



**HAL**  
open science

# Micro-pyrolyse de couches minces de polymères précurseurs de céramiques

Sandrine Bec

► **To cite this version:**

Sandrine Bec. Micro-pyrolyse de couches minces de polymères précurseurs de céramiques. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale de Lyon, 1992. Français. NNT: . tel-00151134

**HAL Id: tel-00151134**

**<https://theses.hal.science/tel-00151134v1>**

Submitted on 1 Jun 2007

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

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

**THESE**

**présentée devant**

**L'ECOLE CENTRALE DE LYON**

**pour obtenir le titre de DOCTEUR**

**spécialité MECANIQUE**

**par Sandrine BEC**

**ingénieur ECL**

---

**MICRO-PYROLYSE DE COUCHES MINCES DE  
POLYMERES PRECURSEURS DE CERAMIQUES**

---

**Soutenue le 14 Décembre 1992 devant la Commission d'examen**

**Monsieur J.M. GEORGES, Professeur**

**Président**

**Monsieur G. FANTOZZI, Professeur**

**Rapporteur**

**Monsieur J.F. JOANNY, Professeur**

**Rapporteur**

**Madame E. CHASSAGNEUX, Rhône-Poulenc Chimie**

**Monsieur Ph. KAPSA, Directeur de Recherche CNRS**

**Monsieur J.L. LOUBET, Chargé de Recherche CNRS**

**Monsieur F. SIDOROFF, Professeur**

## ECOLE CENTRALE DE LYON

Directeur : J. BORDET  
Directeur Adjoint : E. PASCAUD  
Directeur des Etudes : J. ROZINOER

### LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES A L'E.C.L.

*(Doctorat d'Etat ou Habilitation au sens de l'Arrêté du 5 Juillet 1984,  
modifié par l'Arrêté du 21 Mars 1988)*

#### Mathématiques-Informatique-Systèmes

B. DAVID	Professeur
M. MARION (Mlle)	Professeur
J.F. MAITRE	Professeur
J. ROZINOER	Maître de Conférences
G. THOMAS	Professeur
F. MUSY	Maître de Conférences
A. RACHID	Maître de Conférences

#### Physico-Chimie des Interfaces

P. CLECHET	Professeur
J. JOSEPH	Professeur
J.R. MARTIN	Professeur
L. PORTE	Professeur
G. ESCHALIER	Maître de Conférences
A. GAGNAIRE	Maître de Conférences
C. MARTELET	Maître de Conférences
R. OLIER	Maître de Conférences
Y. ROBACH	Maître de Conférences
P. PICHAT	Directeur de Recherche au CNRS
J.M. HERRMANN	Directeur de Recherche au CNRS
N. JAFFREZIC (Mme)	Directeur de Recherche au CNRS

#### Matériaux : Mécanique Physique

P. GUIRALDENQ	Professeur
D. TREHEUX	Professeur
B. VANNES	Professeur
L. VINCENT	Professeur
J. BLANC-BENON	Professeur - Lyon I
J. BRUGIRARD	Professeur - Lyon I
B. COQUILLET	Maître de Conférences
D. NGUYEN	Maître de Conférences
S. FAYEULLE	Chargé de Recherche au CNRS
D. JUVE (Mme)	Ingénieur d'Etudes

#### Electronique

R. BLANCHET	Professeur
M. LE HELLEY	Professeur
Y. HELLOUIN	Maître de Conférences
P. VIKTOROVITCH	Directeur de Recherche au CNRS
G. HOLLINGER	Directeur de Recherche au CNRS
M. GENDRY	Chargé de Recherche au CNRS
S. KRAWCZYK	Chargé de Recherche au CNRS
J. TARDY	Chargé de Recherche au CNRS

## Electrotechnique

P. AURIOL	Professeur
A. NICOLAS	Professeur
G. ROJAT	Maître de Conférences

## Mécanique des Solides

B. CAMBOU	Professeur
F. SIDOROFF	Professeur
L. JEZEQUEL	Professeur
A. DOGUI	Maître de Conférences
C. SURRY	Professeur - E.N.I.S.E.

## Technologie des Surfaces

J.M. GEORGES	Professeur
J. SABOT	Professeur
J.M. MARTIN	Professeur
N. ALBEROLA (Mme)	Maître de Conférences
H. MONTES	Maître de Conférences
T. MATHIA	Directeur de Recherche au CNRS
P. KAPSA	Chargé de Recherche au CNRS
J.L. LOUBET	Chargé de Recherche au CNRS

## Mécanique des Fluides

J. MATHIEU	Professeur
E. ALCARAZ	Professeur
D. JEANDEL	Professeur
F. LEBOEUF	Professeur
J. BATAILLE	Professeur - Lyon I
B. GAY	Professeur - Lyon I
J. GENCE	Professeur - Lyon I
M. LANCE	Professeur - Lyon I
R. MOREL	Professeur - INSA
C. CAMBON	Chargé de Recherche au CNRS
J.P. BERTOGLIO	Chargé de Recherche au CNRS
P. FERRAND	Chargé de Recherche au CNRS
D. HENRY	Chargé de Recherche au CNRS

## Acoustique

G. COMTE-BELLOT (Mlle)	Professeur
D. JUVE	Professeur
M. SUNYACH	Professeur - Lyon I (IUT)
M. ROGER	Maître de Conférences
P. BLANC-BENON	Chargé de Recherche au CNRS

## Machines Thermiques

M. BRUN	Professeur
P. ARQUES	Professeur
J.C. CHAMPOUSSIN	Professeur - Lyon I

*à mes parents,  
à mon mari, Jérôme,  
à notre fils, Raphaël.*

## AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le Département de Technologie des Surfaces de L'Ecole Centrale de Lyon. Je remercie Monsieur le Professeur J. SABOT de m'avoir accueillie au sein de ce département.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.M. GEORGES, directeur du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, URA CNRS 855, pour son accueil au sein de son équipe de recherche et je suis sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Ph. KAPSA, directeur de recherche au CNRS, pour avoir contribué au suivi de ce travail. Ses conseils m'ont été précieux.

Je suis particulièrement reconnaissante envers J.L. LOUBET, chargé de recherche au CNRS, qui m'a guidée avec beaucoup d'enthousiasme tout au long de ce travail ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eues. La confiance et l'amitié qu'il m'a témoignées ont été un soutien permanent pendant toutes ces années.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs les Professeurs G. FANTOZZI et J.F. JOANNY pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'examiner ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur F. SIDOROFF pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour les discussions fructueuses que nous avons échangées ainsi que pour sa participation à ce jury.

Je tiens ici à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur A. TONCK, ingénieur CNRS, pour sa grande disponibilité et pour l'aide indispensable qu'il m'a apportée pour la caractérisation mécanique des échantillons. Je ne saurais oublier de le remercier aussi pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués pendant ces trois années.

Je remercie la société Rhône-Poulenc Chimie pour le financement de cette étude. J'exprime en particulier toute ma reconnaissance à Madame E. CHASSAGNEUX qui a suivi ce travail avec une grande attention et à Monsieur J. RICHARD pour ces conseils et sa sympathie.

Enfin, je ne saurais oublier tous les membres du laboratoire que je remercie pour leurs aides ponctuelles mais précieuses et pour le climat d'amitié qu'ils ont su créer. J'ai une pensée particulière pour Messieurs D. MAZUYER, Ph. COLACICCO, S. MILLOT, A. GUINET et Mesdemoiselles M. HALLOUIS et M. BAUER qui m'ont accordé leur amitié tout au long de ces années.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR PENDANT LA PYROLYSE</b> .....	3
I.1. INTRODUCTION .....	3
I.2. ETAPES DE LA PYROLYSE DES POLYSILAZANES .....	4
A . Obtention des polysilazanes.....	4
B . Dégagements gazeux pendant le traitement thermique de pyrolyse ....	5
C . Retrait dû à la densification du matériau .....	6
D . Composition des céramiques obtenues par pyrolyse d'un polysilazane .....	7
I.3. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR ETUDIE.....	9
A . Départs de matière.....	9
B . Analyses par spectroscopie infrarouge .....	10
I.4. EFFET DE L'OXYGENE SUR LA TRANSFORMATION DU PRECURSEUR.....	12
A . Oxydation des polysilazanes.....	12
B . Réticulation des polysilazanes .....	12
I.5. CONCLUSION .....	14
<b>CHAPITRE II : EXPERIMENTATION - DESCRIPTION DE LA FISSURATION</b> .....	15
II.1. INTRODUCTION .....	15
II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MICRO-PYROLYSE .....	16
A . Principe .....	16
B . Réalisation du traitement thermique .....	16
C . Contrôle de l'atmosphère .....	20

II.3. PHENOMENES OBSERVES LORS DES EXPERIENCES DE MICRO-PYROLYSE .....	21
A . Préparation des dépôts .....	21
B . Description d'une expérience type .....	22
C . Influence de l'atmosphère sur le comportement du dépôt observé.....	27
D . Composition chimique des dépôts élaborés par micro-pyrolyse .....	37
II.4 CONCLUSION .....	45
<b>CHAPITRE III : MECANISMES DE FISSURATION .....</b>	<b>46</b>
III.1 INTRODUCTION .....	46
III.2 OBSERVATIONS DE DEPOTS EN MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	47
A . Principe expérimental de l'AFM .....	47
B . Observation de la surface d'un dépôt .....	49
C . Observation de fissures .....	50
D . Conclusion.....	53
III.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	54
A . Généralités sur la rupture des matériaux .....	54
B . Origine des contraintes internes dans les films minces .....	57
C . Fissuration cohésive de films minces fragiles .....	63
D . Adhérence des films minces .....	65
E . Description physique de la fissuration .....	69
F . Conclusion .....	72
III.4 MODELISATION MONODIMENSIONNELLE .....	73
A . Position du problème .....	73
B . Résolution du problème .....	76
C . Structure du modèle .....	77
D . Conclusion.....	81
III.5. CONCLUSION .....	82

<b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION MECANIQUE .....</b>	<b>83</b>
IV.1. INTRODUCTION.....	83
IV.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE NANOINDENTATION .....	85
A . Description du dispositif de nanodureté utilisé .....	85
B . Mode de fonctionnement.....	88
IV.3. METHODE DE DEPOUILLEMENT DES ESSAIS.....	89
A . Calcul théorique de la dureté H et du module d'Young E.....	89
B . Défaut de pointe de l'indenteur .....	93
C . Evaluation de la profondeur réelle de l'empreinte.....	94
IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	98
A . Observation d'empreintes de nanodureté en microscopie à force atomique (AFM) .....	98
B . Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de traitement thermique .....	102
C . Evolution de l'élastoplasticité en fonction de la température de traitement thermique .....	103
D . Evolution de la dureté en fonction de la température de chauffage du précurseur .....	106
E . Mesure du module élastique des dépôts.....	108
IV.5. DISCUSSION - CONCLUSION .....	115
A . Synthèse des résultats des essais de caractérisations mécaniques.....	115
B . Analyse des résultats - Discussion .....	117
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>i</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>vi</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Les dépôts céramiques ont des applications technologiques variées. Leurs propriétés électriques (isolants, semi-conducteurs ou supraconducteurs à très basse température) en font une classe de revêtements particulièrement appréciée dans le domaine de la micro-électronique. Peu réactifs chimiquement et résistants à la chaleur, les dépôts céramiques présentent aussi un intérêt pour la protection des matériaux contre la corrosion et l'oxydation à haute température, ou encore comme écran thermique. Enfin, les revêtements céramiques sont reconnus pour leurs caractéristiques mécaniques élevées et leurs bonnes propriétés tribologiques.

