Science Arts & Métiers (SAM)
is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: https://sam.ensam.eu
Handle ID: .http://hdl.handle.net/10985/10785

To cite this version :

Francine ROUDET, Didier CHICOT, Xavier DECOOPMAN, Alain IOST, Juan BÜRGI, Javier Garcia MOLLEJA, Jorge FEUGEAS - Propriétés mécaniques par indentation d'un film mince nanometrique de nitrure d'aluminium - Matériaux & Techniques - Vol. 103, n°605, p.1-9 - 2015

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository Administrator : scienceouverte@ensam.eu

Matériaux & Techniques **103**, 605 (2015)
© EDP Sciences, 2015
DOI: 10.1051/mattech/2015054
www.mattech-journal.org

Matériaux & Techniques

Propriétés mécaniques par indentation d'un film mince nanometrique de nitrure d'aluminium

Francine Roudet[1], Didier Chicot[1], Xavier Decoopman[1], Alain Iost[2], Juan Bürgi[3], Javier García Molleja[3] et Jorge Feugeas[3]

Reçu le 23 juin 2015, accepté le 23 octobre 2015

Résumé – Les propriétés mécaniques des films minces sont généralement déterminées par nanoindentation pour éviter l'influence du substrat. En effet, nous savons que le substrat influence cette mesure dès lors que l'indenteur pénètre à plus de 10 % de l'épaisseur du film pour la dureté, ce chiffre pouvant être ramené à 1 % pour le module d'élasticité. Pour des films extrêmement minces pour lesquels la mesure directe des propriétés ne serait pas possible, l'application de modèles pour séparer la contribution du substrat de la mesure est alors nécessaire. Dans ce travail, la dureté et le module d'élasticité d'un film de nitrure d'aluminium de 250 nm d'épaisseur déposé par Magnetron Sputtering ont été déterminées par nanoindentation. Pour réduire l'influence de l'incertitude de l'épaisseur du film sur la détermination des propriétés mécaniques, nous proposons de masquer cette épaisseur dans les termes de lissage de plusieurs modèles et d'étudier leurs convergences. Concernant le module d'élasticité, nous avons observé que les valeurs suivaient une courbe typique en S entre deux asymptotes, une qui tend vers la valeur du module du film pour les très faibles profondeurs d'indentation et l'autre vers celle du substrat pour les plus fortes charges. Dans ces conditions, le modèle d'Antunes et al. utilisant le paramètre de Gao généralement utilisé dans de telles études, car ne faisant intervenir aucun coefficient de lissage, ne peut représenter correctement l'évolution des points expérimentaux. C'est pourquoi nous proposons d'utiliser une loi du type Avrami qui permet de bien prendre en compte ces deux tendances. Finalement, nous obtenons 10 GPa pour la dureté et 150 GPa pour le module d'élasticité en accord avec les données de la littérature.

Mots clés : Film mince / nanoindentation / modèle analytique / nitrure d'aluminium

Abstract – Mechanical properties by indentation of aluminium nitride nanometric thin film. The mechanical properties of thin film are usually determined by nanoindentation in order to circumvent the influence of the substrate. Indeed, it is recognized that the substrate interferes into the measurement when the indenter penetrates more than 10% of the film thickness for the hardness determination and 1% for the elastic modulus determination. For very thin films for which a direct measurement of the mechanical properties is not possible, models must be applied to separate the contribution of the substrate into the measurement. In this work, hardness and elastic modulus of aluminum nitride film of 250 nm of thickness deposited by Magnetron Sputtering have been determined by nanoindentation. In order to reduce the influence of the uncertainty of the film thickness value on the mechanical property determination, we suggest to introduce the thickness term into the fitting parameters of the different models and to study the convergence of these models. Concerning the elastic modulus, we observed that the experimental data varied following a typical S-curve between tow asymptotes, one which tends toward the value of the film modulus for very low indenter displacements and the other toward that of the substrate for the highest indentation loads. In these conditions, the model proposed by Antunes et al.

[1] Laboratoire Mécanique de Lille, LML, UMR 8107, UST Lille, IUT A GMP, BP 90179, 59653 Villeneuve d'Ascq, France
`didier.chicot@univ-lille1.fr`
[2] MSMP, Arts et Métiers ParisTech, 8 Boulevard Louis XIV, 59000 Lille Cedex, France
[3] Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), 27 de Febrero 210 bis, S2000EZP, Rosario, Argentina

using the Gao's function in which no fitting parameters are involved cannot adequately represent the experimental data variation. That is the reason why we propose to apply similarly to the Avrami's law which allows to take into account the tendencies at the two extremum. Finally, we obtained values close to 10 GPa and 150 GPa for the hardness and the elastic modulus, respectively, in accordance with the literature data.

Key words: Thin film / nanoindentation / analytical modeling / aluminum nitride

1 Introduction

L'aluminium et ses alliages sont généralement utilisés pour leur faible densité. Ils sont classés suivants 3 séries : la série 7xxx plutôt employée dans l'industrie aéronautique du fait de sa teneur en zinc, l'industrie automobile lui préfère les séries 2xxx pour son addition de cuivre, ou 5xxx pour le magnésium [1] qui améliore les propriétés de déformabilité et confère une haute résistance mécanique. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur la série 5xxx car le pourcentage de magnésium augmente la dureté de l'alliage, la soudabilité, la bonne résistance à l'environnement marin et donne une bonne capacité à travailler dans un environnement froid. Cependant des problèmes de corrosion peuvent apparaître dans un environnement salin ou humide. La protection à la corrosion peut être réalisée en recouvrant la surface d'une couche de peinture. Mais pour augmenter la résistance à l'usure, il faut accroitre la dureté de surface en réalisant par exemple un traitement de diffusion ou thermique [2]. Pour remplacer le traitement thermique classique [3], qui modifie la quantité de précipités d'Al-Mg, nous préférons déposer une fine couche de nitrure d'aluminium par Magnetron Sputtering avec laquelle on peut espérer atteindre une dureté supérieure à 20 GPa.

