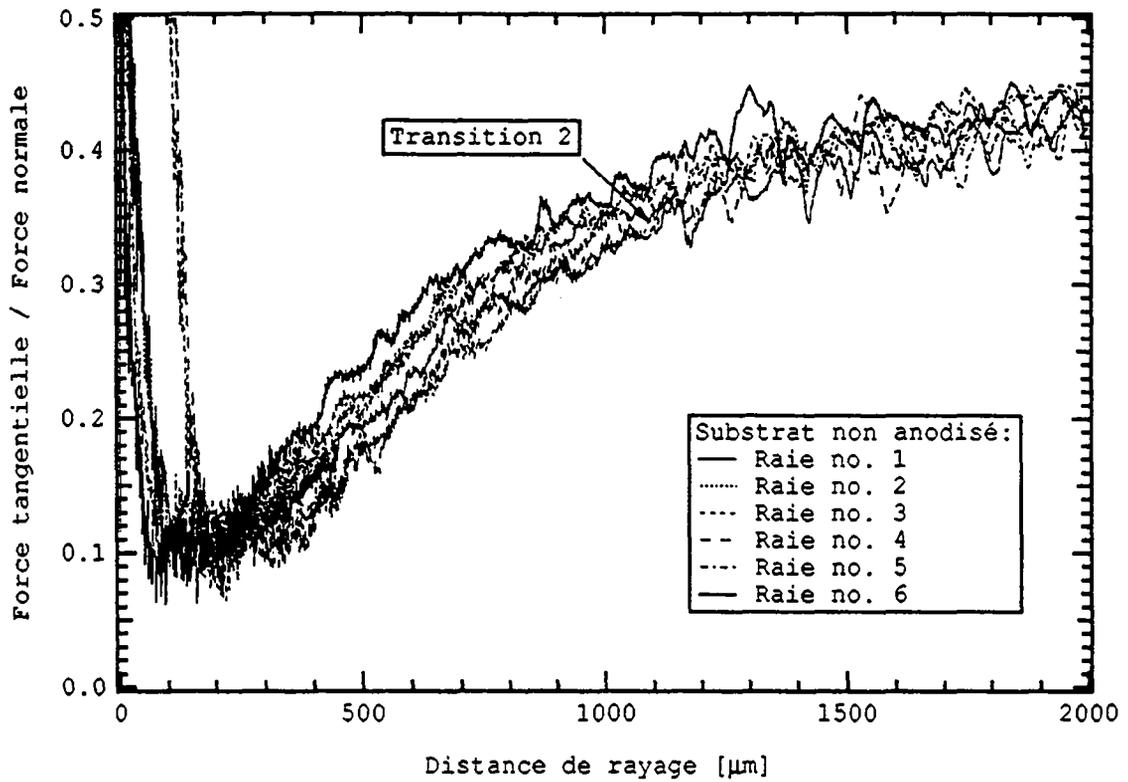


Fig. 4.43: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour cinq rayages effectués sur un échantillon avec un substrat non anodisé.

En représentant la force tangentielle en fonction de la force normale, la transition est moins bien mise en évidence. On représente dans la figure 4.44 les données déjà illustrées dans la figure 4.43.

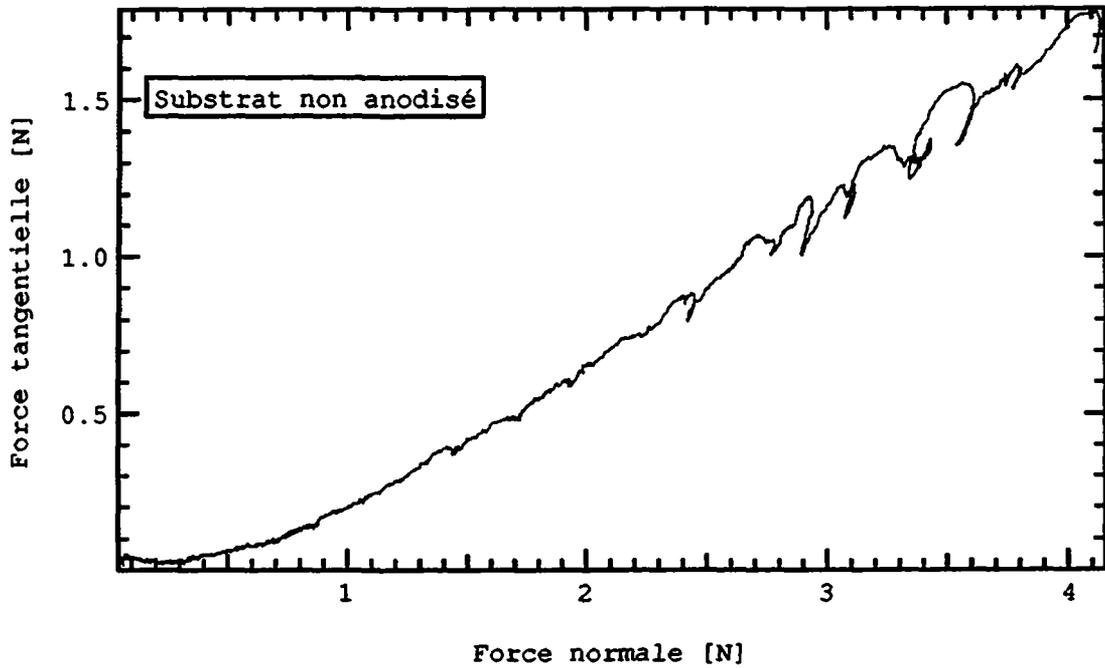


Fig. 4.44: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat non anodisé.

On représente dans la figure 4.45 le rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat anodisé à 32 V.

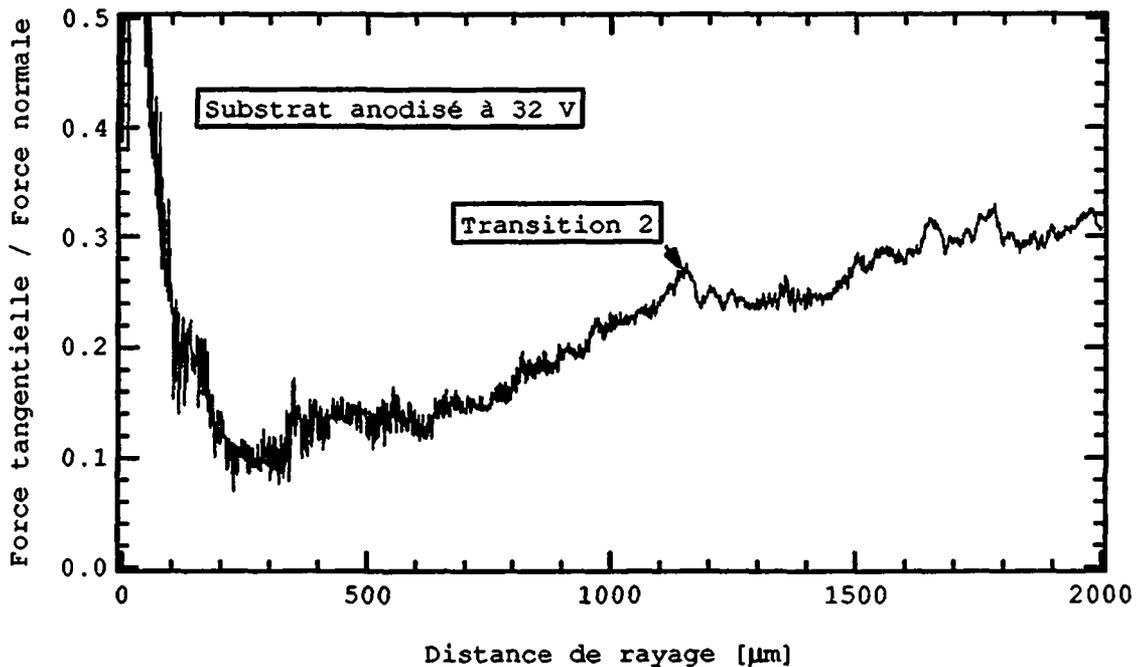


Fig. 4.45: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat anodisé à 32 V.

La transition est bien visible dans ce cas également.

Le graphique de la figure 4.46 représente, pour le même rayage, la force tangentielle en fonction de la force normale.

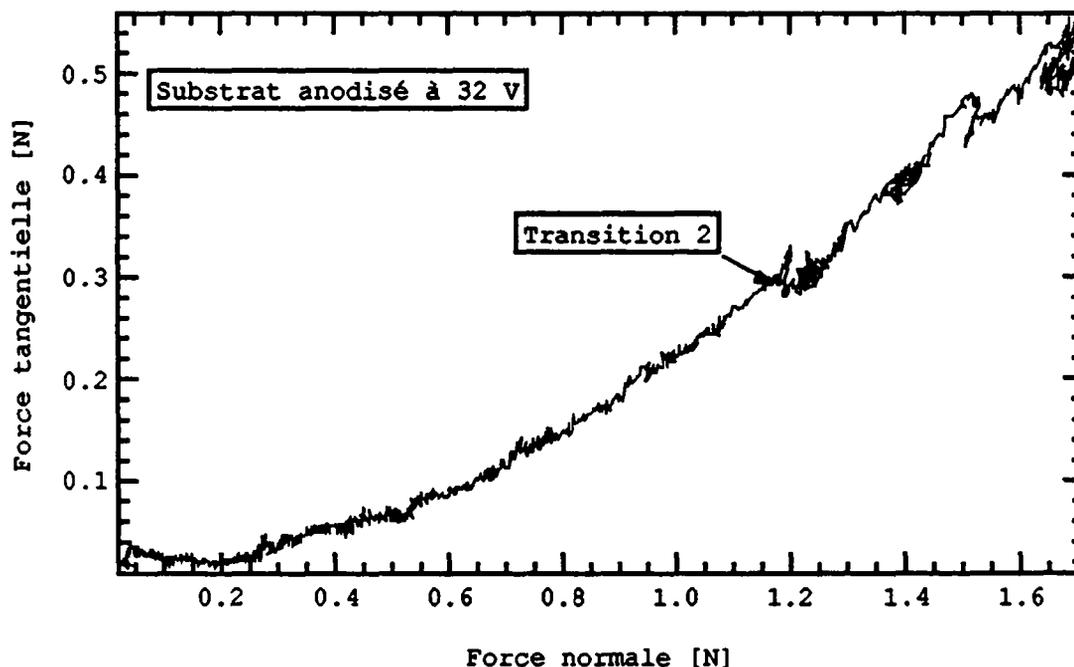


Fig. 4.46: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour un rayage effectué sur un échantillon avec un substrat anodisé à 32 V.