Les techniques classiques d'élaboration des dépôts céramiques (dépôts en phase vapeur, chimique ou physique) nécessitent des installations complexes. Les méthodes chimiques (CVD) sont coûteuses en énergie car elles demandent des températures élevées. Les méthodes physiques (PVD) nécessitent quant à elles des temps d'élaboration importants à cause des faibles vitesses de dépôt. Des études se sont donc orientées vers la recherche de méthodes moins complexes et plus économiques. Il est reconnu que la manière la plus simple pour réaliser un dépôt est la peinture (J.B. Wachtman, 1989). Des techniques dérivées de ce procédé sont actuellement en cours de développement pour la réalisation de revêtements céramiques. Un polymère spécifique, dit précurseur de céramique, est déposé en solution sur la surface à revêtir. L'ensemble est ensuite pyrolysé jusqu'à une température de l'ordre de 1000°C afin d'obtenir la minéralisation du dépôt et former ainsi la céramique. Le principe est simple et présente des avantages techniques et économiques évidents. La réalisation pose à l'heure actuelle, des problèmes importants. Il n'est en effet pas possible d'élaborer de cette façon des revêtements d'une épaisseur supérieure à environ 0,5 µm non fissurés. Ils sont de plus peu adhérents au substrat.

Ce travail porte sur la compréhension des mécanismes d'apparition de ces défauts, fissuration spontanée et décollement.

Le précurseur utilisé dans le cadre de cette étude est un polysilazane (polymère organosilicié). Sa pyrolyse jusqu'à une température comprise entre 800°C et 1200°C permet de former une céramique de type "Si-C-N". Ce traitement thermique peut être

effectué sous différentes atmosphères plus ou moins neutres (le plus souvent azote, argon ou ammoniac).

La compréhension des mécanismes de fissuration de ces dépôts pyrolysés est complexe car il est nécessaire d'aborder le problème sous plusieurs aspects. Si une analyse de la fissuration des dépôts sur le plan mécanique est indispensable, elle doit être accompagnée d'une connaissance des processus chimiques qui ont lieu pendant la transformation du précurseur. Notre objectif est double : nous nous sommes attachés, d'une part à décrire de façon précise l'apparition des fissures observées sur des dépôts pyrolysés, en relation avec les transformations chimiques qui ont lieu pendant la pyrolyse, et d'autre part à déterminer les paramètres principaux qui gouvernent ces phénomènes de fissuration.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique des transformations chimiques qui ont lieu pendant le traitement thermique de pyrolyse de ce précurseur afin de mieux comprendre ce qui se passe au sein de la couche pendant sa minéralisation.

La deuxième partie est essentiellement expérimentale. Nous décrivons de façon détaillée le comportement en fissuration des dépôts à l'aide d'observations in-situ réalisées pendant le traitement thermique dans un micro-four spécifique conçu à cette intention. L'influence de l'atmosphère de pyrolyse sur le comportement en fissuration de dépôts élaborés dans différentes conditions est présentée.

A l'issue de ces observations, complétées par un examen plus détaillé des fissures finales (par microscopie à force atomique notamment), le troisième chapitre a pour objectif de proposer un mécanisme possible de fissuration de nos dépôts. Une étude bibliographique préalable à la construction d'un modèle spécifique portant sur la fissuration des films minces nous permet d'avoir une démarche plus quantitative.

La dernière partie de notre travail a pour but la détermination des paramètres qui gouvernent la fissuration de ces dépôts. La caractérisation mécanique de ces dépôts minces (dureté, module élastique) a été effectuée par nanoindentation à différents stades de leur transformation (températures de chauffage intermédiaires). Nous présentons la mise en place de la méthode pour l'étude de nos revêtements. Une analyse globale des différents résultats obtenus tout au long de cette étude permet de mettre en évidence les principaux phénomènes qui gouvernent la fissuration des dépôts.

## **CHAPITRE I**

# **TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR PENDANT LA PYROLYSE**

## SOMMAIRE CHAPITRE I

### TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR PENDANT LA PYROLYSE

I.1. INTRODUCTION .....	3
I.2. ETAPES DE LA PYROLYSE DES POLYSILAZANES .....	4
A . Obtention des polysilazanes.....	4
B . Dégagements gazeux pendant le traitement thermique de pyrolyse ....	5
C . Retrait dû à la densification du matériau .....	6
D . Composition des céramiques obtenues par pyrolyse d'un polysilazane .....	7
I.3. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR ETUDIE.....	9
A . Départs de matière.....	9
B . Analyses par spectroscopie infrarouge .....	10
I.4. EFFET DE L'OXYGENE SUR LA TRANSFORMATION DU PRECURSEUR.....	12
A . Oxydation des polysilazanes.....	12
B . Réticulation des polysilazanes .....	12
I.5. CONCLUSION .....	14

# CHAPITRE I :

## TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR PENDANT LA PYROLYSE

### I.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette bibliographie est de décrire les transformations chimiques globales des précurseurs polysilazanes au cours du traitement thermique de pyrolyse. Ces informations doivent nous aider à comprendre les phénomènes de fissuration observés lors de l'élaboration des dépôts céramiques par cette méthode.

Dans la littérature, il existe peu d'études concernant l'élaboration de dépôts céramiques de type "SiCN" par pyrolyse d'un polymère. Comme les précurseurs envisagés pour ces dépôts sont aussi utilisés pour la réalisation de fibres céramiques et que les travaux publiés dans ce cadre sont plus nombreux, nous nous appuyons sur ceux-ci pour étayer notre propos. Nous incluons aussi les études existant sur la pyrolyse des poudres et des petits massifs. En effet, les transformations chimiques globales pendant le traitement thermique sont les mêmes qu'il s'agisse de fibres ou de revêtements.

Dans la première partie, après une brève présentation générale des polysilazanes, nous mettrons l'accent sur deux points importants pour notre étude : les départs de matière pendant le chauffage et le retrait dû à la densification du matériau. En effet, nous verrons dans le troisième chapitre que ces deux phénomènes peuvent induire d'importantes contraintes internes dans le matériau déposé en couche mince. Nous précisons aussi les compositions chimiques des céramiques ainsi obtenues.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude expérimentale des étapes de la transformation du précurseur que nous utilisons pour réaliser nos dépôts.

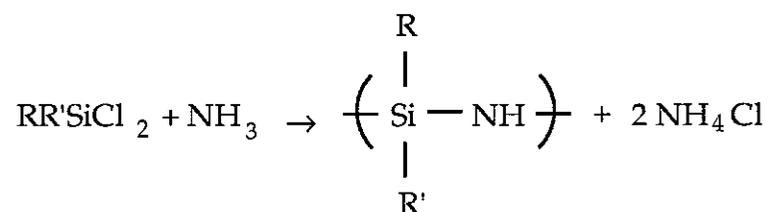
Dans la troisième partie, nous précisons les effets de l'oxygène sur la transformation du précurseur.

## I.2. ETAPES DE LA PYROLYSE DES POLYSILAZANES

### A. Obtention des polysilazanes

Les dépôts que nous étudions sont élaborés par pyrolyse d'un polysilazane. Le squelette de ce type de polymère est constitué d'enchaînements Si-NH-Si.

Les silazanes sont le plus souvent préparés par ammonolyse ou aminolyse d'un chlorosilane dans un solvant. Les premières réactions de ce type datent des travaux de Stock et Somieski (1921) qui proposent la réaction suivante :



Mais la réaction n'est pas toujours aussi simple à décrire. D. Seyferth (1983) par exemple montre que dans le cas  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ , le produit obtenu ne correspond pas à celui attendu ( $\text{SiH}_2\text{NH}$ ).

Les silazanes obtenus par ammonolyse présentent souvent une structure cyclique. Par exemple, D. Seyferth (1984a) montre que les réactions entre la plupart des diorganodichlorosilanes ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  par exemple) et l'ammoniac conduisent à la formation de silazanes cycliques contenant trois ou quatre motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}$ .

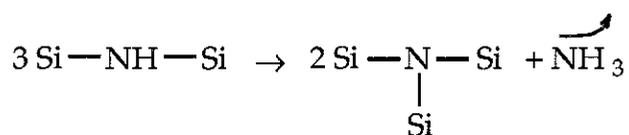
Ces silazanes ont de très faibles rendements en céramique à cause d'importants dégagements d'oligomères volatils. D. Seyferth (1984a) obtient ainsi un rendement massique de 20% lorsqu'il chauffe à  $1000^\circ\text{C}$  ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous azote anhydre ou sous argon du méthyl(hydrido)silazane  $(\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{NH})_x$ ,  $x = 5$  issu de l'ammonolyse du méthyldichlorosilane ( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ). Une étape de polymérisation est donc nécessaire pour améliorer ce rendement en augmentant le poids moléculaire du précurseur. Cette polymérisation est le plus souvent thermique (polymérisation du tri(N-méthylamino)méthylsilane par W. Verbeek, 1973, par exemple) ou catalytique (travaux de R.M. Laine, 1988, sur l'utilisation des métaux de transition pour catalyser des réactions de polymérisation). Dans certains cas, un traitement par irradiation peut conduire au même résultat (B.E. Walker, 1983).

## B . Dégagements gazeux pendant le traitement thermique de pyrolyse

Le rendement massique en céramique, dû à des dégagements gazeux plus ou moins importants, dépend fortement de la structure moléculaire du polymère. Les polymères linéaires auront de plus faibles rendements en céramique que les polymères cycliques ou les polymères ramifiés car les départs de matière sont plus faciles. K.J. Wynne (1988) détaille ce point à travers de nombreux exemples dans un article dans lequel il décrit les propriétés que doit posséder un polymère pour être un "bon" précurseur.