L'objectif de ce travail est de déterminer par nanoindentation la dureté et le module d'élasticité d'un film mince de nitrure d'aluminium. La difficulté réside ici dans la très faible valeur de l'épaisseur du film, environ 250 nm estimée par spectroscopie Auger. En effet, pour de telles épaisseurs, il est généralement admis que le substrat interfère dans les mesures dès que l'indenteur pénètre de plus de 10 % de l'épaisseur de film pour la détermination de la dureté, ce chiffre pouvant être ramené à 1 % dans le cas du module d'élasticité [4, 5]. Pour la détermination de la dureté, nous avons choisi d'appliquer les modèles de Jönsson et Hogmark [6], de Korsunsky et al. [7] et de Puchi-Cabrera [8, 9]. Les deux derniers modèles sont utilisés pour étudier la convergence des résultats. Par contre, le modèle de Jönsson et Hogmark [7], avec un seul paramètre de lissage, présente l'avantage de fournir, en plus des informations sur le comportement du matériau, l'épaisseur du film au travers de la valeur de sa constante. Pour la détermination du module d'élasticité, nous nous sommes basés sur les travaux de Hemmouche et al. [10] et de Chicot et al. [11] qui montrent que le modèle d'Antunes et al. [12] utilisant le paramètre de Gao [13] mène probablement aux meilleures prédictions du module d'élasticité. Toutefois, ce modèle ne permet pas de représenter les deux tendances que nous avons observées aux très faibles et très fortes charges d'indentation. L'évolution du module d'élasticité suit plutôt une courbe en S typique dans ce cas. Pour ces raisons, nous proposons d'adapter le modèle existant en nous appuyant sur une loi de type Avrami [14, 15].

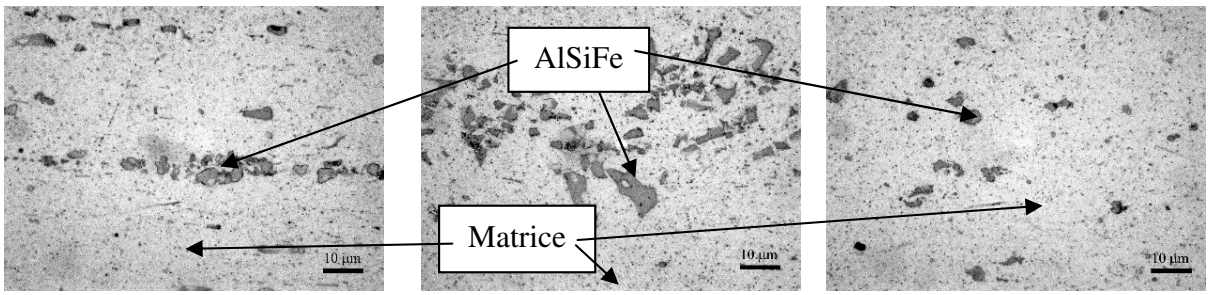
2 Matériau et techniques expérimentales

L'alliage d'aluminium utilisé comme substrat est le 5083 de la série 5xxx. Sa composition chimique exprimée en pourcentage massique est donnée dans le Tableau 1.

La Figure 1 montre les sections longitudinale, transversale et droite du substrat observées avec un microscope électronique à balayage HITACHI à un grossissement de 1000. Les photographies montrent une forte anisotropie de la structure provenant du mode d'élaboration par laminage des barres d'où sont extraits les échantillons. On observe aussi des particules fines composées essentiellement d'aluminium, de silicium et de fer, de forme irrégulière distribuée dans la matrice et alignées dans le sens du laminage.

Avant d'être recouverts, les échantillons sont polis miroir avec une solution aqueuse contenant une suspension de particules d'alumine de 1 μm avant d'être dégraissés à l'éthanol. Ensuite, le dépôt du film mince de nitrure d'aluminium est réalisé par Magnetron Sputtering avec une cible en aluminium pure (99,99 %). Afin d'éliminer la couche d'alumine qui se forme naturellement, un second nettoyage est réalisé dans la chambre de déposition pendant 60 min dans une atmosphère d'argon à une pression de $1{,}3 \times 10^{-3}$ mbar et une décharge de 4500 V. Le dépôt de la couche de nitrure d'aluminium est alors réalisé avec un mélange de gaz constitué de 50 % d'azote et 50 % d'argon à une pression de $6{,}7 \times 10^{-3}$ mbar. Les échantillons sont exposés pendant 30 min à une distance de 30 mm de la cible. La température de déposition ne doit pas dépasser 260 °C pour ne pas provoquer de décomposition des précipités de magnésium.

La détermination de l'épaisseur du film mince a été effectuée par analyse spectroscopique à électrons Auger qui permet par calibration de convertir le temps de pulvérisation en épaisseur de déposition. Pour cela, Garcia Molleja et al. [16] et Feugeas et al. [17] ont montré que 30 min de sputtering permettait d'obtenir environ 18 nm de film. La Figure 2 montre la variation de la composition en différents éléments présents dans la couche de nitrure d'aluminium, l'oxyde d'aluminium (Alox), le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et l'aluminium (Al). La remontée du pourcentage d'élément aluminium correspond à l'apparition du substrat. Ainsi, à partir de cette



(a) Section longitudinale (b) Section transversale (c) Section droite

Fig. 1. Observations au MEB des différentes sections de l'alliage 5083 (×1000).
Fig. 1. SEM observations of different cross-sections of 5083 alloy (×1000).