On remarque la diminution de la force normale lors de la transition 2 dans le cas de l'échantillon anodisé par rapport à l'échantillon non anodisé.

L'aspect des raies avec les dépôts de zinc est différent de celui des raies avec des dépôts d'argent. La figure 4.47 montre l'image au MEB d'une raie obtenue sur un échantillon sans traitement thermique.

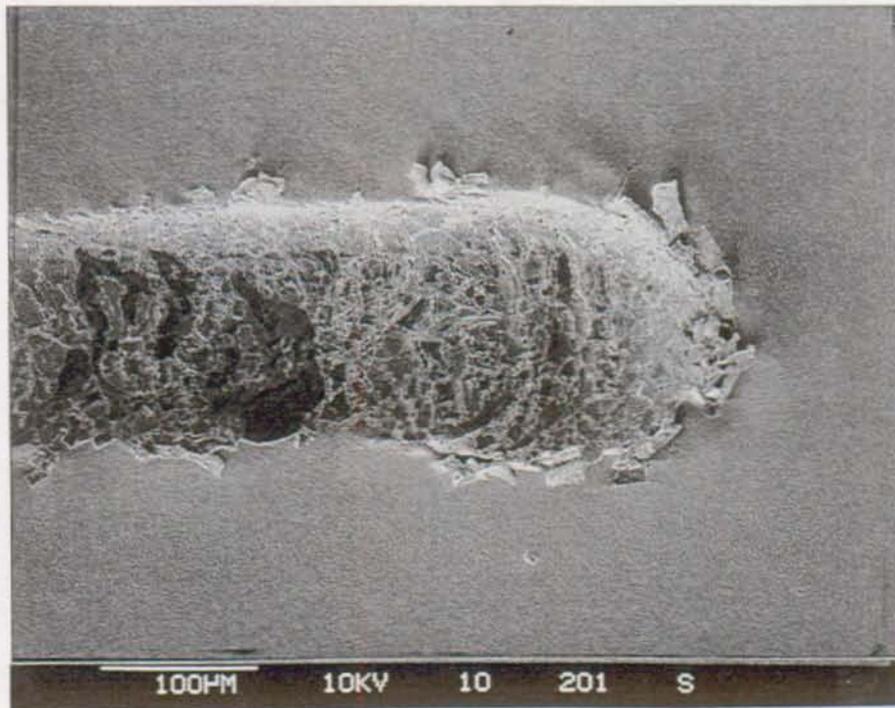


Fig. 4.47: Image au MEB de la fin d'une raie obtenue sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

Le dépôt est arraché par plaques. Ce comportement ressemble à celui de dépôts fragiles.

La transition 2 correspond à l'apparition de crevasses dans le fond de la raie. Ces crevasses sont illustrées sur l'image de la figure 4.48:

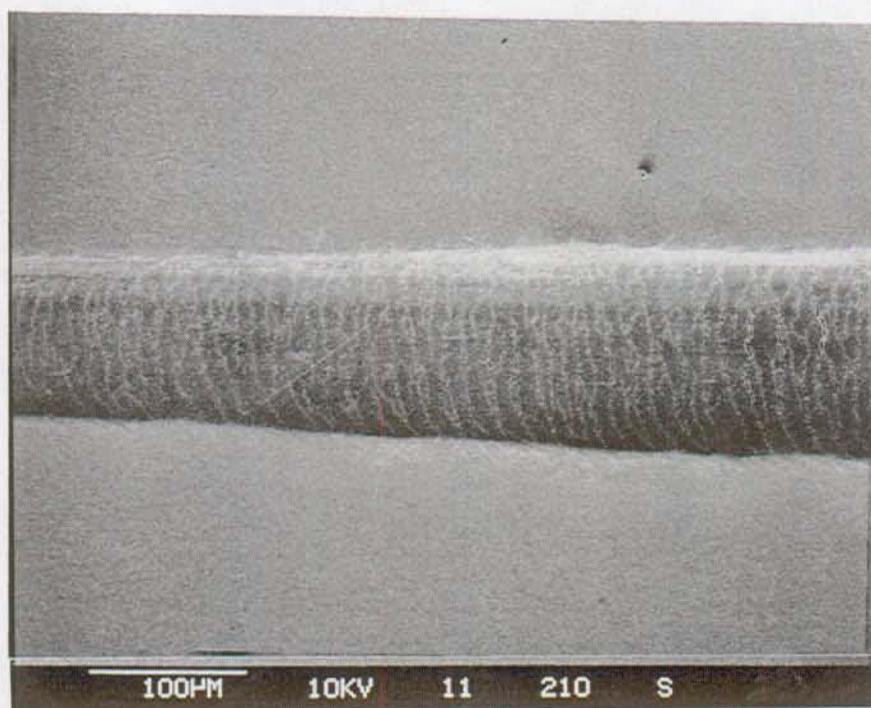


Fig. 4.48: Représentation d'une portion de la raie présentée dans la figure 4.47. L'image montre le début des crevasses.

#### Résultats:

On indique les valeurs de la force normale correspondant à la transition 2. La première valeur correspond à la moyenne obtenue à l'aide de 6 rayages au moins. L'écart-type donne une idée de la dispersion des mesures.

Le tableau 4.49 donne les résultats obtenus pour les trois séries d'échantillons avec des substrats anodisés:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série cA:</i>		
Sans anodisation	2.18	0.10
anodisé 8 V	1.73	0.10
anodisé 16 V	1.58	0.09
anodisé 32 V	1.40	0.08
<i>Série cB:</i>		
Sans anodisation	2.28	0.17
anodisé 8 V	1.80	0.07
anodisé 16 V	1.34	0.05
anodisé 32 V	1.18	0.09
<i>Série cC:</i>		
Sans anodisation	2.31	0.16
anodisé 8 V	1.73	0.10
anodisé 16 V	1.36	0.08
anodisé 32 V	1.13	0.06

Fig. 4.49: Valeurs de la force normale correspondant à la transition 2 pour les échantillons avec un substrat anodisé. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type.  $\text{tg } \alpha = 9.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.50 indique les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons traités thermiquement, la température du traitement thermique étant différente pour chaque échantillon d'une série:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série cD:</i>		
Sans traitement	2.10	0.09
traitement 100°C	2.10	0.06
traitement 150°C	2.20	0.14
traitement 200°C	2.26	0.05
<i>Série cE:</i>		
Sans traitement	2.05	0.09
traitement 100°C	2.10	0.10
traitement 150°C	2.16	0.08
traitement 200°C	2.25	0.08

Fig. 4.50: Valeurs de la force normale correspondant à la transition 2 pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. La température du traitement thermique est différente pour chaque échantillon d'une série. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-

type. La durée du traitement thermique est de 15'.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.51 indique les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons traités thermiquement, la durée du traitement thermique étant différente pour chaque échantillon d'une série:

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<i>Série cF:</i>		
Sans traitement	2.27	0.10
traitement 15'	2.30	0.08
traitement 30'	2.40	0.14
traitement 60'	2.56	0.07
<i>Série cG:</i>		
Sans traitement	2.10	0.07
traitement 15'	2.20	0.09
traitement 30'	2.33	0.14
traitement 60'	2.42	0.09

Fig. 4.51: Valeurs de la force normale correspondant à la transition 2 pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. La durée du traitement thermique est différente pour chaque échantillon d'une série. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La température lors du traitement thermique est de 200°C.

$\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

### Dépôts d'aluminium sur des substrats en zinc:

On représente dans la figure 4.52 l'évolution du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance de rayage dans le cas d'un rayage effectué sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

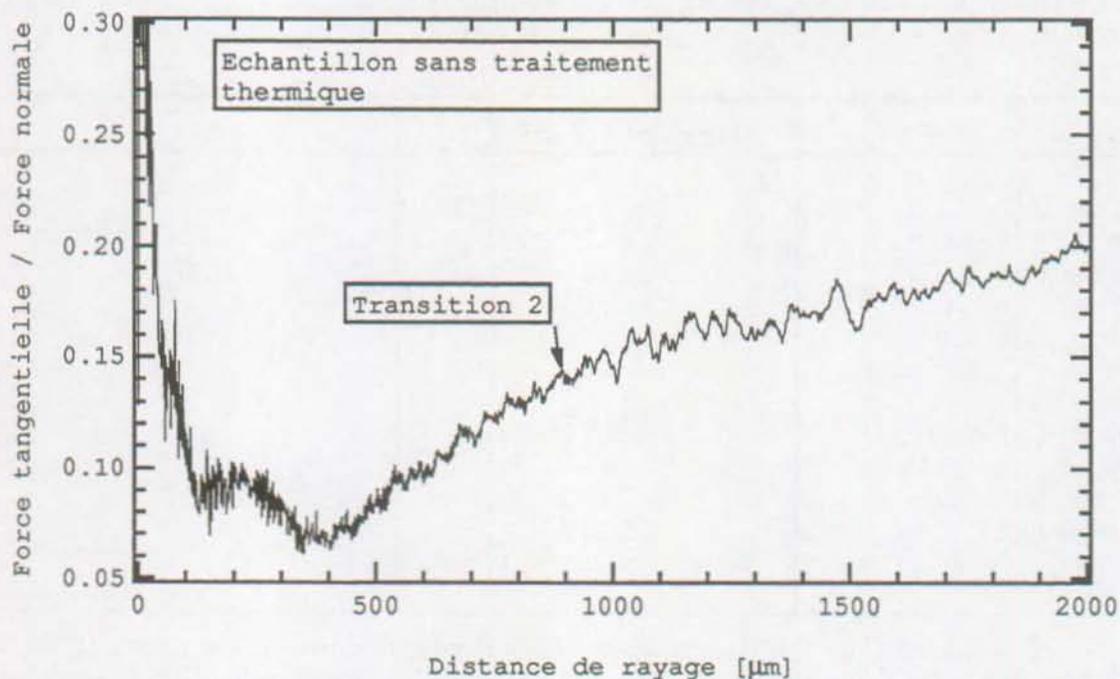


Fig. 4.52: Représentation du rapport force tangentielle / force normale en fonction de la distance pour une raie effectuée sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

La transition 2 est bien mise en évidence.