Des travaux ont aussi été réalisés sur l'influence du groupement alkyl du silicium sur la céramique obtenue. G.T. Burns (1987) a étudié une série de silazanes de type  $[\text{RSi}(\text{NH})_{3/2}]$  en faisant varier la nature du groupement R. Il compare les rendements en céramique des différents polymères obtenus après chauffage à 1000°C. Selon la nature du groupement, le rendement varie de 16% (R = isopropyl) à 65% (R = méthyl).

La nature et la quantité de matière dégagée pendant la pyrolyse varient en fonction de la température. Les analyses thermogravimétriques permettent de suivre la perte de masse et donc l'importance des dégagements gazeux en fonction de la température de chauffage. Selon les précurseurs, la perte de masse sera brutale, la majorité des départs de matière s'effectuant en une seule fois sur une centaine de degrés (pyrolyse du 1,2-diméthylsilazane, B. Arkles 1986, ou du poly(Si-hexysilazane), Y.D. Blum 1989) ou au contraire progressive, en plusieurs étapes étalées sur plusieurs centaines de degrés (cas des polyméthylsilazanes, R.R. Wills 1983, Y.D. Blum 1989). En revanche, quel que soit le polysilazane initial, un dégagement d'ammoniac est toujours observé pour des températures comprises entre 300°C et 500°C. Il a lieu pendant la réticulation thermique du polymère. Pendant cette étape, il se crée des nœuds dans le réseau : la liaison N-H se rompt et un atome de silicium prend la place de l'hydrogène. De manière simplifiée, cette réaction peut s'écrire :



Les atomes d'azote se trouvent alors entourés par trois atomes de silicium (D. Seyferth, 1984a). Un dégagement de méthane est aussi toujours mis en évidence entre 500°C et 700°C-800°C pendant l'étape de minéralisation lorsque le polymère précurseur contient du carbone. Les autres volatils dégagés diffèrent en fonction du

polymère utilisé (voir par exemple les travaux de R.R. Wills 1983, D. Seyferth 1984a, G.E. Legrow 1986 qui précisent les dépôts de matière qu'ils observent).

Les dégagements gazeux sont aussi à l'origine de l'existence de "vides" dans la céramique finale.

G.E. Legrow (1987) mesure la densité de la céramique résultant de la pyrolyse de l'hydridopolysilazane et trouve une valeur inférieure à la valeur théorique calculée d'après la composition chimique avec un écart d'environ 20%, sans toutefois détecter de porosités. Il parle dans ce cas d'une densification incomplète de la céramique due au départ rapide d'un grand volume de gaz.

D. Seyferth élabore des petits massifs de céramique de densité  $2,5 \text{ g/cm}^3$  qui présentent une porosité de l'ordre de 10% (D. Seyferth, 1983) ou encore, à partir d'un autre précurseur, des massifs qui présentent de nombreux cratères dus à un "bullage" du matériau (D. Seyferth, 1984b). Dans ce dernier cas, il constate que l'aspect de la céramique (observée en microscopie électronique à balayage) permet de supposer que le polymère est passé par une étape de fusion avant d'être pyrolysé.

### **C. Retrait dû à la densification du matériau**

Outre d'importants dégagements gazeux, la pyrolyse des polysilazanes s'accompagne d'une densification importante du produit : la densité est multipliée par un facteur compris entre 2 et 3 suivant les précurseurs. Cette densification induit un important retrait au sein du matériau. K.J. Wynne (1988) considère que cette disparité entre les valeurs des densités des polymères et des céramiques est une limitation intrinsèque à l'utilisation de la pyrolyse des polymères précurseurs pour l'élaboration de céramiques. Il cite néanmoins la réalisation de revêtements céramiques mais surtout de fibres comme application possible de cette technique.

G.E. Legrow (1987) étudie des fibres céramiques élaborées par pyrolyse de l'hydridopolysilazane. La densité du matériau passe de  $1$  à  $2,3 \text{ g/cm}^3$  au cours de la transformation du matériau. Cela entraîne un retrait volumique qu'il évalue à 70% environ. Cela se traduit, entre autres, par une diminution du diamètre des fibres : initialement égal à  $20\mu\text{m}$ , il est réduit à  $15\mu\text{m}$ .

D. Seyferth (1983) observe, sur un résidu de pyrolyse de polysilazane, des fissures provoquées par le retrait lors du traitement thermique. L'espacement entre les fissures ( $20$  à  $30 \mu\text{m}$ ) lui laisse présager qu'il serait possible de réaliser des fibres courtes de céramique sans fissure.

Néanmoins, des progrès récents ont été faits pour l'élaboration de petits massifs. R. Riedel (1992) a mis au point un procédé qui lui permet de fabriquer des massifs de céramique de quelques  $\text{cm}^3$  de faible porosité (densité relative 93%, diamètre maximum des pores de l'ordre de 110nm) et sans fissure, à partir d'un polyméthylsilazane. Dans un premier temps, il réalise une réticulation du précurseur par un traitement isotherme à  $350^\circ\text{C}$  sous argon. Cela le rend infusible. Au cours de cette phase, il se produit un dégagement d'ammoniac et d'hydrogène. La deuxième étape consiste à broyer le polymère réticulé et à mettre en forme les massifs par pressage. La qualité de cette phase de pressage influe sur la porosité finale de la céramique. La pyrolyse intervient dans un troisième temps : le massif de polymère réticulé est chauffé à  $1000^\circ\text{C}$  sous argon, il se produit alors essentiellement un dégagement de méthane et d'hydrogène. La perte de masse totale à  $1000^\circ\text{C}$  est de 24% et le retrait final de l'ordre de 20 à 25%. Cette technique s'applique particulièrement bien à la réalisation de pièces massives mais semble difficilement transposable à la réalisation de fibres ou de revêtements.

#### **D. Composition des céramiques obtenues par pyrolyse d'un polysilazane**

Les céramiques issues de la pyrolyse des polysilazanes sont par définition composées de silicium et d'azote. La plupart des polymères précurseurs contenant du carbone, il en existe aussi dans la céramique finale lorsqu'elle est élaborée sous une atmosphère d'azote ou d'argon. Dans un article qui recense les connaissances sur la pyrolyse des polysilazanes, Y.D. Blum (1989) rappelle que la présence du groupement  $\text{CH}_3$  sur le silicium entraîne la formation d'une certaine quantité de carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) au sein de la céramique lorsque la pyrolyse est réalisée sous atmosphère inerte. Ce type de précurseur ne permet donc pas de réaliser, dans ces conditions, du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) seul. Pour cela, il faudra par exemple, effectuer la pyrolyse sous ammoniac (G.T. Burns, 1989).

Les proportions des ces différents éléments varient suivant les précurseurs. Néanmoins, le pourcentage en masse de silicium est souvent le plus important. Dans le cas de la pyrolyse des méthylsilazanes, il est d'environ 60% (R.R. Wills, 1983, R. Riedel, 1992). Les pourcentages d'azote et de carbone peuvent être semblables (R.R. Wills, 1983 où tous les deux valent environ 10%) ou le pourcentage d'azote être beaucoup plus important que celui du carbone, même en dehors de la pyrolyse sous ammoniac. G.E. Legrow (1987) par exemple, trouve 2,3% en masse de carbone et 32,6% en masse d'azote dans la céramique issue de la pyrolyse de l'hydridopolysilazane sous azote.

De l'oxygène est aussi souvent présent dans la composition finale même si son pourcentage en masse est faible (il est en général de quelques % mais peut, dans certains cas, atteindre 10% (R.R. Wills, 1983)). La présence d'oxygène dans la céramique est nuisible vis à vis de la stabilité thermique du matériau à haute température (O. Delverdier, 1991).

A partir des pourcentages des différents éléments présents, il est possible de décrire, après calcul, le matériau comme un mélange de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de carbure de silicium (SiC), de silice ( $\text{SiO}_2$ ), parfois de silicium ou de carbone en excès (G.E. Legrow, 1987, met en évidence un excès de carbone qui présente une microstructure graphitique). Cette écriture ne rend compte que des éléments présents et non de la structure réelle du matériau car les céramiques formées par pyrolyse jusqu'à des températures de  $1200^\circ\text{C}$  sont amorphes (diffraction X) et les atomes de silicium sont liés aux autres éléments de façon quasi-aléatoire (G.E. Legrow, 1987).

C'est pour des températures de chauffage supérieures à  $1200^\circ\text{C}$  que ces céramiques cristallisent. O. Delverdier (1991) a par exemple étudié le comportement de céramiques appartenant aux systèmes Si-C, Si-C-N, Si-C-O et Si-C-N-O après un traitement thermique à des températures comprises entre  $850^\circ\text{C}$  et  $1800^\circ\text{C}$ . Lorsque les céramiques qu'il caractérise contiennent du silicium et du carbone, il montre que la cristallisation débute toujours par l'apparition de cristaux de SiC. Lors de la cristallisation de l'hexaméthylidisilazane, T. Amano (1989) observe aussi que la formation des cristaux de SiC ( $1440^\circ\text{C}$  environ) débute avant celle des cristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

C'est aussi pour les hautes températures de pyrolyse que O. Delverdier (1991) observe une différence entre la pyrolyse des fibres sous argon et sous azote. Une atmosphère d'azote inhibe les départs d'azote du matériau ( $\theta > 1600^\circ\text{C}$ ) et entraîne un retard à la cristallisation de SiC. Sous argon, en revanche, le matériau a perdu tout son azote à  $1600^\circ\text{C}$  et tend vers la stœchiométrie de SiC, la dégradation et la cristallisation progressant de la surface vers le cœur de la fibre.

### I.3. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU PRECURSEUR ETUDIE

Le précurseur que nous utilisons est un méthylsilazane de formule générale  $-\text{[RCH}_3\text{Si- NH]}-$ . Il est non linéaire, ramifié et peut présenter quelques cycles.

#### A. Départs de matière

Des échantillons massifs ont été élaborés à partir de ce précurseur (Centre de Recherches des Carrières, Rhône-Poulenc). Le polymère est coulé dans une nacelle. L'ensemble est ensuite chauffé très lentement à la température voulue,  $10^\circ\text{C}/\text{heure}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  puis  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$  de  $500^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ , ceci pour réduire au maximum l'apparition de bulles pendant le chauffage. Ces bulles sont néanmoins inévitables dès  $400^\circ\text{C}$ . L'échantillon est alors poreux à l'échelle macroscopique (bulles de plusieurs millimètres de diamètre), voire entièrement fragmenté.

La perte de masse mesurée pour ces échantillons ainsi que leur densité (mesurée par picnométrie hélium) sont reportées figure I.1.