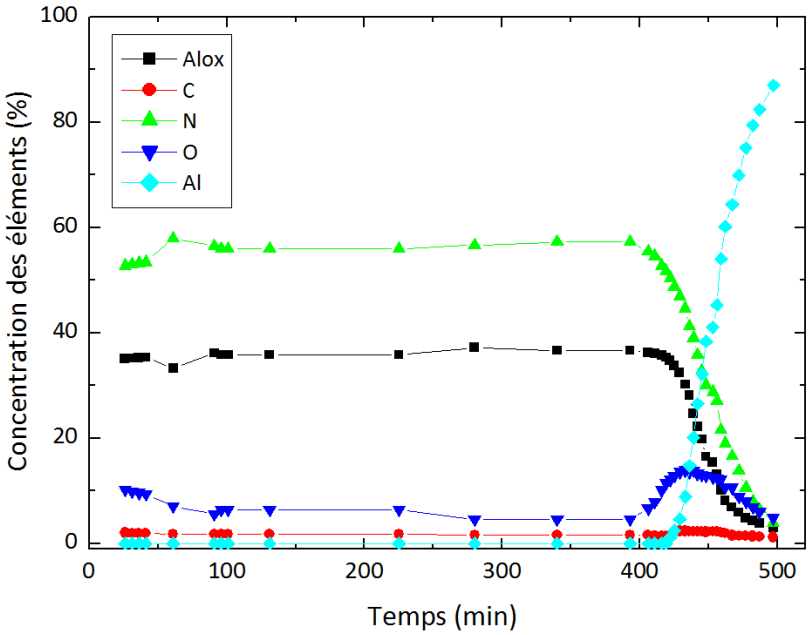


Fig. 2. Profil des différents éléments présents dans le film de nitrure d'aluminium.
Fig. 2. Variation of the elements composition present into the aluminum nitride film.

Tableau 1. Pourcentage en poids des éléments chimiques.
Table 1. Chemical elements composition in weight percent.

Elts	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Al
m%	4,00–4,90	0,40–0,70	0,40	0,4–0,10	0,05–0,25	0,25	Compl.

figure et de la correspondance temps-épaisseur, nous pouvons en conclure que l'épaisseur du film est environ égale à 250 nm.

Pour la caractérisation mécanique du matériau, nous avons réalisé des essais de nanoindentation avec un Nano-Indenteur XP^{TM} (MTS Nano Instruments) équipé d'un indenteur Berkovich et du mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) qui permet un enregistrement des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur d'indentation. Les échantillons sont fixés sur un support métallique à l'aide d'un collage spécifique à chaud avec la colle crystalbond 509. 25 essais d'indentation ont été menés aléatoirement à la surface du matériau avec les mêmes conditions d'indentation. La profondeur maximum d'indentation atteinte par l'indenteur est fixée à 2000 nm et la vitesse de déformation est égale à 0,05 s^{-1}. Le déplacement harmonique est de 2 nm et la fréquence est de 45 Hz.

3 Dureté du film

Dans le cas des films minces où la mesure de dureté est modifiée par l'influence du substrat, des modèles séparant les contributions du substrat et du film doivent être appliqués. Ici, nous avons appliqué les modèles de Jönsson et Hogmark [6], de Korsunsky et al. [7] et celui

de Puchi-Cabrera [8,9], du fait de leur simplicité d'utilisation. Tous ces modèles supposent une loi linéaire pour exprimer la dureté mesurée, appelée souvent dureté composite H_C, en fonction de la dureté du film H_F et de la dureté du substrat H_S, comme l'indique l'Équation (1) :

$$H_C = H_S + a(H_F - H_S) \tag{1}$$

où le coefficient a représente la fraction volumique du revêtement qui contribue à la dureté du composite, lequel dépend de la profondeur d'indentation et des paramètres matériau propres à chaque modèles.

Par exemple, pour le modèle de Jönsson et Hogmark [6], les auteurs estiment que la contribution de la fraction volumique du film s'exprime sous la forme suivante :

$$a = 2\left(\frac{C}{h}\right) - \left(\frac{C}{h}\right)^2 \tag{2}$$

où C (μm) représente une constante qui peut prendre différentes valeurs en fonction de la nature du matériau indenté, et où h est le déplacement de l'indenteur (μm).

En accord avec le modèle de Jönsson et Hogmark [6], C vaut $0{,}1428t$ pour un matériau ductile et $0{,}0714t$ pour un matériau fragile, où t représente l'épaisseur du film. Il est généralement démontré dans la littérature que ce modèle n'est pas le meilleur à cause de la définition du paramètre a qui peut atteindre des valeurs supérieures à 1 pour de faibles profondeurs d'indentation, provenant de l'importance donnée au paramètre C. En effet, si $a > 1$, l'aire de contact entre l'indenteur et le revêtement est négative, ce qui est physiquement impossible. Ainsi comme le spécifient Iost et Bigot [18] ou encore Guillemot et al. [19,20], l'application de ce modèle dans le cas de la détermination de la dureté composite en fonction de la profondeur d'indentation nécessite quelques précautions, comme la valeur de a qui doit être restreinte dans l'intervalle $0 \leq a \leq 1$. Ainsi, l'Équation (2) peut être appliquée si $h \geq C$, cette condition délimite la valeur de pénétration pour laquelle le revêtement influence la mesure de la dureté. Cela implique que la valeur maximale de la fraction volumique de revêtement sera atteinte lorsque $h = C$, c'est-à-dire $a = 1$. Ainsi, la détermination de la dureté composite obtenue permet d'arriver à la dureté du film lorsque le modèle de Jönsson et Hogmark [9] respecte les conditions $h \leq C$, $a = 1$. Un autre avantage de ce modèle est la possibilité d'estimer l'épaisseur du film grâce à la proportionnalité entre l'épaisseur, t, et le paramètre C.

Une autre approche a été proposée par Korsunsky et al. [7]. Ces auteurs ont développé un modèle basé sur le travail d'indentation associé à l'énergie de déformation des deux matériaux et leur interface sous l'indenteur. Dans le modèle original, le paramètre a de la relation (1) s'écrit sous la forme :

$$a = \frac{1}{1 + k\left(\frac{h}{t}\right)^2} \tag{3}$$

Où k est un paramètre de lissage.

Tuck et al. [21] ont modifié le modèle de Korsunsky et al. [7] afin de pouvoir donner une valeur autre que 2 à l'exposant de la profondeur d'indentation. De plus, pour palier à la connaissance de l'épaisseur du film, nous proposons de réécrire la relation (3) comme suit :

$$a = \frac{1}{1 + k^* h^{2x}} \tag{4}$$

Cette écriture autorise l'introduction de l'épaisseur du film dans le coefficient de lissage k^* avec $k^* = k/t^{2x}$.

En partant de la condition de géométrie de l'indenteur, Puchi-Cabrera [8,9] propose de calculer la dureté composite en considérant la fraction volumique du revêtement :

$$a = \exp(-k_p.h^p) \tag{5}$$

où les deux constantes k_P et p, représentent les paramètres matériaux déterminés par un lissage des données expérimentales. Dans ce cas, l'épaisseur du film est implicitement introduite dans le coefficient de lissage k_p.