La figure 4.53 montre l'image au MEB de cette raie. L'agrandissement est choisi de sorte à avoir la même échelle de distance que sur l'abscisse du graphique. Il est possible ainsi de faire une comparaison directe.



Fig. 4.53: Représentation d'une raie effectuée sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique. Longueur de la raie: 2 mm.

Il existe une corrélation entre la transition 2 et la modification du bord de la raie. La figure 4.54 montre le début de la transition.

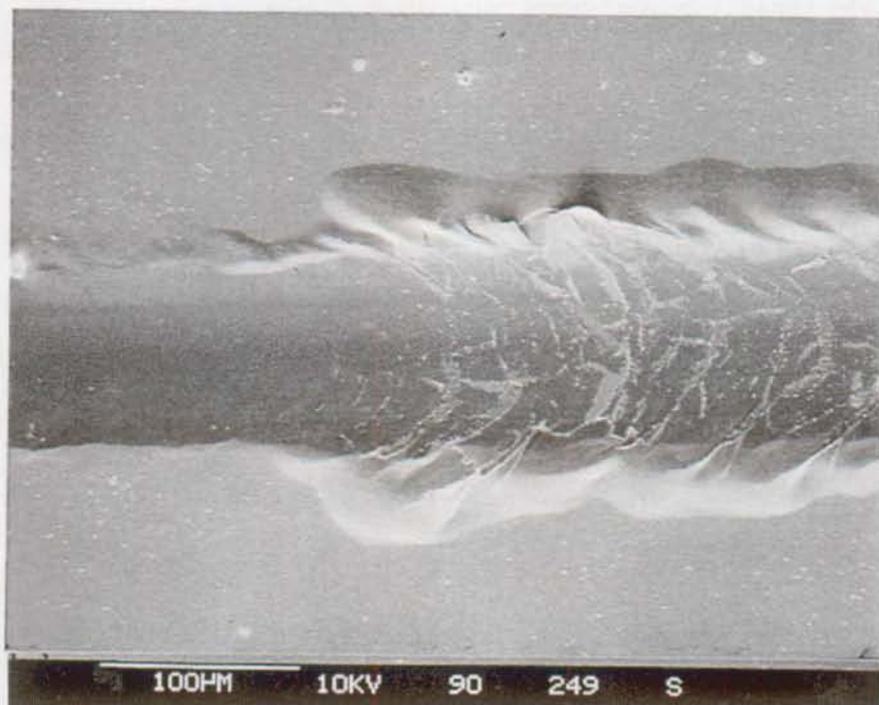


Fig. 4.54: Image au MEB du début de la transition de la raie de la figure 4.53.

En représentant la force normale en fonction de la force tangentielle, la transition est moins bien mise en évidence (Fig. 4.55).

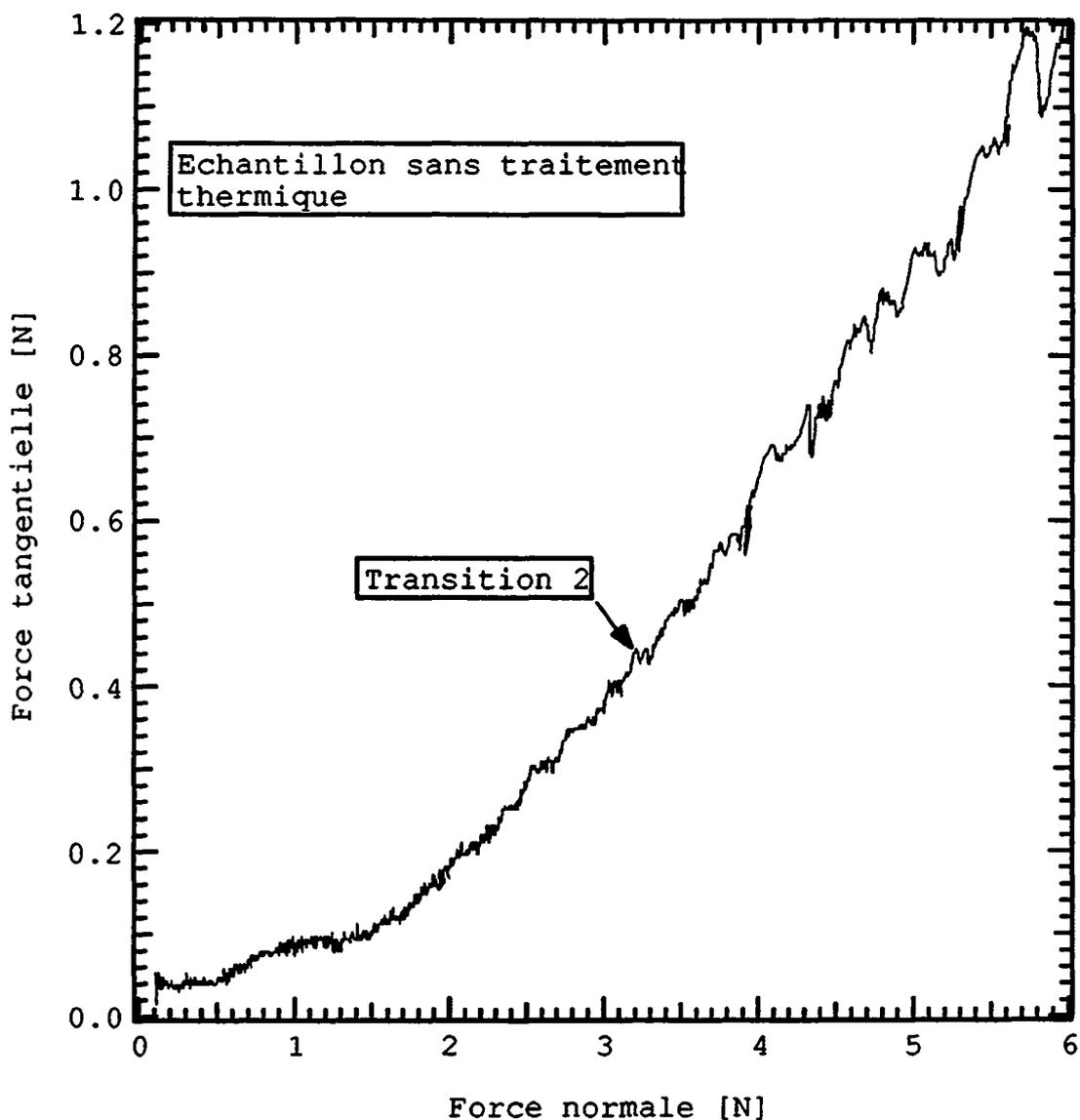


Fig. 4.55: Représentation de la force tangentielle en fonction de la force normale pour une raie d'un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

**Résultats:**

On indique les valeurs de la force normale correspondant à la transition 2. La première valeur correspond à la moyenne obtenue à l'aide de 6 rayages au moins. L'écart-type donne une idée de la dispersion des mesures.

Le tableau 4.56 contient les résultats obtenus pour les trois séries avec des substrats oxydés thermiquement:

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<i>Série dA:</i>		
Sans oxydation	3.05	0.15
oxydation de 15'	2.65	0.10
oxydation de 30'	2.32	0.10
oxydation de 60'	2.03	0.05
<i>Série dB:</i>		
Sans oxydation	3.08	0.12
oxydation de 15'	2.50	0.09
oxydation de 30'	2.23	0.08
oxydation de 60'	1.95	0.14
<i>Série dC:</i>		
Sans oxydation	3.00	0.14
oxydation de 15'	2.77	0.08
oxydation de 30'	2.27	0.12
oxydation de 60'	1.95	0.10

Fig.4.56: Valeurs de la force normale critique pour la transition 2 obtenues pour les échantillons dont le substrat est oxydé thermiquement à 200°C. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type.  $\text{tg } \alpha = 9.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.57 indique les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons ayant subi un traitement thermique, la température du traitement étant différente pour chaque échantillon d'une série:

Série de rayage:	FN transition 2 [N]:	Ecart-type:
<i>Série dD:</i>		
Sans traitement	3.15	0.14
traitement 100°C	3.14	0.09
traitement 175°C	3.32	0.08
traitement 250°C	3.47	0.08
<i>Série dE:</i>		
Sans traitement	3.10	0.17
traitement 100°C	3.18	0.12
traitement 175°C	3.32	0.10
traitement 250°C	3.35	0.21

Fig. 4.57: Valeurs pour la transition 2 obtenues pour les échantillons avec traitement thermique, la température du traitement est différente pour chaque échantillon d'une série. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La durée du traitement thermique est de 15'.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

Le tableau 4.58 indique les résultats obtenus pour les trois séries avec des échantillons ayant subi un traitement thermique, la durée du traitement étant différente pour chaque échantillon d'une série:

Série de rayage:	FN transition 2[N]:	Ecart-type:
<i>Série dF:</i>		
Sans traitement	3.15	0.12
traitement 15'	3.17	0.12
traitement 30'	3.33	0.14
traitement 60'	3.46	0.11
<i>Série dG:</i>		
Sans traitement	3.12	0.13
traitement 15'	3.33	0.10
traitement 30'	3.48	0.15
traitement 60'	3.58	0.10

Fig. 4.58: Valeurs pour la transition 2 obtenues pour les échantillons traités thermiquement, la durée du traitement est différente pour chaque échantillon d'une série. La première colonne indique la moyenne des valeurs obtenues pour chaque rayage. La deuxième colonne est l'écart-type. La température lors du traitement thermique est de 250°C.  $\text{tg } \alpha = 11.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha$ : angle d'inclinaison de l'échantillon.