La densité du produit passe de 1,1 à l'état polymère à 2,2 pour le produit chauffé à  $800^\circ\text{C}$ . La perte de masse à  $800^\circ\text{C}$  est de 34%. Des analyses par spectroscopie infrarouges vont nous permettre de préciser les départs de matière à l'origine de cette perte de masse.

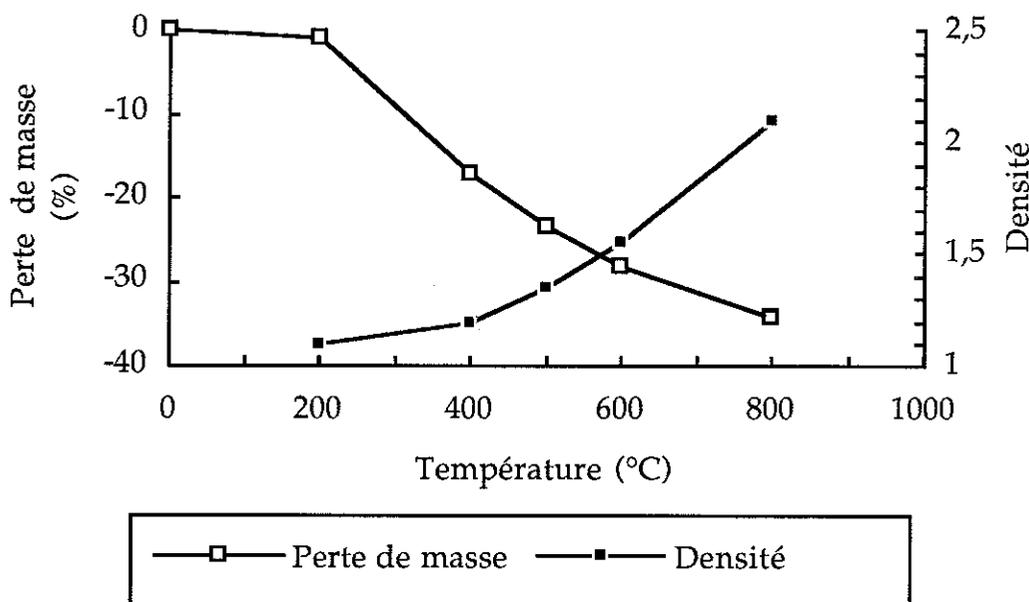


Figure I.1 : Evolution de la perte de masse et de la densité en fonction de la température de chauffage pour des échantillons massifs.

## **B . Analyses par spectroscopie infrarouge**

Une étude par spectroscopie infrarouge a été effectuée pour ces échantillons massifs. Les spectres correspondants sont représentés figure I.2.

L'interprétation de l'évolution du pic observé à  $3412\text{ cm}^{-1}$  est délicate car ce pic peut être attribué à la liaison N-H ou à la liaison O-H. Compte-tenu des informations précédentes issues de la littérature, nous savons que, lorsqu'elle a lieu, l'oxydation des dépôts se produit aux températures élevées. D'autre part, les départs d'ammoniac ont lieu aux alentours de  $400^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons donc supposer que la diminution du pic observée entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  traduit un départ d'ammoniac alors que l'augmentation de ce même pic après  $500^{\circ}\text{C}$  pourrait être due à une éventuelle contamination du matériau par de l'oxygène. Outre une variation de la hauteur, nous constatons aussi un élargissement de ce pic après  $500^{\circ}\text{C}$ . La largeur des pics traduit le niveau d'organisation du matériau. Des pics fins correspondent à une organisation régulière des atomes et de leurs proches voisins (motifs qui se répètent). C'est ce qui est observé par exemple dans le cas des matériaux à structure cristalline. Des pics larges rendent compte d'un environnement qui varie (une même liaison chimique avec un voisinage qui change d'un endroit à l'autre).

Ce phénomène d'élargissement est particulièrement marqué si l'on regarde l'évolution des pics dans la zone  $910\text{-}965\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Si-N. Nous savons que le précurseur initial contient des liaisons de type Si-NH. La réticulation thermique conduit à la formation de nœuds N-Si<sub>3</sub> donc à une modification des liaisons Si-N initiales et à un environnement différent.

Les pics à  $2956\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  et à  $1260\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons C-H et Si-CH<sub>3</sub>. Leur diminution et leur disparition à  $800^{\circ}\text{C}$  peut traduire des départs d'hydrogène, de méthane ou d'oligomères volatils se produisant aux alentours de  $700^{\circ}\text{C}$ .

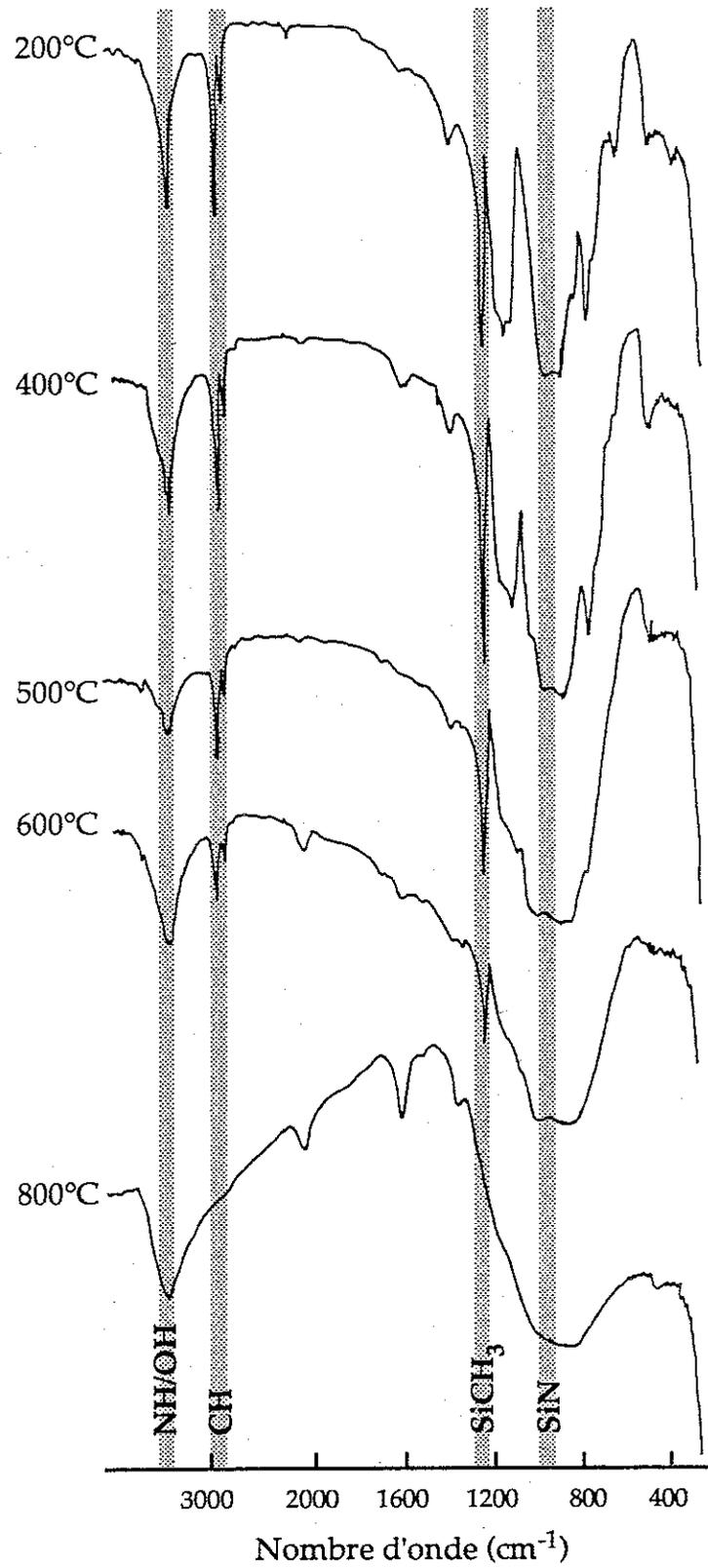


Figure I.2: Spectres infrarouges obtenus sur le précurseur chauffé à différentes températures.

## I.4. EFFET DE L'OXYGENE SUR LA TRANSFORMATION DU PRECURSEUR

### A. Oxydation des polysilazanes

Les polysilazanes sont très réactifs vis à vis de l'oxygène. G.E. Legrow (1984) a comparé les résultats d'analyses thermogravimétriques (suivi de la perte de masse en fonction de la température) réalisées en chauffant un polysilazane à 1020°C sous air et sous azote. Le rendement massique final est de 74% sous azote alors qu'il est de 90% sous air, les deux courbes différant à partir de 290°C (figure I.3). C'est l'oxydation du précurseur lors du chauffage sous air qui entraîne un gain massique par rapport au chauffage sous azote.

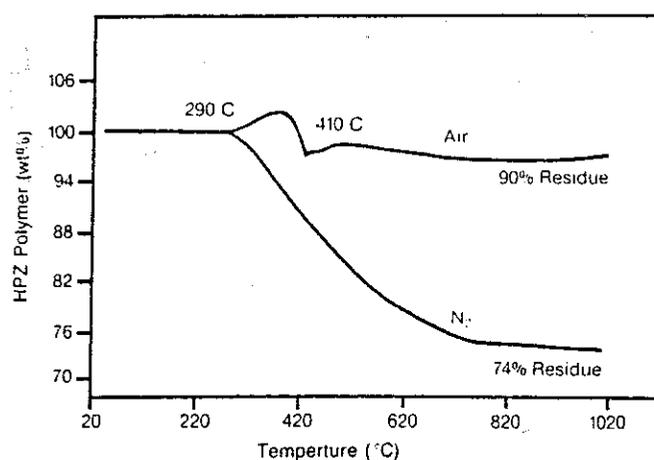


Figure I.3 : Comparaison de la perte de masse lors de la pyrolyse d'un polysilazane (hydridopolysilazane) sous air et sous azote (d'après G.E. Legrow, 1984).

### B. Réticulation des polysilazanes

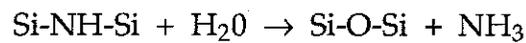
Pour élaborer des fibres céramiques par pyrolyse d'un polymère précurseur, il est nécessaire qu'une fois mises en forme, les fibres soient rendues infusibles pour conserver leur géométrie lors de la pyrolyse. Une étape de réticulation permet d'obtenir ce résultat. K.J. Wynne (1988) cite plusieurs méthodes utilisées : la réticulation peut être thermique sous atmosphère inerte, elle peut aussi être obtenue par l'action de l'oxygène ou encore par irradiation (UV par exemple).