Contrairement au modèle proposé par Jönsson et Hogmark [6], les modèles de Korsunsky et al. [7] (Éq. (4)) et Puchi-Cabrera [8,9] (Éq. (5)), on remarque que la fraction volumique du revêtement, qui contribue à la dureté composite, est comprise dans un intervalle de $0 \leq a \leq 1$. Ainsi ces approches peuvent être utilisées dans toute la gamme de profondeur d'indentation sans avoir besoin de rajouter des conditions limites.

Pour caractériser la dureté d'un matériau, on peut utiliser la dureté Martens, *HM*, qui correspond au rapport de la charge appliquée sur l'aire de contact réelle calculée avec la profondeur maximale atteinte par l'indenteur où la dureté instrumentée, *HIT*, qui considère l'aire de contact projetée calculée avec la profondeur de contact définie par Oliver et Pharr [22]. Dans ce qui suit, nous considérons la dureté instrumentée.

La Figure 3 représente donc la dureté mesurée *HIT* en GPa, en fonction du déplacement de l'indenteur h en nm. La représentation exponentielle sur l'axe des abscisses permet de mettre en avant les variations de dureté pour les petits déplacements, où la variation est la plus marquée.

De la Figure 3, il apparaît clairement que la dureté *HIT* peut être considérée comme ayant une valeur constante pour les déplacements de l'indenteur inférieurs à 35 nm environ. En appliquant, la règle des 10 % de la dureté mesurée, l'épaisseur devrait être proche de 350 nm. Sur cette même figure, on observe une chute brutale de la dureté après 35 nm. Cette diminution brutale n'a pas de signification physique réelle, mais elle peut être due à une mauvaise approximation de l'aire de contact même en utilisant la fonction complexe développée par Oliver et Pharr [22]. Ainsi, nous pouvons conclure que la dureté de film mince doit être proche de 10,2 GPa comme indiqué sur la Figure 3.

Pour les grands déplacements de l'indenteur, on observe que la courbe de dureté décroit de façon continue sans atteindre de valeur constante pouvant correspondre à la dureté du substrat. Cette légère variation au-delà de 500 nm de profondeur indique que le substrat doit être sensible à l'effet de taille en indentation [23] qui représente

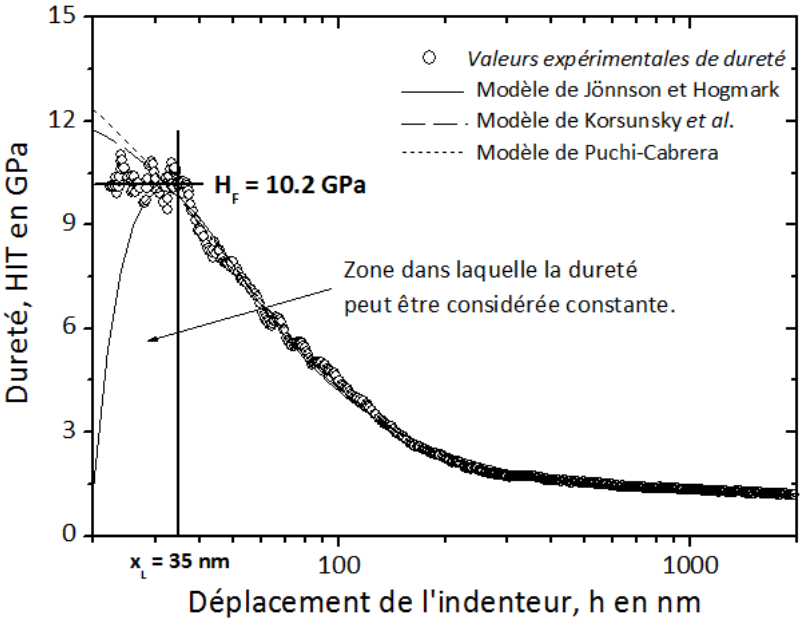


Fig. 3. Dureté HIT en GPa en fonction du déplacement de l'indenteur h en nm obtenue par essais de nanoindentation réalisés sur le film de nitrure d'aluminium.

Fig. 3. Hardness HIT in GPa versus the indenter displacement h in nm resulting from nanoindentation tests performed on the aluminum nitride film.

la variation de la dureté en fonction de la charge appliquée pour un matériau massif. Ainsi, la dureté H_S du substrat peut être considérée dépendante de la charge. Pour représenter cette variation, nous utilisons le modèle de Li et Bradt [24] qui représente la dureté en fonction de l'inverse du déplacement de l'indenteur sous la forme :

$$H_S = H_{S0} + \frac{\Delta_S}{h} \tag{6}$$

où H_{S0} représente la dureté absolue ou la valeur de dureté qui serait obtenue par l'application d'une charge infinie et Δ_S est un paramètre qui représente l'effet de taille en indentation.

Dans le cas du substrat en aluminium, l'effet de taille peut provenir de la formation naturelle d'oxyde d'aluminium qui n'a pu être complètement éliminé avant le dépôt même après le nettoyage spécifique à cet effet.

Les modèles précédemment cités sont appliqués dans la zone de variation de la dureté pour retrouver la dureté du film sans avoir à prendre en compte la valeur de l'épaisseur du film qui n'est pas parfaitement maitrisée et dont un écart avec la valeur réelle pourrait avoir une forte incidence sur la valeur de la dureté estimée. Pour cela, nous proposons simplement de limiter le nombre de paramètres de lissage et de prendre en compte implicitement l'épaisseur du film au travers des différents paramètres de lissage. Pour tous ces modèles, on distingue deux paramètres de lissage, le premier est la dureté du film H_F (laquelle est supposée non-dépendante de la charge) et le second diffère selon le modèle. Pour le modèle de Jönsson et Hogmark [6], le paramètre de lissage est la constante C, associée au comportement mécanique du matériau (fragile ou ductile) et à l'épaisseur du film t. Pour le modèle de Korsunsky et al. [7], on se propose de fixer, dans l'Équation (4), l'exposant x à la valeur 1 afin de réduire le nombre de paramètre de lissage au seul paramètre k^*. Pour le modèle de Puchi-Cabrera [8, 9], nous imposons aussi l'exposant p du déplacement h à 1, pour limiter le paramètre de lissage à k_P.