## 5. DISCUSSION

### 5.1 APPLICABILITÉ DES ESSAIS DE RAYAGE AUX COUCHES DUCTILES

Le test par rayage a souvent été appliqué aux couches dures et fragiles (TiN, TiC,..) sur des substrats en acier. Divers points différencient ces essais des mesures effectuées dans ce travail:

- Les forces appliquées sont de deux ordres de grandeurs inférieures. Pour cette raison, l'appareillage doit être différent et la sensibilité des capteurs doit également être de deux ordres de grandeurs supérieure.
- Les modifications observées sur les raies sont de natures différentes. Dans le cas de couches dures et fragiles, des plaques de dépôts sont enlevées lors de la rupture. Pour les dépôts étudiés dans ce travail, on observe respectivement des vagues pour les dépôts d'argent, des fissures pour les dépôts de zinc et un enflément pour les dépôts d'aluminium.

Ce travail montre que, sous certaines conditions, le test par rayage peut s'appliquer à des systèmes ductiles. La transition correspond à un point d'inflexion de la courbe des forces mesurées qu'on peut bien mettre en évidence. Ainsi on évite de devoir analyser visuellement les images au MEB des raies. Les transitions sur les courbes des forces restent bien visible même si les modifications sur le bord sont difficilement perceptibles. Elle offre une meilleure résolution et dépend moins de l'expérimentateur. La bonne mise en évidence de la transition permet d'envisager une automatisation du test.

Il n'a pas été possible, malgré ces avantages, de remédier aux problèmes inhérents du test par rayage. Le test reste comparatif. Il ne permet pas d'indiquer l'adhésion en valeur absolue.

#### 5.1.1 Transition 1

Pour essayer de déterminer la cause de la transition 1, plusieurs essais ont été effectués. Ils ont donnés les enseignements suivants:

- Cette transition apparaît indépendamment du substrat utilisé.
- Cette transition n'est pas propre à un type d'indentateur.
- Cette transition n'est pas due au traitement informatique du signal.
- La force tangentielle mesurée lors de la transition 1 est faible, de l'ordre de 0.05 N.

Ainsi, la transition 1 semble être inhérente au système expérimental. Toutefois, la cause de ce seuil de réponse sur la force tangentielle n'a pas pu être déterminée.

### 5.1.2 Transition 2

Cette transition est propre aux échantillons avec dépôts. Elle décrit une propriété intrinsèque du système substrat - dépôt. La valeur de la transition 2 ne dépend pas de l'inclinaison de l'échantillon, pour la plage d'angles utilisée.

Les comportements lors du rayage varient d'un système à l'autre. De ce fait, la transition 2 est différente pour chaque système. Ceci rend impossible une comparaison directe d'un système à l'autre.

La reproductibilité de la transition 2 pour différents rayages effectués sur le même échantillon est très bonne. Les graphiques représentant différentes courbes ainsi que les écart-types illustrent ce propos.

### 5.1.3 Force normale critique

On définit la force normale critique,  $F_{N,C}$ , comme étant la force normale correspondant à la transition 2. Pour chaque système, cette transition a été décrite dans le chapitre 4 traitant des résultats expérimentaux.

Pour pouvoir associer la force normale critique,  $F_{N,C}$ , à l'adhésion, il faut que les autres paramètres pouvant influencer sur  $F_{N,C}$  ne varient pas de façon significative. Les conditions expérimentales ont été choisies de sorte à ce que le nombre de ces paramètres soit aussi restreint que possible. Il s'agit de la dureté et la rugosité du substrat, de la dureté et des contraintes internes du dépôt. Pour les échantillons qui subissent un traitement thermique, il faut en plus que l'interdiffusion entre le film et le substrat reste négligeable par rapport à l'épaisseur du film.

### 5.1.4 Influence de la rugosité du substrat

La valeur de la rugosité moyenne,  $R_a$ , des substrats non traités se situent entre 80 et 90 Å.

Dans le cas des substrats en aluminium, pour aucun traitement effectué  $R_a$  dépasse 130 Å. Pour les substrats en zinc, les augmentations de rugosité sont semblables.

Dans toutes les publications qui traitent de l'effet de la rugosité sur la force normale critique, des couches dures et fragiles ont été étudiées [73,74,76,77]. Il en ressort que la rugosité joue un rôle lorsque  $R_a$  dépasse 300 Å et que l'influence de la rugosité s'atténue lorsque la dureté du substrat diminue. En supposant que ces résultats s'appliquent également aux couches ductiles, on en déduit que les variations de la force normale critique observées ici ne sont pas engendrées par des variations de la rugosité.

### 5.1.5 Influence de la dureté

Les anodisations et les oxydations thermiques effectuées n'influencent pas la dureté des différents substrats. Les substrats en aluminium doivent toutefois avoir subi préalablement un recuit à 350°C pendant 8 heures.

Les différents résultats du chapitre 4 montrent que la dureté des films n'est pas affectée par l'anodisation ou l'oxydation thermique des différents substrats.

La dureté des films de zinc et d'aluminium n'est pas modifiée par les traitements thermiques ultérieurs, mais celle des films d'argent diminue. En augmentant la température ou la durée des traitements, la diminution de dureté devient plus importante.

Dans le cas d'un film attaché à un substrat, l'indentation est sensible à l'orientation et la grandeur des grains, l'épaisseur, l'adhésion ainsi que les contraintes internes dans le film. Pour des films dont la structure ne change pas de façon importante, des modifications de dureté au cours du temps reflètent des modifications de contraintes internes [93]. Lafontaine [94] a comparé des mesures de microdureté et des mesures de contraintes internes par diffraction rayons X en utilisant des films d'aluminium, entre 0.3 et 1.1  $\mu\text{m}$ , déposés par PVD sur des substrats de silicium oxydés.

Quand de tels films sont soumis à des traitements thermiques ultérieurs à la déposition (400°C pendant 60'), les variations observées à l'aide des deux méthodes sont identiques. Les auteurs expliquent ce comportement par la texture des films qui limite la croissance des grains [95]. La variation de la dureté serait ainsi uniquement due à la relaxation des contraintes internes. La mesure de la microdureté permet ainsi de détecter des variations internes dans les films minces.

### 5.1.6 Interdiffusion

Des calculs de profils d'interdiffusion effectués à l'aide de coefficients de diffusion de la littérature indiquent que pour les systèmes argent sur aluminium, zinc sur aluminium et aluminium sur zinc l'interdiffusion lors des traitements thermiques effectués ici est de plusieurs ordres de grandeur inférieures à l'épaisseur du dépôt.

Par contre, dans le cas du système argent sur zinc, l'interdiffusion ne peut pas être négligée. Pour les traitements thermiques à 200°C pendant 30' et 60', l'interdiffusion est supérieure à 1/10 de l'épaisseur de la couche.

Cette interdiffusion explique l'observation que, lors du rayage, la transition 2 est mal définie.

## 5.2 INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM D'OXYDE DU SUBSTRAT SUR L'ADHESION

### Argent sur aluminium:

La figure 5.1 représente l'évolution de la force normale correspondant à la transition 2 en fonction de l'épaisseur relative de l'oxyde d'aluminium à l'interface couche / substrat.

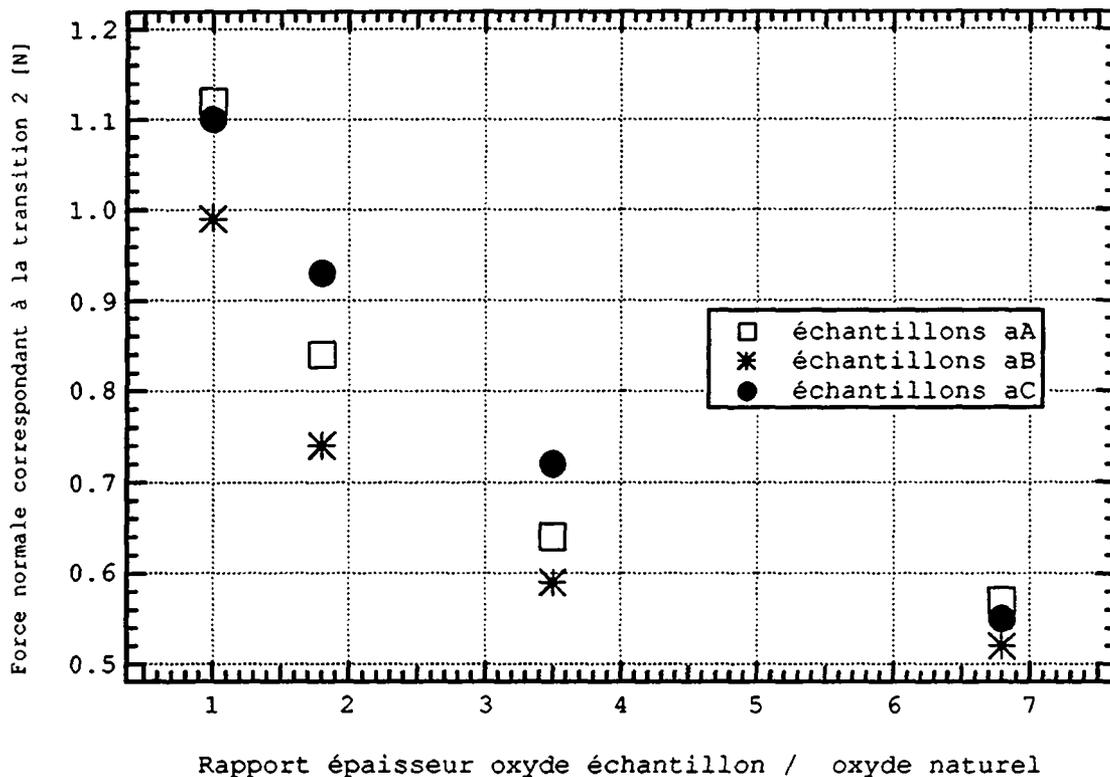


Fig. 5.1: Graphique représentant en abscisse l'épaisseur relative des couches d'oxydes des différents substrats par rapport à l'épaisseur de l'oxyde naturel et en ordonnée la force normale correspondant à la transition 2 pour le système argent sur aluminium.