D. Mocaer (1991) utilise de l'oxygène gazeux pour réaliser cette étape de réticulation lors de la réalisation de fibres à partir d'un copolymère polysilazane. Des analyses par spectroscopie infrarouge indiquent que cette réticulation entraîne une

diminution du nombre des liaisons Si-H au profit de Si-O-Si. Il montre aussi que la température de réticulation sous oxygène optimale sur le plan de la tenue mécanique de ces fibres est de 190°C.

B.G. Penn (1982) quant à lui réalise la réticulation par hydrolyse du précurseur. Il place les fibres, immédiatement après leur mise en forme, dans une enceinte à 100°C dont le taux d'humidité relative est de 95%.

Ces méthodes introduisent de l'oxygène dans la céramique. D. Mocaer (1991) trouve un pourcentage atomique d'oxygène de 21% pour des fibres polysilazanes pyrolysées à 1000°C sous argon ou sous azote. La réticulation se produit en effet par la création de liaisons Si-O-Si dans le matériau. Pour la réticulation par l'eau par exemple, on a :



Ce phénomène est nuisible sur le plan de la stabilité thermique du matériau. Des analyses thermogravimétriques montrent qu'au delà de 1400°C, un polysilazane issu d'un précurseur (copolymère polysilazane) réticulé à l'oxygène se dégrade davantage que celui issu du même précurseur non réticulé à l'oxygène (D. Mocaer, 1991).

## **I.5. CONCLUSION**

Cette étude bibliographique présente les principaux phénomènes chimiques qui accompagnent la pyrolyse des polysilazanes. Le traitement thermique se caractérise par d'importants dégagements de matière (gaz et oligomères). La nature et la quantité de matière libérée dépendent de la structure du polymère précurseur. Néanmoins, un dégagement d'ammoniac est toujours observé lors de la réticulation thermique du matériau. La transformation du précurseur entraîne aussi une forte densification donc un retrait volumique important. Ces différents phénomènes peuvent conduire à l'obtention de céramiques présentant des porosités plus ou moins importantes. Dans le cas de l'élaboration de petits massifs, des fissures sont aussi observées.

La composition des céramiques ainsi formées dépend de la nature du précurseur mais aussi des conditions d'élaboration, température de chauffage et atmosphère. Du fait de la grande réactivité des précurseurs vis à vis de l'oxygène, une attention particulière doit être portée sur la nature de l'environnement de manière à former les céramiques "SiCN" souhaitées.

## **CHAPITRE II**

### **EXPERIMENTATION DESCRIPTION DE LA FISSURATION**

## SOMMAIRE CHAPITRE II

### EXPERIMENTATION DESCRIPTION DE LA FISSURATION

II.1. INTRODUCTION .....	15
II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MICRO-PYROLYSE .....	16
A . Principe .....	16
B . Réalisation du traitement thermique .....	16
a) Technique utilisée .....	16
b) Détermination de la température .....	17
c) Essais de chauffage préliminaires .....	18
C . Contrôle de l'atmosphère .....	20
II.3. PHENOMENES OBSERVES LORS DES EXPERIENCES DE MICRO- PYROLYSE .....	21
A . Préparation des dépôts .....	21
B . Description d'une expérience type .....	22
a) Conditions expérimentales .....	22
b) Description des phénomènes observés .....	23
c) Conclusion .....	26
C . Influence de l'atmosphère sur le comportement du dépôt observé.....	27
a) Essais réalisés sous argon.....	27
b) Essais réalisés en présence d'ammoniac .....	27
c) Essais réalisés sous atmosphère oxydante .....	28
d) Comportement en fissuration d'un dépôt conservé à l'air .....	32
e) Conclusion.....	35
D . Composition chimique des dépôts élaborés par micro-pyrolyse .....	37
a) Analyses par microsonde électronique .....	37
b) Analyses SIMS .....	41
c) Analyses ESCA .....	42
d) Conclusion .....	44
II.4 CONCLUSION .....	45

# CHAPITRE II :

## EXPERIMENTATION

### DESCRIPTION DE LA FISSURATION

#### II.1. INTRODUCTION

Le premier de nos objectifs est de décrire de façon détaillée le comportement des couches de polysilazane pendant le traitement thermique de pyrolyse. En particulier, la détection du moment où se produit la fissuration (pendant la montée en température ou au refroidissement) est nécessaire pour corréler les phénomènes de fissuration à la transformation chimique du précurseur. Une simple observation de dépôts pyrolysés fissurés à la sortie d'un four "aveugle" ne suffisait pas pour comprendre les mécanismes de fissuration.

Pour y parvenir, nous avons conçu et réalisé un dispositif expérimental spécifique de micro-pyrolyse sous atmosphère contrôlée qui permet de visualiser en continu les évolutions d'une couche de polymère précurseur déposée sur un substrat. Une mesure en continu de la température du dépôt est effectuée simultanément. Ce dispositif expérimental est décrit dans la première partie de ce chapitre.

Nous présentons dans un deuxième temps, les résultats obtenus à partir d'une expérience type réalisée avec notre dispositif de micro-pyrolyse. Nous décrivons en particulier l'évolution du dépôt et les différents phénomènes visualisés pendant le traitement thermique. La composition chimique des dépôts ainsi élaborés est déterminée.

Dans un troisième temps, nous étudions l'influence de l'environnement chimique sur la fissuration des dépôts en réalisant des expériences de micro-pyrolyse sous atmosphère réactive. Les compositions chimiques des dépôts obtenus sont précisées.

## II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MICRO-PYROLYSE

### A. Principe

Les expériences de micro-pyrolyse ont pour but l'étude du processus de transformation d'une couche de polymère précurseur de céramique lors du traitement thermique d'élaboration. Elles reposent sur une simulation du traitement thermique couplée à l'observation en continu de la surface du dépôt par microscopie optique (schéma du dispositif expérimental figure II.1).

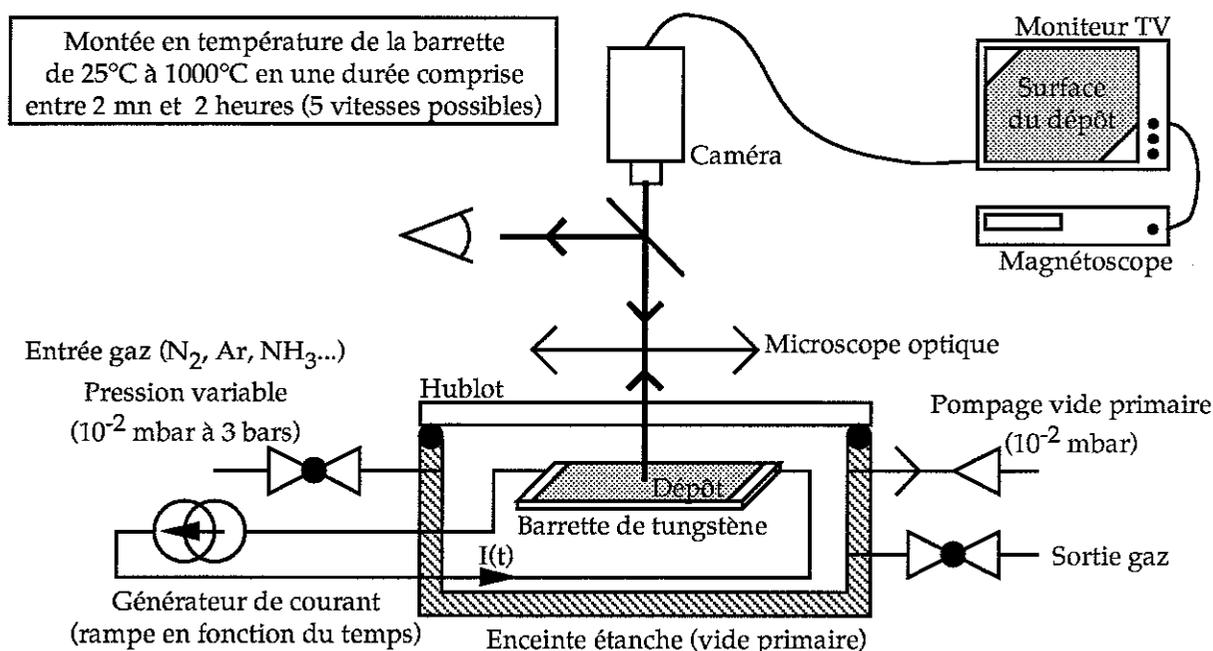


Figure II.1 : Schéma du dispositif de micro-pyrolyse.

Le micro-four est constitué d'une enceinte étanche fermée par un hublot de pyrex. Dans ce micro-four, le dépôt, réalisé sur une barrette de tungstène, est chauffé jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  par effet Joule (générateur de rampe en courant), sous atmosphère contrôlée. Durant tout le traitement thermique, la surface du dépôt est observée par microscopie optique. Le microscope est relié à un dispositif d'enregistrement vidéo.

### B. Réalisation du traitement thermique

#### a) Technique utilisée

Lors du traitement thermique d'élaboration du dépôt céramique, le polymère précurseur est chauffé jusqu'à une température de  $1000^\circ\text{C}$  environ. Pour y parvenir simplement, nous réalisons les dépôts sur des barrettes métalliques. Le chauffage du

dépôt est obtenu en faisant circuler un courant électrique d'intensité imposée croissante (rampe en courant) à l'intérieur de la barrette. Le chauffage s'effectue par effet Joule. A chaque instant, on considère que l'équilibre thermique est atteint et la température de la barrette est directement liée à la valeur de l'intensité qui la traverse. Suivant la pente de la rampe en courant, différentes vitesses de montée en température sont obtenues. Une fois la température maximum atteinte, le refroidissement de la barrette peut être instantané en remettant l'intensité à zéro ou progressif, en imposant une rampe en courant décroissante.

Les barrettes (dimensions 30mm x 1,5mm x 0,1mm) sont découpées dans des feuilles de tungstène. Nous avons choisi d'utiliser le tungstène pour sa bonne tenue en température (il est classiquement utilisé en filaments ou en feuilles pour réaliser des sources d'évaporation) ainsi que pour son inertie chimique vis à vis du polymère utilisé, même aux températures élevées. De plus, la résistivité du tungstène varie avec la température ce qui nous permet, comme nous allons le voir maintenant, d'avoir une mesure simple de la température de la barrette donc du dépôt au cours du traitement thermique.