L'application des modèles à la courbe moyenne de dureté en fonction du déplacement de l'indenteur (Fig. 3), permet d'obtenir les différentes duretés et paramètres de lissage. Ces derniers sont rassemblés dans le Tableau 2.

Les modèles de Korsunsky et al. [7] et Puchi-Cabrera [8, 9], donnent une valeur semblable de la dureté à savoir 12,6 et 12,9 GPa respectivement. Comparativement, le modèle de Jönsson et Hogmark [6], donne une identification du comportement mécanique du film et une estimation de l'épaisseur à travers la valeur de la constante C. Le substrat étant en aluminium, nous l'avons considéré comme ayant un comportement ductile impliquant un coefficient C de 0,1428, l'épaisseur du film ainsi trouvée serait environ de 220 nm, ce qui est proche des résultats trouvés avec l'analyse spectrale Auger. La dureté du film d'AlN de 10 GPa est inférieure à celle trouvée par les deux autres modèles, mais aussi inférieure à la dureté obtenue par Yonenaga et al. [25, 26] pour des films minces similaires. Les auteurs ont trouvé une dureté de 18 GPa, laquelle dépend de la température de la pièce. Toutefois, Jian et al. [27] démontre que la dureté du film d'AlN dépend surtout de l'orientation de la germination du film, et que la dureté peut évoluer entre 12 et 20 GPa. D'autre part, Oliviera et al. [28] ont montré que la dureté évoluait entre 12 et 16 GPa, ces valeurs étant

Tableau 2. Valeurs de dureté pour le substrat et du film, obtenus à partir des trois modèles.
Table 2. Hardness values for the substrate and the film obtained from the application of the three tested models.

Modèles	H_{S0} (GPa)	Δ_S (GPa.nm)	C, k^* or k_p	HF (GPa)
Jönsson et Hogmark [6]	1,05	–346	31,5	10,0 ± 0,8
Korsunsky et al. [7]	1,17	+120	$4{,}5 \times 10^{-4}$	12,6 ± 0,6
Puchi-Cabrera [8,9]	1,18	+204	$2{,}1 \times 10^{-2}$	12,9 ± 0,9

Tableau 3. Différentes fonctions de pondération (WF) disponibles dans la littérature.
Table 3. Different weight functions (WF) available in literature.

Antunes et al. [12]	Mencik et al. [30]	Gao et al. [13]
$\psi 1 = \frac{\lvert E_{RC} - E_{RF}\rvert}{\lvert E_{RS} - E_{RF}\rvert} = \exp\ -\alpha_1 \frac{t}{h}$	$\psi 3 = \frac{\lvert E_{RC} - E_{RS}\rvert}{\lvert E_{RF} - E_{RS}\rvert} = \exp\ -\alpha_3 \frac{h}{t}$	$\psi 5 = \frac{\lvert E_{RC} - E_{RS}\rvert}{\lvert E_{RF} - E_{RS}\rvert} = \phi$
Doerner et Nix [31]	**Mencik et al. [30]**	**Antunes et al. [12]**
$\psi 2 = \frac{\left\lvert 1/E_{RC} - 1/E_{RF}\right\rvert}{\left\lvert 1/E_{RS} - 1/E_{RF}\right\rvert} = \exp\ -\alpha_2 \frac{t}{h}$	$\psi 4 = \frac{\left\lvert 1/E_{RC} - 1/E_{RS}\right\rvert}{\left\lvert 1/E_{RF} - 1/E_{RS}\right\rvert} = \exp\ -\alpha_4 \frac{h}{t}$	$\psi 6 = \frac{\left\lvert 1/E_{RC} - 1/E_{RS}\right\rvert}{\left\lvert 1/E_{RF} - 1/E_{RS}\right\rvert} = \phi$

fonction de la température du substrat pendant la phase de dépôt. Lorsque la température du substrat est proche de 100 C, la dureté avoisine 12 GPa, pour les hautes températures, la dureté augmente. Parallèlement, Yate et al. [29] montre que la dureté dépend aussi du BIAS. La dureté est proche de 10 GPa lorsque le BIAS est égal à –80 V et 18 GPa pour un BIAS de –150 V.

4 Module d'élasticité du film

Dans le cas de films très minces, il est reconnu que le substrat interfère dans la mesure de l'indentation dès lors que la profondeur dépasse 1 % de l'épaisseur du film [4,5]. Dans ces conditions pour un revêtement de l'ordre de 0,5 μm d'épaisseur, la profondeur d'indentation ne devrait pas excéder 5 nm pour éviter l'influence du substrat. Dans cette gamme de valeurs de profondeur, le défaut de pointe de l'indenteur joue un rôle très important, c'est pour cela qu'il faut privilégier l'application de modèles à des profondeurs plus élevées où le défaut de pointe à une moindre influence à condition que les modèles puissent séparer l'influence du film de celui du substrat et conduire à des prédictions fiables. Ces modèles sont basés sur le fait que, pour les faibles charges, la déformation du substrat est relativement faible pour considérer que le système se déforme globalement comme le film, alors que pour les fortes charges le système aura le comportement du substrat. Quand la profondeur d'indentation augmente, la mesure du module réduit est assimilée au module réduit du composite, E_{RC}, obtenu par les essais de nanoindentation en appliquant la méthode d'Oliver et Pharr [22]. Ce module réduit, E_{RC}, évolue entre deux limites qui sont celle du substrat et celle du film. Les différents modèles proposent une représentation du module réduit composite comme la combinaison de substrat et du film en relation avec la profondeur d'indentation, h, l'épaisseur du film, t, et des paramètres empiriques. Le Tableau 3 rassemble les principaux modèles existants où ψ_i représente une fonction de pondération.