Pour l'épaisseur d'oxyde la plus élevée, la transition 2 est proche de la transition 1, ce qui rend la détermination de la transition 2 plus difficile. C'est le seul système dans lequel on se trouve dans cette situation, les forces normales critiques étant beaucoup plus élevées pour les autres couples étudiés.

### Argent sur zinc:

Dans un premier temps, l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat a été variée par anodisation. Pour ces échantillons (figure 5.2) la force normale critique ne varie pas en fonction de l'épaisseur du film d'oxyde.

L'anodisation du zinc ne peut pas se comparer à l'anodisation de l'aluminium, la nature de la couche d'oxyde de ces deux métaux étant différente. Le comportement observé pourrait être dû à la

faible adhésion de l'oxyde sur le substrat ou à la friabilité de l'oxyde.

Pour clarifier ce problème, trois autres séries d'échantillons ont été produites en variant l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat à l'aide d'oxydations thermiques.

Les résultats montrés dans la figure 5.2 s'insèrent parfaitement dans la tendance observée avec les substrats anodisés. Ceci indique que le comportement observé sur des substrats anodisés n'est pas du à une mauvaise adhésion de la couche d'oxyde.

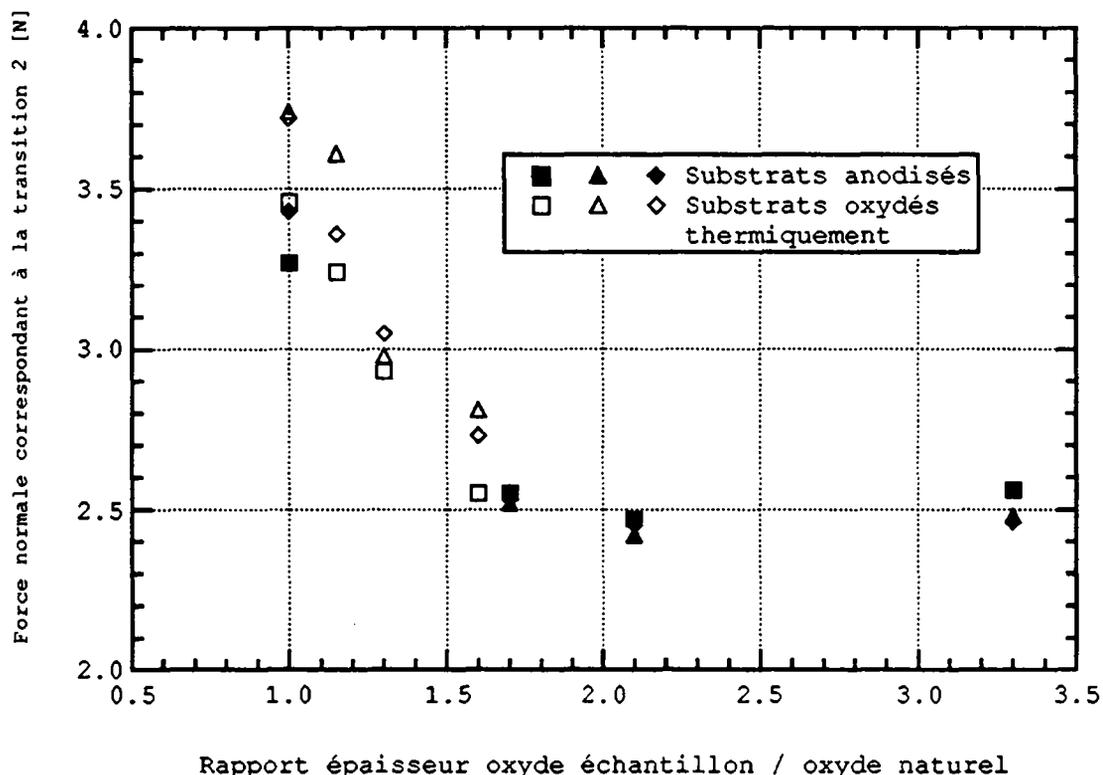


Fig. 5.2: Graphique représentant en abscisse l'épaisseur relative des couches d'oxydes des différents substrats par rapport à l'épaisseur de l'oxyde naturel et en ordonnée la force normale correspondante à la transition 2 pour le système argent sur zinc. Pour trois séries, l'augmentation d'épaisseur a été obtenue par anodisation des substrats. Pour les trois autres séries, l'augmentation a été obtenue à l'aide d'une oxydation thermique. (200°C, durées: 15', 30', 60').

#### Zinc sur aluminium:

On indique dans la figure 5.3 l'évolution de la transition 2 en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat. La variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde a été obtenue par anodisation.

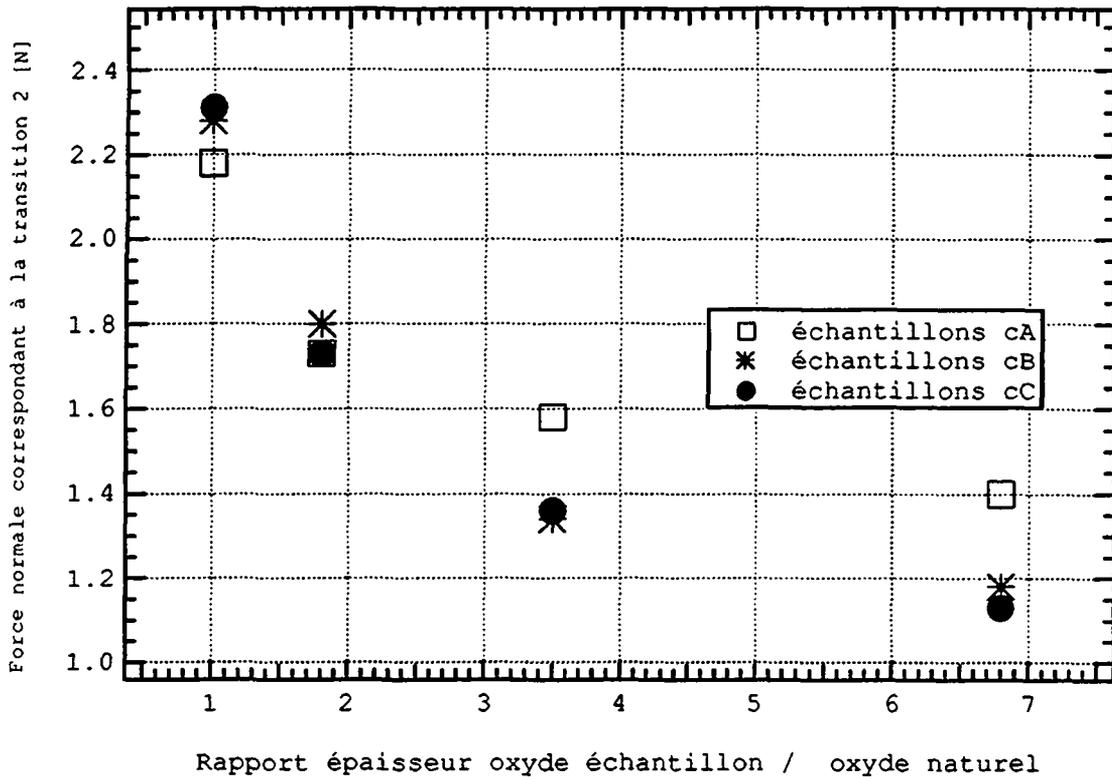


Fig. 5.3: Graphique représentant en abscisse l'épaisseur relative des couches d'oxydes des différents substrats par rapport à l'épaisseur de l'oxyde naturel et en ordonnée la force normale correspondant à la transition 2. Trois séries avec chacune quatre échantillons ont été produits.

Aluminium sur zinc:

La figure 5.4 illustre l'évolution de la transition 2 en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat.

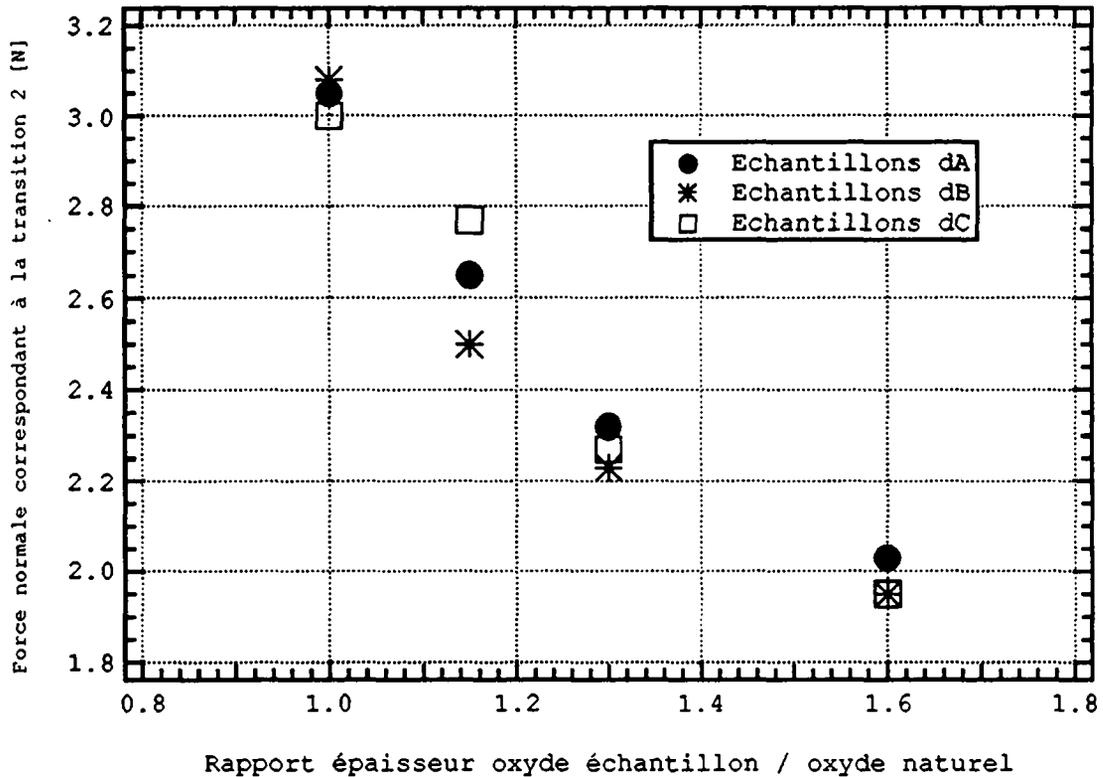


Fig. 5.4: Graphique représentant en abscisse l'épaisseur relative des couches d'oxydes des différents substrats par rapport à l'épaisseur de l'oxyde naturel et en ordonnée la force normale correspondant à la transition 2. Trois séries avec chacune quatre échantillons ont été produits.