#### b) Détermination de la température

La détermination de la température  $\theta$  de la barrette est faite à partir de mesures électriques. La résistivité électrique  $\rho$  du tungstène varie de façon presque linéaire avec la température entre 0°C et 1000°C. A partir de données expérimentales (Metal Handbook, vol.1, 8th edition, American Society for Metals), nous décrivons son évolution par la loi linéaire suivante ( $\theta(t)$  est exprimée en °C,  $\rho(t)$  en  $\mu\text{ohm.cm}$ ) :

$$\rho(t) = 0,02737 \theta(t) + 4,5270 \quad [1]$$

Il est alors possible de calculer la température de la barrette en continu au cours du traitement thermique :

$$\theta(t) = \frac{\rho(t) - \rho_0}{0,02737} + \theta_0 \quad [2]$$

( $\rho_0$  est la résistivité à la température initiale  $\theta_0=25^\circ\text{C}$ ,  $\rho_0 = 5,60 \mu\text{ohm.cm}$ )

Le calcul de la résistivité  $\rho(t)$  est effectué à partir de la valeur de l'intensité  $I(t)$  qui traverse la barrette (rampe en courant imposée) et de l'enregistrement en continu de la tension  $U(t)$  mesurée entre deux points de la barrette (distants de 15 mm environ).

La température ainsi calculée est la température moyenne de la barrette entre les deux points de mesure de la différence de potentiel. Elle est déterminée avec une incertitude de l'ordre de 20°C environ dans la gamme considérée (25°C - 1000°C).

Notre dispositif permet de réaliser différentes vitesses de chauffage (figure II.2).

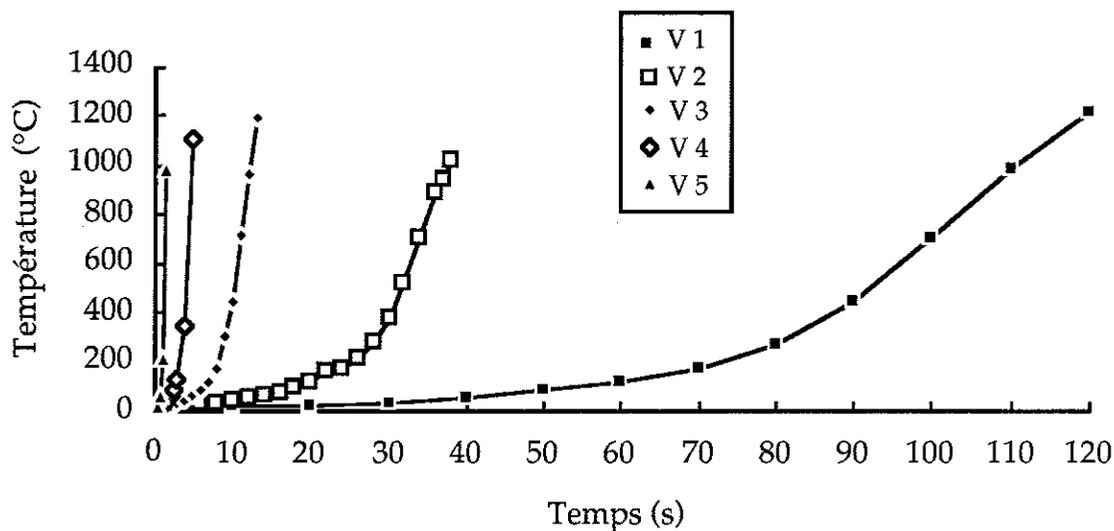


Figure II.2 : Evolution de la température en fonction du temps pour les différentes vitesses possibles V1 à V5.

La vitesse la plus rapide permet d'atteindre la température de 1000°C en un temps très court, 80 secondes environ. En revanche, la vitesse la plus lente permet d'atteindre la même température en deux heures. Dans cette gamme de vitesses, nous n'avons pas observé de modifications dans le comportement du polymère pendant le traitement thermique de pyrolyse. Nous fixons désormais pour tous les essais ultérieurs, la même vitesse de chauffage (vitesse 3 pour la rampe en courant, voir figure II.2). Les barrettes sont donc chauffées à 1000°C en 10 à 15 minutes.

### c) Essais de chauffage préliminaires

La méthode expérimentale que nous utilisons permet de connaître précisément le cycle thermique réalisé en fin d'expérience, à partir des dépouillements des enregistrements de l'intensité  $I(t)$  et de la tension  $U(t)$ . Nous avons donc réalisé des cycles en température préliminaires sur des barrettes non revêtues pour déterminer, suivant les conditions expérimentales, la correspondance entre la tension mesurée et la température, dans le but de pouvoir intervenir au cours du traitement thermique pour réaliser par exemple des paliers en températures à une température choisie.

Nous avons en particulier regardé si la correspondance entre la tension mesurée et la température dépendait la valeur de la résistance électrique initiale de la barrette.

Le même cycle thermique (vitesse 3 pour la rampe en courant) a été imposé à quatre barrettes de tungstène différentes. L'évolution de la température en fonction de la tension nous montre des courbes distinctes de part et d'autre d'une courbe moyenne (figure II.3). Mais pour une valeur de tension donnée, les températures calculées ne diffèrent pas de plus de 10% de la valeur moyenne. Remarquons que deux barrettes de résistances électriques initiales comparables (6,98 et 6,99 mohms) peuvent présenter des écarts de température à tension mesurée égale. La valeur de la résistance électrique initiale de la barrette n'est donc pas le seul critère qui explique les différences observées. En effet, la qualité des contacts électriques au niveau de la fixation des barrettes et des points de mesure de la tension peut introduire des résistances supplémentaires qui peuvent légèrement modifier la valeur de la différence de potentiel mesurée. Ceci peut expliquer l'écart observé.

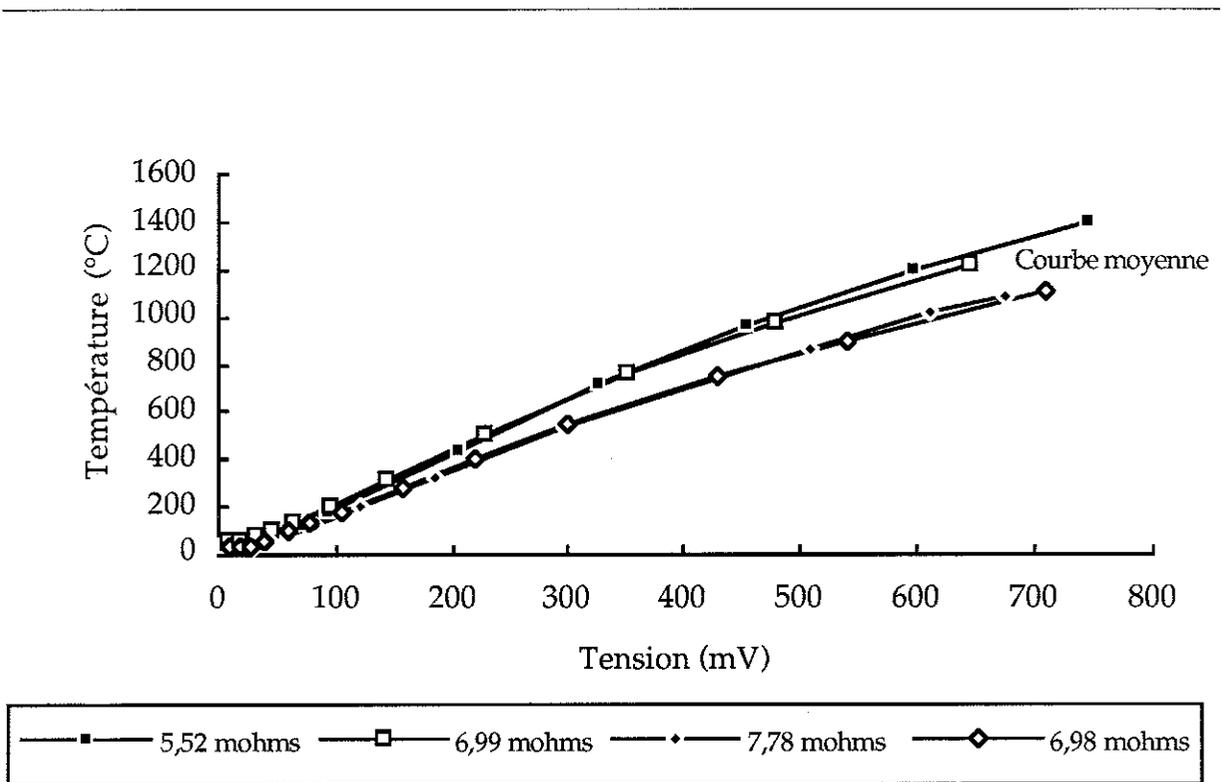


Figure II.3 : Evolution de la température en fonction de la tension des barrettes de tungstène de résistances initiales différentes.

Ces essais montrent qu'au cours du traitement thermique, la température d'une barrette est évaluée à 10% près environ, à partir de la tension mesurée. En revanche, la détermination précise de la température est effectuée en fin d'essai.

### C. Contrôle de l'atmosphère

Le précurseur que nous utilisons est, comme tous les polysilazanes, très réactif vis à vis de l'oxygène (voir chapitre I). Pour éviter son oxydation pendant le traitement thermique de pyrolyse, la pression partielle d'oxygène dans le micro-four pendant le traitement thermique doit être inférieure à 0,1 mbars. Une enceinte dans laquelle règne un vide de 0,1 mbars permet de remplir cette condition. Le micro-four est conçu pour être étanche au vide primaire. Il est relié à une pompe à palettes ce qui permet de le purger avant chaque essai en alternant des rinçages de l'enceinte avec un gaz neutre et des périodes de mise sous vide.

Il est ainsi possible de choisir l'atmosphère qui règne dans le four pendant le traitement thermique. Les essais peuvent être réalisés dans une atmosphère neutre (azote ou argon) ou dans une atmosphère réactive (ammoniac ou oxygène). De même, la pression dans l'enceinte peut varier. Les essais sont effectués soit sous vide primaire dynamique (la pompe fonctionne pendant l'essai) soit à pression atmosphérique.

## II.3. PHENOMENES OBSERVES LORS DES EXPERIENCES DE MICRO-PYROLYSE

### A. Préparation des dépôts

Avant enduction, les barrettes sont nettoyées par ultrasons (bains d'acétone et de propanol) et étuvées pendant au moins 6 heures à 150°C. Le dépôt du précurseur sur le substrat s'effectue dans une boîte à gants sous un ciel d'azote pour éviter toute réaction indésirable avec l'atmosphère (oxydation, hydrolyse).