Dans le Tableau 3, E_{RF} représente le module réduit du film et E_{RS} celui du substrat. Ces différents modules réduits sont fonctions des propriétés élastiques des différents matériaux impliqués dans le contact.

$$\frac{1}{E_{RC}} = \frac{1-\nu_C^2}{E_C} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad \frac{1}{E_{RS}} = \frac{1-\nu_S^2}{E_S} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{et} \quad \frac{1}{E_{RF}} = \frac{1-\nu_F^2}{E_F} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{7}$$

où ν et E représentent respectivement le coefficient de Poisson et le module d'élasticité. C, S, F et i indiquent quant à eux le matériau du composite, du substrat, du film et de l'indenteur. Pour une pointe diamant, les propriétés élastiques sont 1140 GPa pour E_i et 0,07 pour ν_i [32].

Le module d'élasticité se calcule en suivant la méthodologie proposée par Oliver et Pharr [22] qui relie la rigidité de contact à la racine carrée de l'aire de contact projetée calculée avec la profondeur de contact et le module d'élasticité réduit.

Le paramètre φ a été proposé par Gao et al. [15]. Il prend la forme suivante :

$$\varphi = \frac{2}{\pi}\arctan\left(t/a\right) + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \times \left[(1-2\nu)\frac{t}{a}\ln\left(1+(a/t)^2\right) - \frac{a/t}{1+(a/t)^2}\right] \tag{8}$$

Où $a = h.\tan\phi$, est le contact radial associé à un indenteur conique pour une charge maximale et ϕ est la moitié de l'angle à la pointe de l'indenteur conique, ici $\phi = 70{,}3°$.