L'épaisseur de la couche d'oxyde a été variée par oxydation thermique. Les oxydations thermiques ont été effectuées à 200°C. Les durées des oxydations sont respectivement 0', 15', 30' et 60'.

#### Comportement général:

Pour tous les systèmes étudiés, la force normale correspondant à la transition 2 diminue fortement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat. La diminution est trop importante pour pouvoir s'expliquer par des incertitudes. Les paramètres, autres que l'adhésion, qui peuvent influencer sur la force normale critique ne varient pas de façon notable. Le comportement décrit dans les graphiques 5.1 à 5.4 est donc due à une variation de l'adhésion.

Il est intéressant de comparer le comportement des systèmes ayant en commun le substrat ou le dépôt:

- Argent sur aluminium et zinc sur aluminium.
- Argent sur zinc et aluminium sur zinc.
- Argent sur aluminium et argent sur zinc.

On représente pour ces paires de systèmes l'évolution de la force normale critique en fonction de l'épaisseur relative de la couche d'oxyde. Pour permettre une meilleure comparaison, les données pour la force normale critique sont exprimées en valeurs arbitraires, sans unités.

La figure 5.5 donne une comparaison entre les systèmes argent sur aluminium et zinc sur aluminium.

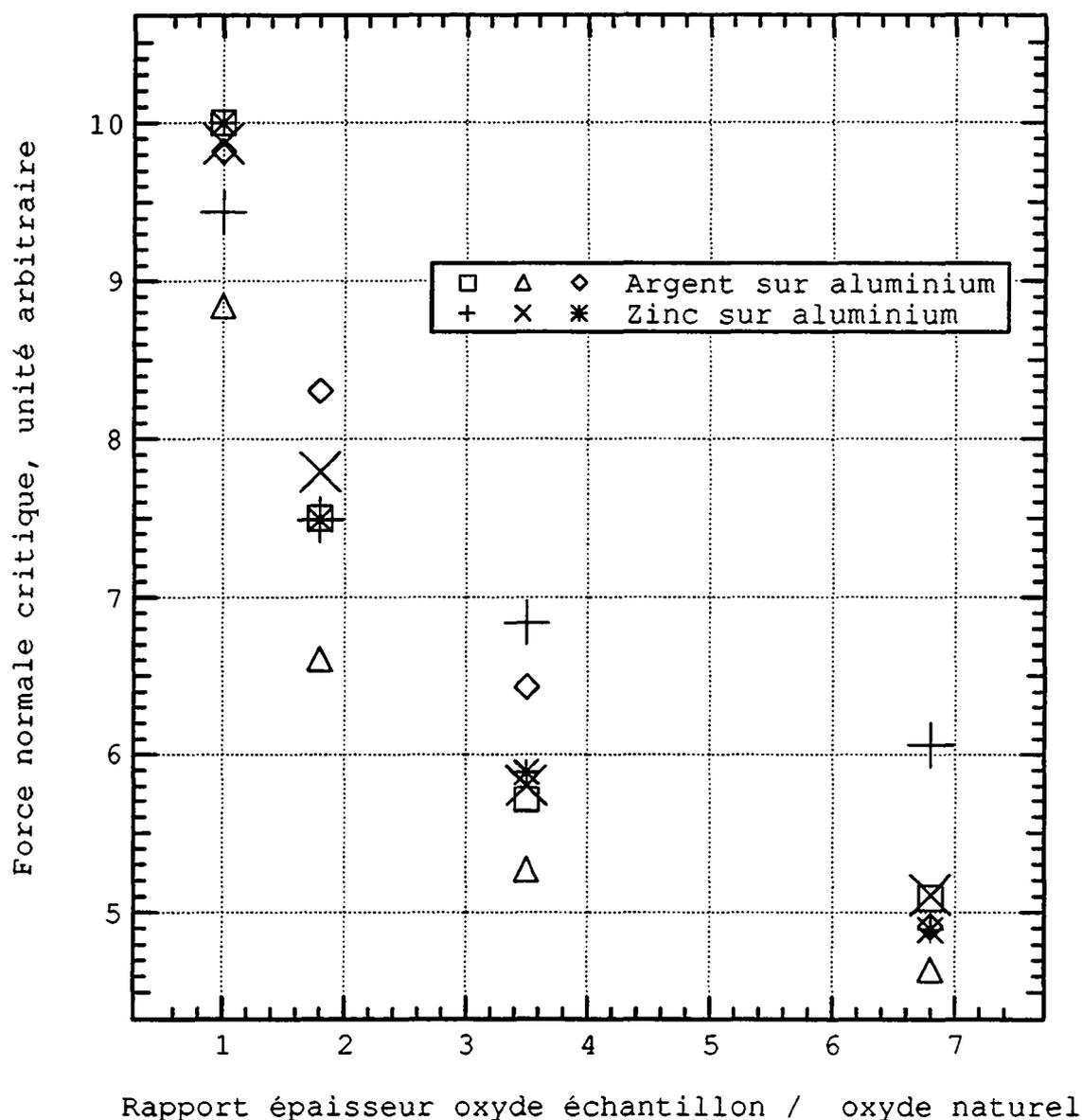


Fig. 5.5: Variation de la force normale critique en fonction de l'épaisseur relative de la couche d'oxyde du substrat pour les échantillons argent sur aluminium et zinc sur aluminium. Les données en ordonnée ont une unité arbitraire.

La figure 5.6 donne une comparaison entre les systèmes argent sur zinc et aluminium sur zinc.



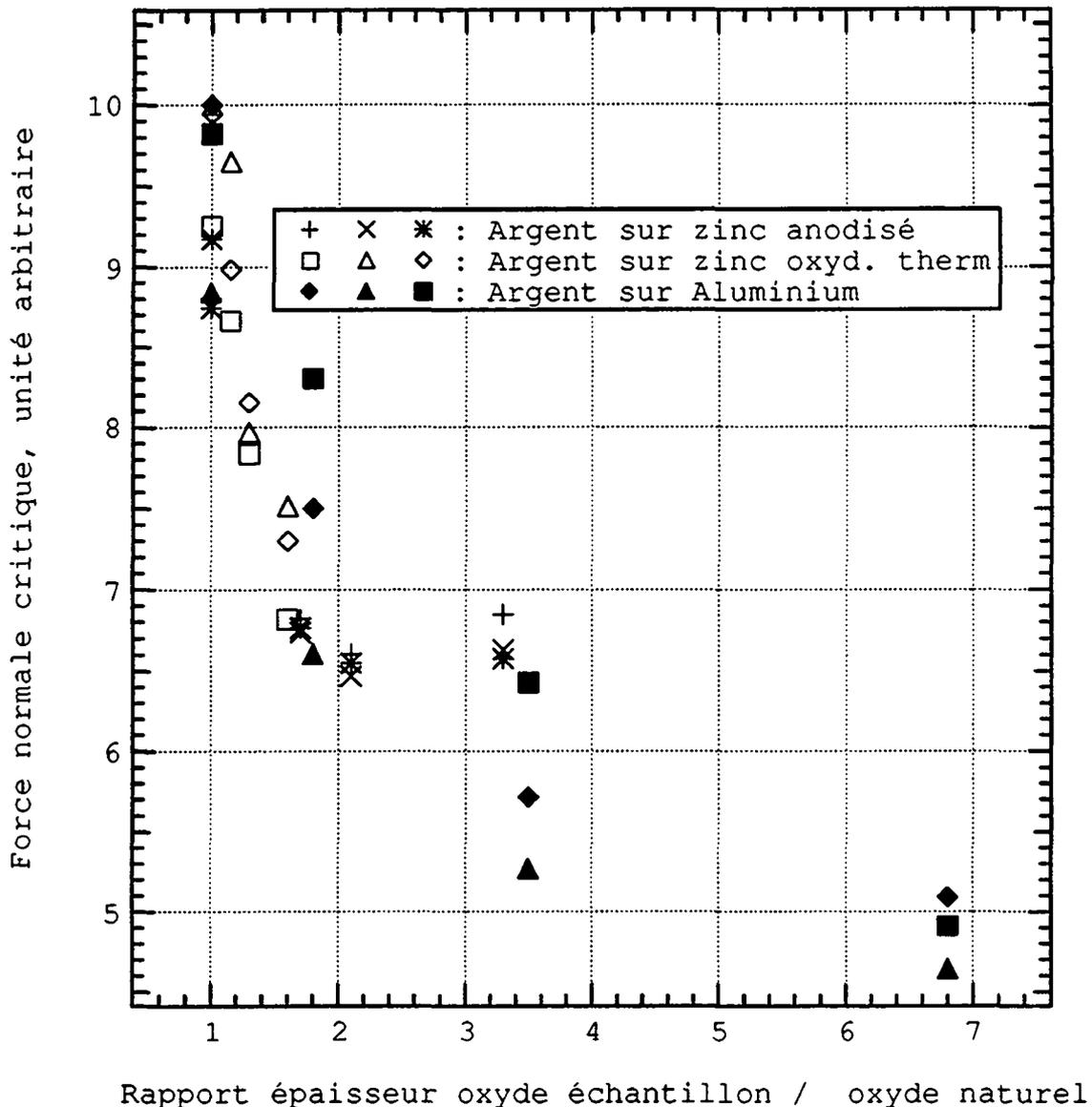


Fig. 5.7: Variation de la force normale critique en fonction de l'épaisseur relative de la couche d'oxyde du substrat pour les échantillons argent sur zinc et argent sur aluminium. Les données en ordonnée ont une unité arbitraire.