Les dépôts sont réalisés simplement par trempage des barrettes de tungstène dans le polymère précurseur (polysilazane) en solution dans du méthylcyclohexane. Selon la concentration de polymère en solution (2% à 30%), et selon les paramètres de retrait des barrettes hors de la solution (vitesse, inclinaison), la couche de polymère déposée est plus ou moins épaisse. Néanmoins, il est possible de sortir les barrettes d'un mouvement suffisamment reproductible (inclinaison verticale) pour que le paramètre prépondérant qui détermine l'épaisseur déposée soit la concentration en polymère dans la solution. Notons que, par cette méthode, le précurseur est déposé sur les deux faces de la barrette. Cela entraîne, sur les bords, une surépaisseur du dépôt qui vient s'ajouter au gradient d'épaisseur le long de la barrette dû au retrait vertical hors de la solution.

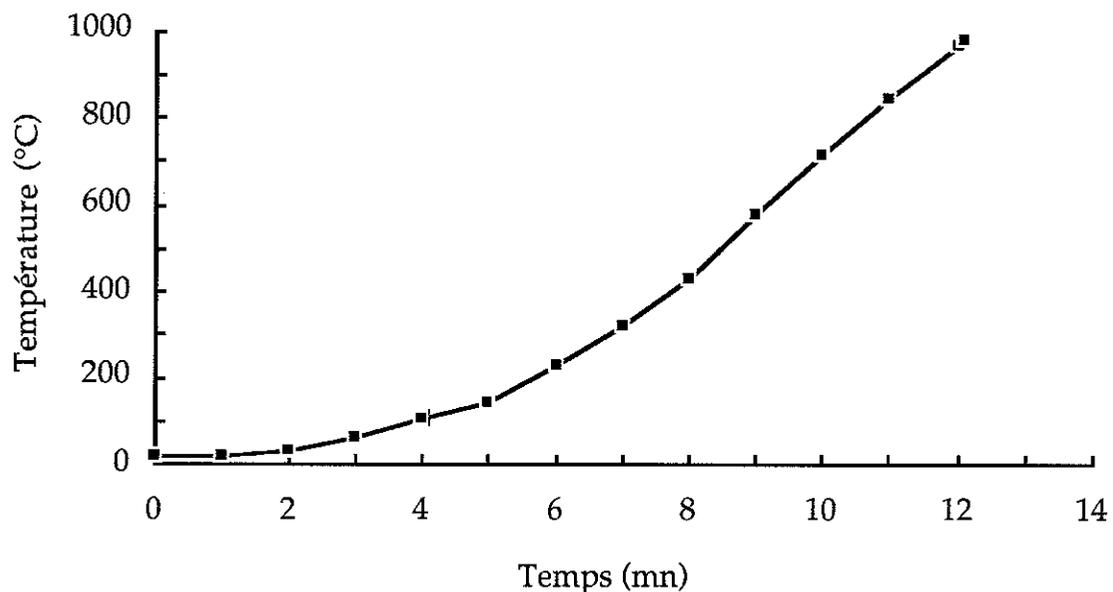
D'autres méthodes de dépôt du précurseur, tel le spin-coating utilisé pour la réalisation de revêtements organométalliques en microélectronique (Mantese, 1989) sont envisageables pour réaliser nos dépôts. Cette technique permet de réaliser des enductions d'épaisseur uniforme sur des substrats de grande dimension (plusieurs cm<sup>2</sup>) - des effets de bord sont tout de même observés - mais surtout, elle permet un étalonnage de l'épaisseur déposée en fonction de la vitesse de rotation du substrat. Néanmoins, à cause des dimensions de nos barrettes de tungstène, les enductions réalisées par spin-coating présentent les mêmes irrégularités d'épaisseur que celles réalisées par trempage, d'où notre choix en faveur de cette dernière technique plus simple à mettre en oeuvre.

Les barrettes de tungstène ainsi enduites sont conservées individuellement dans des flacons étanches remplis d'azote. Les flacons sont stockés dans un dessiccateur dans lequel est établi un vide primaire (10<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mbars) jusqu'à leur utilisation (quelques jours au maximum). Nous évitons ainsi au mieux une pollution du polymère précurseur lors du stockage.

## **B . Description d'une expérience type**

### **a) Conditions expérimentales**

- Le dépôt est réalisé par trempage d'une barrette de tungstène dans une solution de polysilazane dans du méthylcyclohexane, de concentration 25% en masse de polymère.
- Pour nettoyer le micro-four avant l'essai, nous avons rincé l'enceinte en effectuant alternativement plusieurs remplissages à l'azote et plusieurs mises sous vide jusqu'à  $10^{-2}$  mbars.
- Pendant toute la durée de l'essai, la pompe fonctionne et maintient un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  mbars afin d'éviter la pollution du dépôt de précurseur.
- Le dépôt est chauffé jusqu'à  $980^{\circ}\text{C}$  environ en douze minutes (cycle thermique décrit figure II.4).



*Figure II.4 : Evolution de la température en fonction du temps dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus (essai type). Cette courbe est tracée à la fin de l'essai à partir des enregistrements de l'intensité et de la tension pendant l'essai.*

## b) Description des phénomènes observés

La visualisation de la surface du dépôt pendant le traitement thermique permet de mettre en évidence plusieurs étapes dans la transformation du polymère précurseur.

### *α) Fusion du polymère*

A l'état initial, le dépôt polymère est transparent et les rugosités de la barrette de tungstène sont visibles à travers la couche. Des fissures sont présentes sur le dépôt (figure II.5.a). Elles sont apparues pendant le séchage de la couche de précurseur, provoquées par l'évaporation du solvant.

Au cours de la montée en température, entre 100°C et 140°C, les fissures initiales s'ouvrent et apparaissent de plus en plus marquées (figure II.5.b et figure II.5.c). Puis elles se referment (figure II.5.d et figure II.5.e) pour disparaître totalement (figure II.5.f,  $\theta = 140^\circ\text{C}$ ).

### *β) Fissuration du dépôt*

Quand la température de la barrette est comprise entre 140°C et 580°C, nous ne détectons pas d'évolution de la surface du dépôt.

A partir de 580°C environ, la fissuration du dépôt débute. Les premières fissures apparaissent sur les bords de la barrette, à l'endroit où le dépôt est plus épais (figure II.6.a). Elles se propagent ensuite vers le centre de la barrette (figure II.6.b), ce qui entraîne un morcellement quasi-instantané de l'ensemble du dépôt en de nombreux platelets (figure II.6.c).

Ce réseau de fissures est totalement indépendant des fissures qui préexistaient à l'état initial.

Simultanément, certains platelets moins adhérents se décollent, laissant apparaître le tungstène.

Lors de la poursuite du chauffage, les platelets se rétractent, ce qui provoque l'élargissement des fissures (figure II.6.d). Ils commencent aussi à se colorer. Ces phénomènes se poursuivent jusqu'à la fin de la montée en température soit 980°C pour cet essai (figure II.6.e).

Nous avons choisi de refroidir instantanément la barrette par une remise à zéro immédiate du courant électrique qui la traverse. Cela ne provoque aucune modification de l'aspect du dépôt fissuré (figure II.6.f).

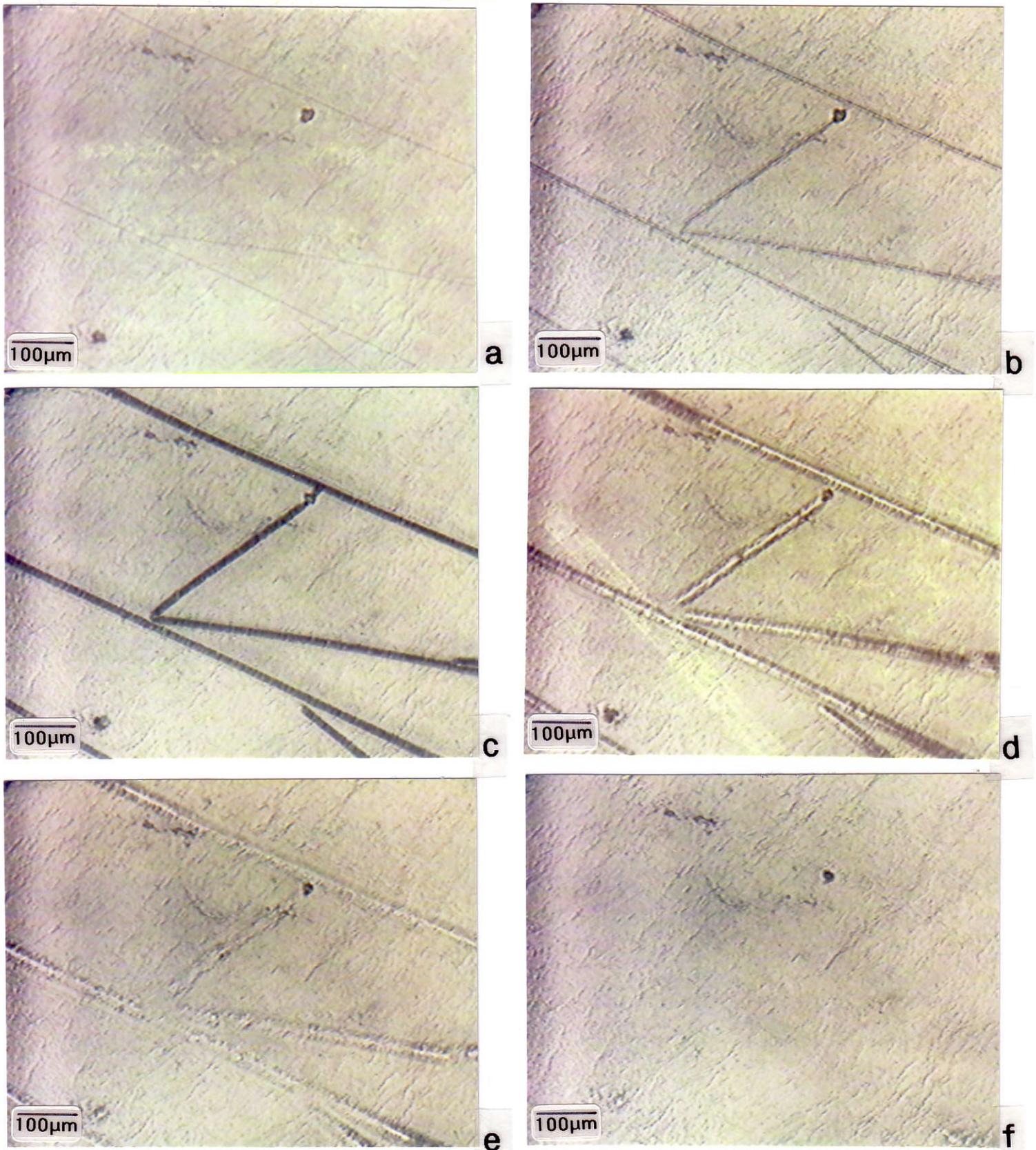


Figure II.5 : Observation de la fusion du polymère précurseur au cours de la montée en température ( $\theta$  = température de la barrette en  $^{\circ}\text{C}$ ) :