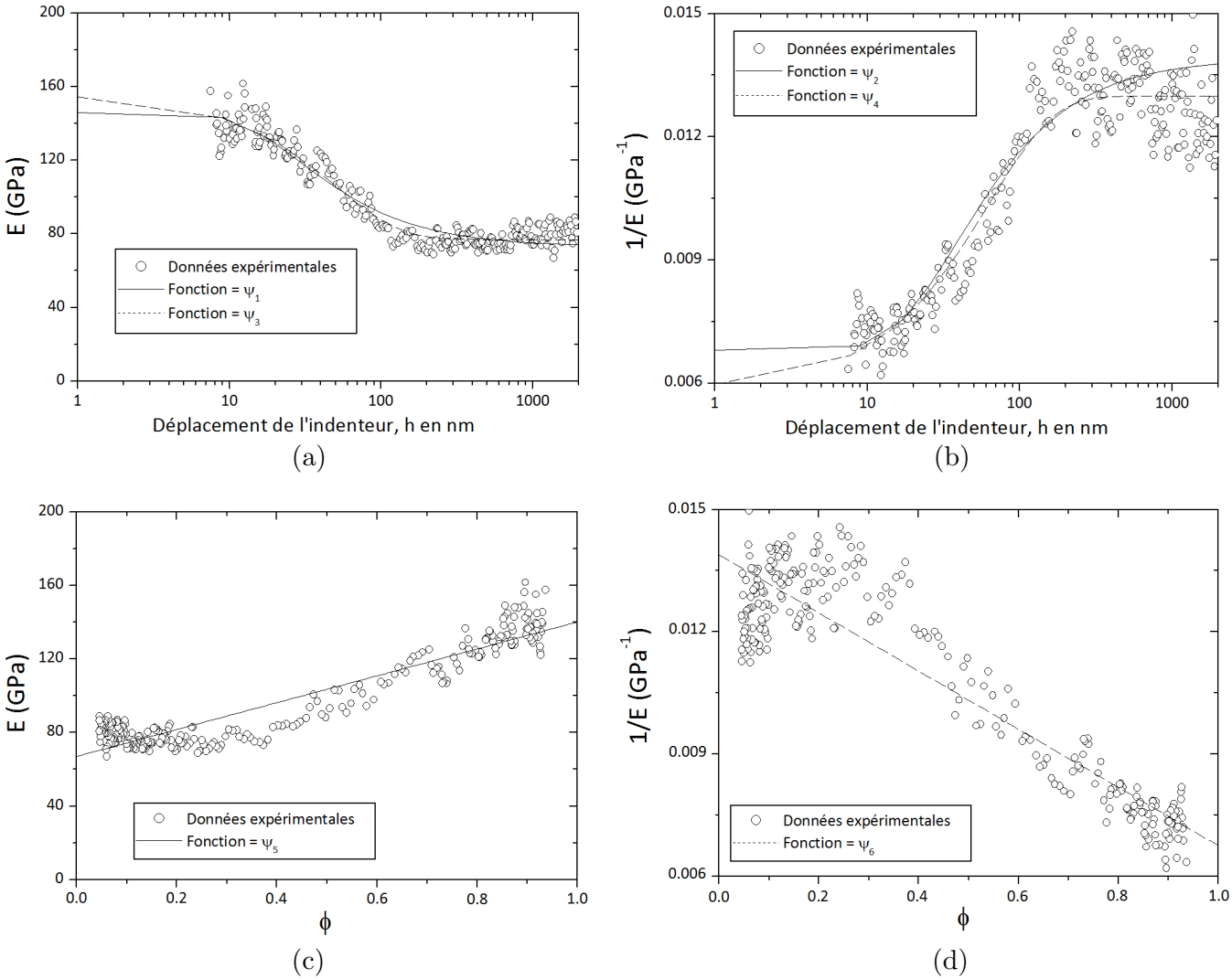


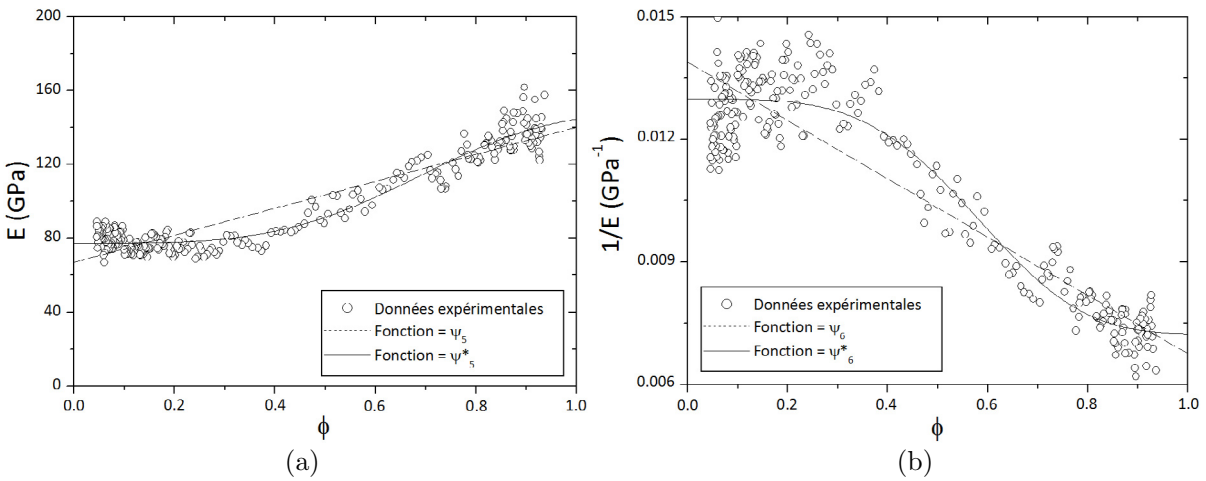
Fig. 4. Différentes fonctions de pondération appliquées pour la détermination du module d'élasticité du film de nitrure d'aluminium.

Fig. 4. Different weight functions applied to the determination of the elastic modulus of the aluminum nitride film.

De la même manière que nous avons appliqué les modèles de détermination de la dureté pour les films minces, nous avons introduit l'épaisseur du film dans les paramètres de lissage pour les fonctions de pondération ψ_1 à ψ_4 (Tab. 3) pour contourner l'incertitude sur cette valeur. Le paramètre de lissage α_i, ne donne pas d'information intéressante sur le comportement mécanique du film. C'est pour cela que nous avons pu le remplacer par α_i multiplié ou divisé par t pour donner α_i^*. Le paramètre de Gao (Éq. (8)) a été appliqué avec une épaisseur de film de 250 nm, valeur trouvée par l'analyse spectrale Auger. La Figure 4 représente toutes les fonctions de pondération appliquées pour la détermination du module élastique du film. Dans chaque cas, nous avons défini le module d'élasticité du matériau à partir du module réduit.

Le Tableau 4 montre les résultats du module d'élasticité du film et du substrat avec le paramètre de lissage associé lorsqu'il y en a un.

Comme le montre la Figure 4, les fonctions de pondération où le paramètre de lissage a été introduit (Figs. 4a et 4b), permettent de représenter correctement les données expérimentales. Les valeurs obtenues pour le module d'élasticité du substrat et du film sont suffisamment proches entre elles pour considérer une valeur moyenne de 75 GPa pour le substrat et de 155 GPa pour le film. Même si les valeurs données par les deux modèles proposées par Gao sont identiques, les Figures 4c et 4d montrent clairement que les modèles impliquant le paramètre de Gao ne peuvent pas être appliqués de façon satisfaisante pour représenter les données expérimentales. Nous avons donc cherché à l'adapter. Pour cela, le modèle initial décrit par une fonction linéaire en fonction du paramètre φ a été modifié pour être capable de représenter une courbe en forme de « S » avec les deux tendances ; lorsque $\varphi = 0$, le module d'élasticité tends vers celui du substrat, et lorsque $\varphi = 1$ vers celui du film.



(a) (b)

Fig. 5. Application des fonctions modifiées utilisant le paramètre de Gao pour déterminer le module d'élasticité du film de nitrure d'aluminium.

Fig. 5. Application of the modified functions using the Gao's parameter to determine the elastic modulus of the aluminum nitride film.

Tableau 4. Module d'élasticité du film et du substrat avec un seul paramètre de lissage.

Table 4. Elastic modulus of the film and of the substrate using only one fitting parameter.

Fonction de pondération	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
E_S (GPa)	73	74	77	77	67	72
E_F (GPa)	146	147	156	171	140	148
α_i*	29,2	38,4	0,020	0,016	...	...

Pour atteindre cet objectif, on se propose d'utiliser la loi d'Avrami [14, 15] transposée au calcul du module d'élasticité sous la forme :

$$E_C = E_F + (E_S - E_F)\exp\left[-k_s\varphi^{n_s}\right] \quad (9)$$

$$\frac{1}{E_C} = \frac{1}{E_F} + \left(\frac{1}{E_S} - \frac{1}{E_F}\right)\exp\left[-k_p\varphi^{n_p}\right] \quad (10)$$

Où E est le module d'élasticité et les indices C, F et S correspondent respectivement au composite, au film et au substrat. K_s, n_s et K_p, n_p sont des coefficients de lissage dont l'amplitude des valeurs traduit l'allure de la courbe « S », φ est donné par l'Équation (8).

La Figure 5 montre la représentation des fonctions (9) et (10) et, pour mémoire, la fonction originale représentée en traits pointillés.

La Figure 5 montre très clairement que les fonctions modifiées par la loi d'Avrami Ψ^* représentent mieux les résultats expérimentaux que les fonctions initiales Ψ car elles permettent de représenter cette forme particulière en « S ». Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité du substrat et du film ainsi que les paramètres de lissage sont présentés dans le Tableau 5.

Chicot et al. [11] ont mené une étude sur l'analyse des différents modèles appliqués pour déterminer le module d'élasticité de films minces. Ils concluent que le modèle conduisant à la meilleure prédiction est celui proposé par Antunes et al. [12] qui utilise la fonction de Gao, alors que les autres modèles donnent des valeurs qui s'écartent de manière plus ou moins prononcée de la valeur maximale.

Tableau 5. Valeurs des modules d'élasticité du substrat et du film et les paramètres de lissage obtenues avec les Équations (9) et (10).

Table 5. Values of the elastic modulus of the substrate and of the film and fitting parameters obtained from Equations (9) and (10).

	Équation (9)	Équation (10)
E_S (GPa)	77 ± 4	77 ± 5
E_F (GPa)	149 ± 8	140 ± 7
K	2,83	5,84
n	3,68	3,88

Ce n'est pas le cas dans ce travail puisque nous avons dû adapter le modèle Antunes et al. [12] en le forçant à représenter une courbe en S avec une loi de type Avrami pour qu'il donne des résultats cohérents.