Les résultats présentés montrent qu'on retrouve la même évolution relative de la force normale critique en fonction de l'épaisseur relative de la couche d'oxyde du substrat pour tous les systèmes étudiés.

Ainsi, l'épaisseur de la couche d'oxyde du substrat, dans le cas du zinc et de l'aluminium, est un paramètre important pour l'adhésion des dépôts. La différence se situe toutefois dans la vitesse d'oxydation des substrats. Des oxydations thermiques du zinc de quelques dizaines de minutes provoquent une augmentation importante de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Par contre, pour une même augmentation, l'aluminium doit être oxydé plusieurs dizaines d'heures.

### 5.3 INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR L'ADHÉSION DES FILMS

On discute dans ce chapitre des valeurs de la force normale correspondant à la transition 2 pour les échantillons ayant subi un traitement thermique après déposition de la couche.

La figure 5.8 résume les résultats. Les graphiques de la colonne de gauche correspondent aux séries pour lesquelles chaque échantillon a été soumis à un traitement d'une température différente. La durée de tous les traitements est de 15'. Les graphiques de la colonne de droite représentent les résultats pour les séries dans lesquelles chaque échantillon a subi un traitement d'une durée différente. En commençant par le haut, les graphiques correspondent respectivement aux systèmes argent sur aluminium, argent sur zinc, zinc sur aluminium et aluminium sur zinc.

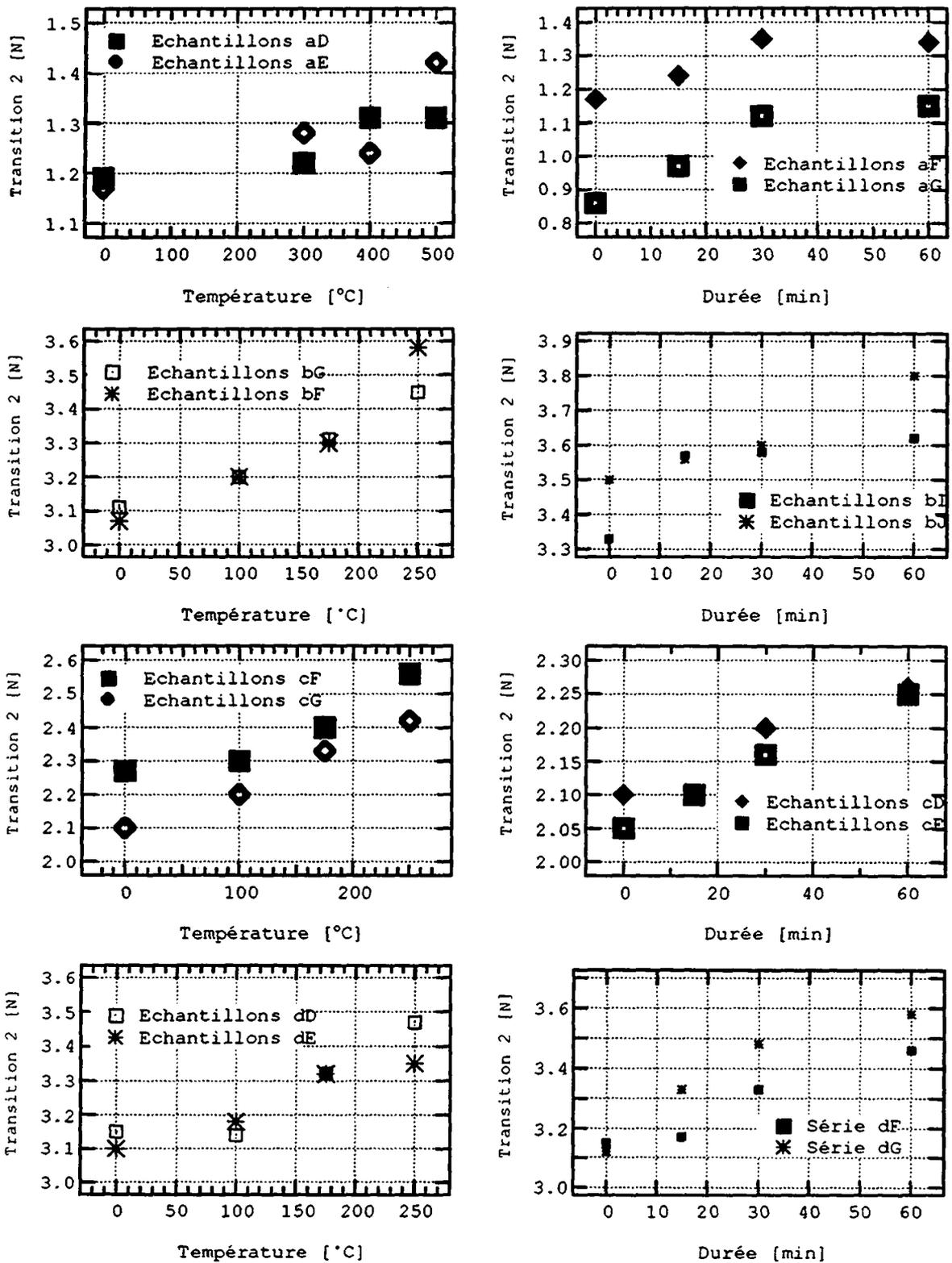


Fig. 5.8: Représentation graphique de la force normale correspondant à la transition 2 pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. De haut en bas, les différents graphiques correspondent respectivement aux systèmes argent sur aluminium, argent sur zinc, zinc sur aluminium et aluminium sur zinc.

Pour les quatre systèmes étudiés, on remarque une légère augmentation de la force normale critique  $F_{N,C}$  avec l'augmentation de la durée ou de la température des traitements thermiques.

Dans le cas des systèmes aluminium sur zinc et zinc sur aluminium, l'épaisseur de la zone d'interdiffusion par rapport à celle de la couche reste faible. Il est ainsi possible d'associer la variation de  $F_{N,C}$  à une variation de l'adhésion.

Dans le cas du système argent sur aluminium, l'interdiffusion reste négligeable, mais on observe une diminution importante de la dureté du dépôt. D'après le modèle de Burnett [85], une telle diminution tend à augmenter  $F_{N,C}$ . Ceci pourrait partiellement expliquer l'augmentation observée de  $F_{N,C}$ .

Dans le cas du système argent sur zinc l'interdiffusion ne peut plus être négligée pour les traitements thermiques de longue durée. De plus, la rugosité du substrat augmente de façon importante. Tous ces facteurs rendent l'interprétation des résultats difficile.

#### **5.4 ENSEIGNEMENTS À TIRER EN VUE DU PROCÉDE DE COULÉE**

Ce projet a été entrepris dans le but de modéliser expérimentalement certains aspects d'essais de la coulée. (chap. 1). On désirait connaître l'influence de l'épaisseur des couches d'oxydes des inserts et des zingages, sur l'adhésion finale entre l'insert et la coulée.

Ce travail indique que l'adhésion tend à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde. La diminution relative observée de l'adhésion en fonction de l'augmentation relative de l'épaisseur est la même pour l'aluminium et le zinc.

Toutefois, l'augmentation relative de l'épaisseur du zinc lors de traitements thermiques est beaucoup plus élevée que celle de l'aluminium. Des traitements thermiques de quelques dizaines de minutes donnent une augmentation relative d'épaisseur pour lesquelles l'aluminium a besoin de plusieurs dizaines d'heures. Ainsi, à l'échelle des traitements thermiques auxquels sont soumis les inserts, l'influence de l'oxydation du zinc sur l'adhésion devrait être plus importante. Il faut donc protéger la couche de zinc par une couche d'argent.

Les variations d'adhésion des dépôts lors de traitements thermiques ultérieurs à la déposition sont faibles. L'adhésion tend toutefois plutôt à augmenter. Par contre, dans le cas de traitements thermiques préalables à la déposition, on a observé une diminution importante de l'adhésion. Ce comportement justifie la présence de couches de protection métalliques superficielles lors de la coulée.



## 6. CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail montrent qu'on peut appliquer le test par rayage à des systèmes couches / substrats où les deux composantes sont ductiles. Pour caractériser l'adhésion, on peut corréler certaines défaillances dues au rayage avec des transitions dans les forces normales et tangentiels mesurées. Cette corrélation facilite la détermination de la force normale critique, augmente la résolution et diminue la subjectivité de l'essai.

On a pu démontrer que l'adhésion des dépôts diminue fortement avec l'épaisseur du film d'oxyde du substrat pour les différents systèmes couches / substrats étudiés. La même diminution de l'adhésion de la couche déposée avec l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde est observée pour tous les systèmes.

L'augmentation relative de l'épaisseur de l'oxyde de zinc, lors d'oxydations thermiques, est supérieure à celle de l'oxyde d'aluminium. Pour les mêmes conditions d'oxydation thermique, la diminution de l'adhésion sur le zinc est donc plus importante.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que l'adhésion des dépôts tend à augmenter légèrement avec l'élévation de la température ou l'allongement de la durée de traitements thermiques ultérieurs à la déposition.

Pour des coulées avec inserts, ces résultats confirment qu'il faut limiter l'oxydation de l'aluminium et du zinc.



## 7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Buckley D.H., Ferrante J., Pashley M.D. et Smith J.R., *Materials Science and Engineering*, 83(1986)177.
- [2] Ferrante J., Bozzolo G.H., Finley C.W. et Banerjea A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 119(1988)3.
- [3] Banerjea A., Ferrante J. et Smith J.R. dans "Fundamentals of Adhesion", éditeur: L.-H. Lee, Plenum Press, 1991, p. 325.
- [4] Mattox D.M. et Rigney D.A., *Materials Science and Engineering*, 83(1986)189.
- [5] Chapman B., "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, 1980.
- [6] Thornton J.A., dans "Deposition Technologies for Films and Coatings", Ed.: Bunshah R.F., Noyes, 1982, pp. 170.
- [7] Reichelt K. et Jiang X., *Thin Solid Films*, 191(1990)91.
- [8] Taglauer E., *Appl. Phys. A*, 51(1990)238.
- [9] Höfler K. et Wellerdieck K., Balzers Technical Report, BB 800 015 DE (8310), 1983.
- [10] Kominiak G.J. et Uhl J.E., *J. Vac. Sci. Technol.*, 13(1976)170.
- [11] O'Kane D.F. et Mittal K.L., *J. Vac. Sci. Technol.*, 11(1974)567.
- [12] Naimon E.R., Vigil D., Villegas J.P., Williams L., *J. Vac. Sci. Technol.*, 6(1976)1131.
- [13] Cailler M. et Lee G.H., *Thin Solid Films*, 168(1989)193.
- [14] Reichelt K., *Vacuum*, 38(1988)1083.
- [15] Movchan B.A. et Demchishin A.V., *Fiz. Metal. Metalloved.*, 28(1969)83.
- [16] Thornton J.A., *J. Vac. Sci. Technol.*, 11(1974)666.
- [17] Messier R., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(1984)500.
- [18] Messier R., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(1986)490.
- [19] Müller-Pfeiffer S., Anklam H.-J. et Haubenreisser W., *Phys. Stat. Sol. (B)*, 160(1990)491.
- [20] Smith D.A., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 98(1990)157.
- [21] Bales G.S., Bruisma R., Eklund E.A., Karunasiri R.P.U., Rudnick J. et Zangwill A., *Science*, 249(1990)264.
- [22] Bales G.S. et Zangwill A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(1991)145.
- [23] Borensztein Y., Lopez-Rios T. et Vuye G., *J. Phys. F: Met. Phys.*, 17(1987)1093.
- [24] Egelhoff W.F., *Applications of Surface Science*, 11(1982)761.
- [25] Frick B. et Jacobi K., *Surface Science*, 178(1986)907.

- [26] Chambers G.P. et Sartwell B.D., *Surface Science*, 218(1989)55.
- [27] Erck R.A. et Fenske G.R., *Thin Solid Films*, 181(1989)521.
- [28] Huang T.C., Lim G., Parmigiani F. et Kay E., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(1985)2161.
- [29] Rosen R.S. et Kassner M.E., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(1990)19.
- [30] Wan L.J., Chen B.Q. et Kuo K.H., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(1988)3160.
- [31] Wan L.J. et Kuo K.H., *Vacuum*, 40(1990)411.
- [32] Hashimoto T., Okamoto K., Hara K., Kamiya M. et Fujiwara H., *Thin Solid Films*, 182(1989)197.
- [33] Yahashi A., Levenson L.L., Usui H. et Yamada I., *Applied Surface Science*, 43(1989)37.
- [34] Park Y.H., Zold F.T. et Smith J.F., *Thin Solid Films*, 129(1985)309.
- [35] Good R., *J. Adhesion*, 8(1976)1.
- [36] Laeng P., Steinmann P.A. et Hintermann H.E., *Oberfläche-Surface*, 23(1982)108.
- [37] Valli J., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4/6(1986)3007.
- [38] Rickerby D.S., *Surface and Coatings Technology*, 36(1988)541.
- [39] Steinmann P.A., Hintermann H.E., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7/3(1989)3007.
- [40] Chalker P.R., Bull S.J. et Rickerby D.S., *Materials Science and Engineering A*, 140(1991)583.
- [41] Bull S.J., *Surface and Coatings Technology*, 50(1991)25.
- [42] Ronkainen H. Varjus S., Holmberg K., Fancey K.S., Pace K.S., Matthews A., Matthes B. et Broszeit E., *Proceedings of the 16th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 1983*, pp. 453-463.
- [43] Perry A.J., Valli J., Steinmann P.A., *Surface and Coatings Technology*, 36(1988)559.
- [44] Bhansali K.J. et Kattamis T.Z., *Wear*, 141(1990)59.
- [45] Chang F.C., Levy M., Huie M., Kane M., Buckley P., Kattamis T.Z., Lakshminarayan G.R., *Surface and Coatings Technology*, 49(1991)87.
- [46] Heavens O.S., *J. Phys. Radium*, 11(1950)355.
- [47] Heavens O.S. et Collins L.E., *J. Phys. Radium*, 13(1952)658.
- [48] Weaver C et Hill R.M., *Philos. Mag.*, 3(1958)1402.
- [49] Weaver C et Hill R.M., *Philos. Mag.*, 4(1959)253.
- [50] Benjamin P. et Weaver C., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 254(1960)177.
- [51] Benjamin P. et Weaver C., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 254(1960)163.

- [52] Benjamin P. et Weaver C., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 261(1961)516.
- [53] Benjamin P. et Weaver C., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 274(1963)267.
- [54] Hamersky J., Thin Solid Films, 3(1969)263.
- [55] Butler D.W., Stoddart C.T.H. et Stuart P.R., J. Phys. D, 3(1970)877.
- [56] Berendsohn O., Journal of Testing and Evaluation, 1(1973)139.
- [57] Goldstein L.F., Bertone T.J., J. Vac. Sci. Technol., 12(1975)1423.
- [58] Oroschnik J. et Croll W.K., ASTM STP, 640(1978)158.
- [59] Ahn J., Mittal K.L. et MacQueen R.H., ASTM STP, 640(1978)134.
- [60] Jacobson S., Jönsson B. et Sundqvist B., Thin Solid Films, 107(1983)89.
- [61] Coghill M.D.E., StJohn D.H., Surface and Coatings Technology, 41(1990)135.
- [62] Wu T.W., Moshref M. et Alexopoulos P.S., Thin Solid Films, 187(1990)295.
- [63] Phuku P., Bertrand P., De Puydt Y., Thin Solid Films, 200(1991)263.
- [64] Julia-Schmutz C. et Hintermann H.E., Surface and Coatings Technology, 48(1991)1.
- [65] Venkataram S., Kohlstedt D.L. et Gerberich W.W., J. Mater. Res., 7/5(1992)1126.
- [66] Greene J.E., Woodhouse J. et Pestes M., Rev. Sci. Instrum., 45(1974)747.
- [67] Perry A.J., Thin Solid Films, 78(1981)77.
- [68] Perry A.J., Thin Solid Films, 107(1983)167.
- [69] Hintermann H.E., Laeng P. et Steinmann P.A., Proceedings of the International Ion Engineering Congress, ISIAT 83, p. 1115.
- [70] Valli J., Mäkelä U., Matthews A. et Murawa V., J. Vac. Sci. Technol. A, 3(1985)3411.
- [71] Valli J. et Mäkelä U., Wear, 115(1987)215.
- [72] Sekler J., Steinmann P.A. et Hintermann H.E., Surface and Coatings Technology, 36(1988)518.
- [73] Bromark M., Larsson M., Hedenqvist P., Olsson M. et Hogmark S., Surface and Coatings Technology, 52(1992)195.
- [74] Steinmann P.A., Tardy Y. et Hintermann H.E., Thin Solid Films, 154(1987)149.
- [75] Burnett P.J. et Rickerby D.S., Thin Solid Films, 154(1987)403.
- [76] Bull S.J. et Rickerby D.S., Surface and Coatings Technology, 42(1990)149.

- [77] Precht W. et Sterma F., *Vacuum*, 41(1990)2223.
- [78] Lahmar A., Lee G.H. et Cailier M., *Thin Solid Films*, 198(1991)115.
- [79] Alexander W.B. et Slifkin L.M., *Physical Review B*, 1(1970)3274.
- [80] Lexcellent C, Benlemlih S., Moya G. et Bernardini J., *Defect and Diffusion Forum*, 66-69(1989)1365.
- [81] Varadarajan S. et Fournelle R.A., *Acta Metall. Mater.*, 40(1992)1847.
- [82] Hedenqvist P., Olsson M. et Jacobson S., *Surface and Coatings Technology*, 41(1990)31.
- [83] Weaver C., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(1975)18.
- [84] Laugier M.T., *Journal of Materials Science Letters*, 4(1985)1539.
- [85] Burnett P.J. et Rickerby D.S., *Thin Solid Films*, 157(1988)233.
- [86] Burnett P.J. et Rickerby D.S., *Thin Solid Films*, 148(1987)41-50.
- [87] Lawn B.R., Evans A.G. et Marshall D.B., *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 63, No. 9-10, Sept-Oct. 1980.
- [88] Mathieu H.-J., Datta M. et Landolt D., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(1985).
- [89] Wernick S., Pinner R., Zurbrügg E. et Weiner R., "Die Oberflächenbehandlung von Aluminium", E.G. Leuze Verlag, 1977.
- [90] Paatsch W., *Metal Finishing*, June 1985, pp. 79 - 82.
- [91] Vilche J.R., Jüttner K., Lorenz W.J., Kautek W., Paatsch W., Dean M.H. et Stimmig U., *Journal of the Electrochemical Society*, 136(1989)3773.
- [92] Smithells "Metals Reference Book", Sixth Edition, 1983.
- [93] Lafontaine W.R., Yost B., Li C.-Y., *J. Mater. Res.*, 5(1990)776.
- [94] Lafontaine W.R., Paszkiet C.A., Korhonen M.A., Li C.-Y., *J. Mater. Res.*, 10(1991)2084.
- [95] Doerner M.F., Brennan S., *J. Appl. Phys.*, 63(1988)126.

# CURRICULUM VITAE

Norbert FREY

né le 9 mai 1965 à Lausanne

célibataire

- |           |  |
|-----------|--|
| 1972-1975 | Ecole primaire à Morges  |
| 1975-1981 | Ecole secondaire à Morges  |
| 1981-1983 | Gymnase cantonal du Belvédère à Lausanne   |
| 1983      | Maturité fédérale type C<br>Baccalauréat cantonal ès sciences  |
| 1984-1989 | Etudes de physique à l'Université de<br>Lausanne   |
| 1989      | Diplôme de physicien et licence ès sciences<br>physiques de l'Université de Lausanne   |
| 1990-1993 | Assistant-doctorant au Laboratoire de<br>Métallurgie Chimique de l'EPFL et préparation<br>de la thèse de doctorat sous la direction du<br>Professeur D. Landolt. |