Cependant, quel que soit le modèle appliqué pour déterminer le module d'élasticité du film, la valeur obtenue est proche de 150 MPa, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. En effet, Vurgaftman et Meyer [33] trouvent que le module d'élasticité peut varier entre 110 et 150 GPa en fonction de l'orientation de la croissance du nitrure d'aluminium. De la même manière, Yate et al. [29] obtiennent des valeurs entre 100 et 120 GPa selon la valeur du BIAS.

5 Conclusion

Pour la détermination des propriétés mécaniques des films minces par nanoindentation, le substrat interfère très souvent dans les mesures et, dans ce cas, l'application d'un modèle est nécessaire. Nous avons choisi de tester plusieurs modèles, aussi bien pour la détermination de la dureté que du module d'élasticité, dans le but d'étudier leur convergence. D'autre part, l'épaisseur du film est un paramètre important, qui conditionne la profondeur à laquelle le substrat influence les mesures, et sa valeur a d'autant plus d'importance qu'elle est faible en valeur absolue. C'est pour cela que la détermination de l'épaisseur doit être très précise. Pour déterminer les propriétés mécaniques, comme la dureté et le module d'élasticité, nous proposons de contourner ce problème en appliquant les modèles après avoir masqué l'épaisseur du film dans le paramètre de lissage, quand cela était possible.

Dans ce travail, nous avons appliqué différents modèles pour déterminer les propriétés mécaniques d'un film mince de nitrure d'aluminium de 250 nm d'épaisseur. Compte tenu de la forme spécifique de la courbe représentant le module d'élasticité en fonction du déplacement de l'indenteur, nous avons modifié les fonctions de pondération utilisant la fonction de Gao dans le but de représenter une variation de module d'élasticité qui présente clairement deux asymptotes. Pour les fortes charges ou lorsque la fonction de Gao est nulle, le module d'élasticité tend vers celui du substrat, et pour les très faibles charges pour lesquelles quand la fonction de Gao est égale à 1, le module d'élasticité tend vers celui du film. Les résultats principaux obtenus sont 10 GPa pour la dureté et 150 GPa pour le module d'élasticité du film.

Références

[1] L. Sorrentino, L. Carrino, *Int. J. Adhesion Adhesives* **29** (2009) 136-143

[2] J. García Molleja, M. Milanese, M. Piccoli, R. Moroso, J. Niedbalski, L. Nosei, J, Bürgi, E. Bempard, J. Feugeas, *Surf. Coat. Technol.* **218** (2013) 142-151

[3] ASM Handbook 2, Properties and Selection : non-ferrous alloys and Special purpose materials, edited by ASM International – The Materials Information Company, 1993

[4] T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002) 140-151

[5] F. Cleymand, O. Ferry, R. Kouitat, A. Billard, J. Von Stebut, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 890-893

[6] B. Jönsson, S. Hogmark, *Thin Solid Films* **114** (1984) 257-269

[7] A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, *Surf. Coat. Technol.* **99** (1998) 171-183

[8] E.S. Puchi-Cabrera, *Surf. Coat. Technol.* **160** (2002) 177-186

[9] E.S. Puchi-Cabrera, *Surf. Eng.* **20** (2004) 332-344

[10] L. Hemmouche, D. Chicot, A. Amrouche, A. Iost, M.A. Belouchrani, X. Decoopman, G. Louis, E.S. Puchi-Cabrera, *Mater. Sci. Eng. A* **585** (2013) 155-164

[11] D. Chicot, E.S. Puchi-Cabrera, R. Aumaitre, G. Bouscarrat, C. Dublanche-Tixier, F. Roudet, M.H. Staia, *Thin Solid Films* **522** (2012) 304-313

[12] J.M. Antunes, J.V. Fernandes, N.A. Sakharova, M.C. Oliveira, L.F. Menezes, *Int. J. Sol. Struct.* **44** (2007) 8313-8334

[13] H. Gao, C.H. Chiu, J. Lee, *Int. J. Sol. Struct.* **29** (1992) 2471-2492

[14] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212-224

[15] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177-184

[16] J. García Molleja, L. Nosei, J. Ferrón, E. Bemporad, J. Lesage, D. Chicot, J. Feugeas, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 3750-3759

[17] J. Feugeas, L. Rico, L. Nosei, B. Gómez, J. Lesage, J. Ferrón, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 1193-1199

[18] A. Iost, R. Bigot, *Surf. Coat. Technol.* **80** (1996) 117-120

[19] G. Guillemot, A. Iost, D. Chicot, D. Beegan, S. Chowdhury, M.T. Laugier, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3813-3817

[20] G. Guillemot, A. Iost, D. Chicot, D. Beegan, S. Chowdhury, M.T. Laugier, *Thin Solid Films* **518** (2010) 2097-2101

[21] J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, *Surf. Coat. Technol.* **139** (2001) 163-74

[22] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564-1583

[23] D. Chicot, E.S. Puchi-Cabrera, A. Iost, M.H. Staia, X. Decoopman, F. Roudet, G. Louis, *Mater. Sci. Technol.* **29** (2013) 868-876

[24] H. Li, R.C. Bradt, *J. Non-Cryst. Sol.* **146** (1992) 197-212

[25] I. Yonenaga, A. Nikolaev, Y. Melnik, V. Dmitriev, *Jpn. J. Appl. Phys. A* **40** (2001) L426-L427

[26] I. Yonenaga, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **7** (2002) e6

[27] S.R. Jian, G.J. Chen, J.S.-C. Jang, Y.S. Lai, *J. Alloys Compd.* **494** (2010) 219-222

[28] I.C. Oliveira, K.G. Grigorov, H.S. Maciel, M. Massi, C. Otani, *Vacuum* **75** (2004) 331-338

[29] L. Yate, J.C. Caicedo, A. Hurtado Macias, F.J. Espinoza-Beltrán, G. Zambrano, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, *Surf. Coat. Technol.* **203** (2009) 1904-1907

[30] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E.R. Weppelmann, M.V. Swain, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2475-2492

[31] M.F. Doerner, W.D. Nix, A, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 601-609

[32] J.E. Field, R.H. Telling, The Young modulus and Poisson ratio of diamond, Research Note, Cavendish Laboratory, Cambridge, 1999

[33] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3675-3696