- |                                    |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| (a) $\theta = 25^{\circ}\text{C}$  | (b) $\theta = 100^{\circ}\text{C}$ | (c) $\theta = 115^{\circ}\text{C}$ |
| (d) $\theta = 125^{\circ}\text{C}$ | (e) $\theta = 135^{\circ}\text{C}$ | (f) $\theta = 140^{\circ}\text{C}$ |

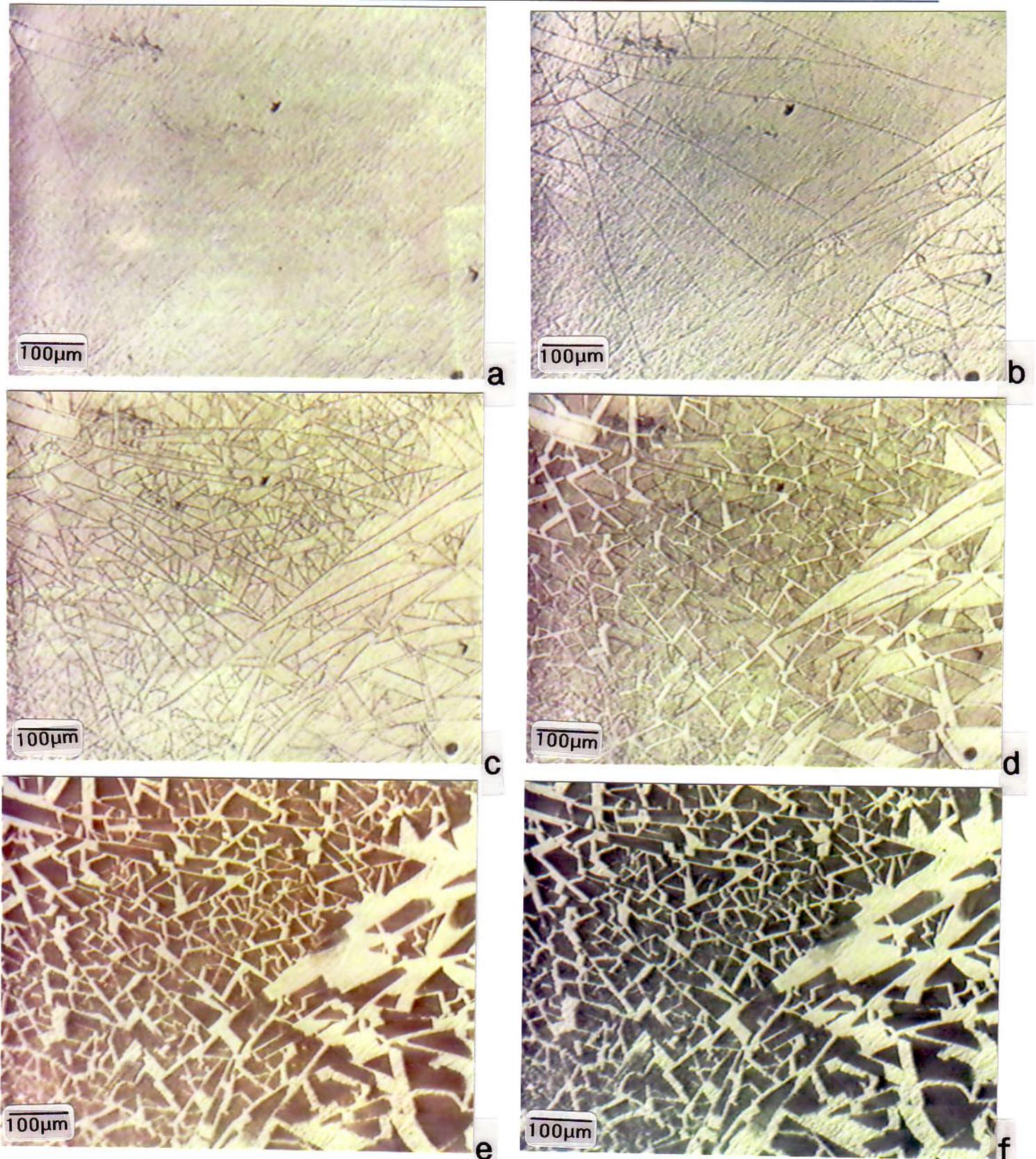


Figure II.6 : Observation de la fissuration du dépôt de précurseur pendant le traitement thermique, ( $\theta$  = température de la barrette en  $^{\circ}\text{C}$ ) :

(a)  $\theta = 580^{\circ}\text{C}$

(b)  $\theta = 600^{\circ}\text{C}$

(c)  $\theta = 660^{\circ}\text{C}$

(d)  $\theta = 720^{\circ}\text{C}$

(e)  $\theta = 980^{\circ}\text{C}$

(f) après refroidissement

Dans le cas de dépôts de plus faible épaisseur (obtenus avec des solutions de précurseur plus diluées), la fissuration peut se limiter aux bords du dépôt et ne se propager qu'aux endroits d'épaisseur suffisamment grande (figure II.7).

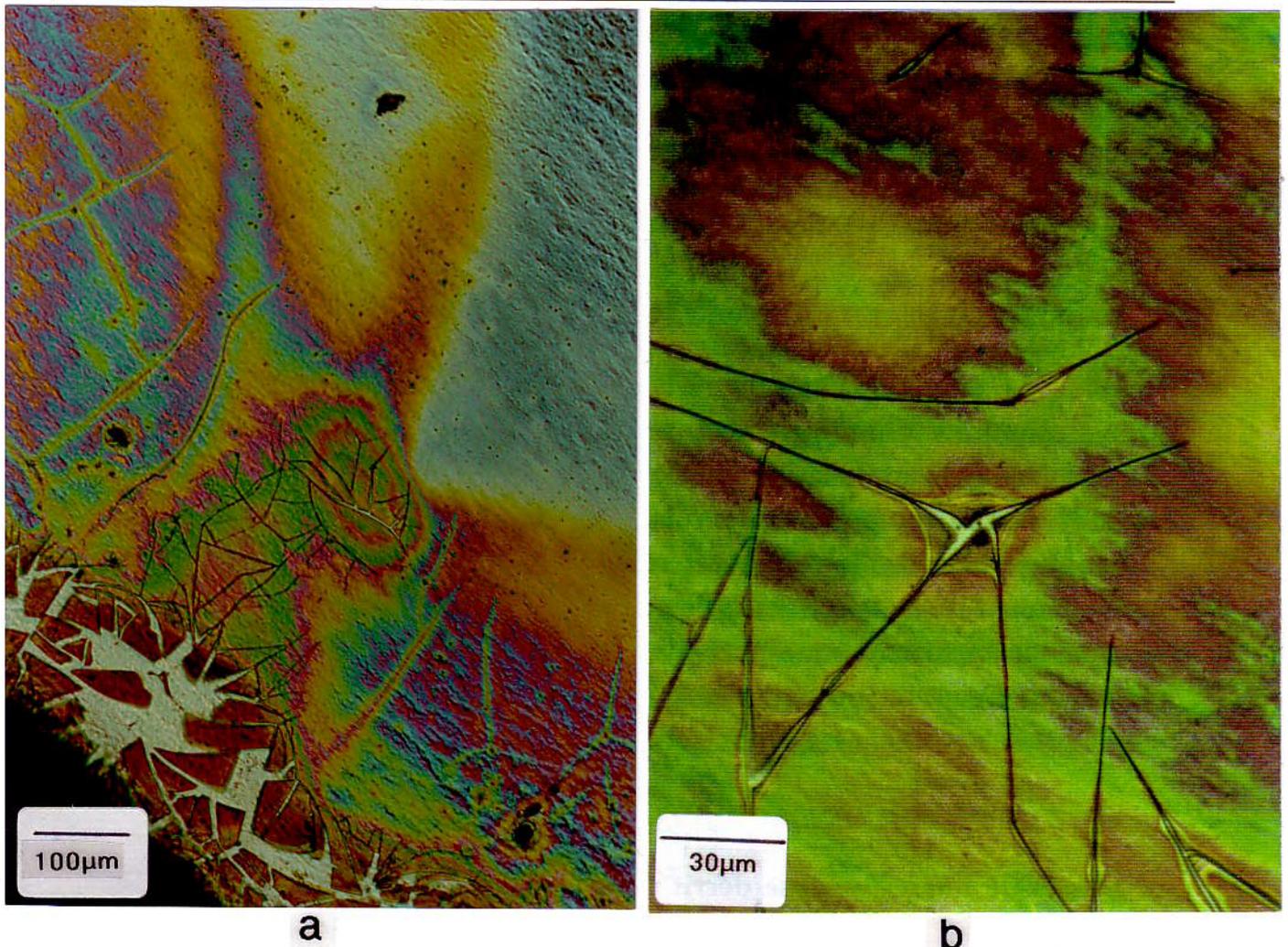


Figure II.7 : Observation (microscopie optique) de la fissuration sur les bords d'un dépôt mince élaboré à partir d'une solution de précurseur de concentration 2% en polymère.

(a) Vue générale du bord jusqu'au centre de la barrette.

(b) Détail d'une zone fissurée (fissures fines).

Les irisations observées correspondent à des épaisseurs de dépôt différentes. Lorsque l'épaisseur du dépôt est suffisamment faible, les fissures ne se propagent plus et s'arrêtent.

### c) Conclusion

La visualisation de la surface du dépôt pendant le traitement thermique permet de mettre en évidence différents phénomènes accompagnant la transformation du polymère :

- Le polymère passe par une étape de fusion (vers 140°C) qui permet la cicatrisation complète des fissures apparues lors du séchage du dépôt à température ambiante.
- Aux alentours de 580°C, le dépôt se fracture brutalement. Le réseau de fissures qui se forme est totalement indépendant du réseau de fissures initial.
- Certains platelets se décollent du substrat.
- Une fois le dépôt fissuré, les platelets se rétractent jusqu'à la fin du chauffage.

### **C. Influence de l'atmosphère sur le comportement du dépôt observé**

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique a montré que les transformations chimiques des précurseurs étaient liées, entre autres, à l'environnement atmosphérique pendant la pyrolyse. Dans cette partie, notre objectif est d'étudier le comportement en fissuration du polymère lorsque le traitement thermique de micro-pyrolyse est réalisé sous différentes atmosphères. Nous présenterons les résultats d'essais de micro-pyrolyse réalisés sous atmosphère neutre d'argon ainsi que sous atmosphère réactive oxydante (sous oxygène et en présence de vapeur d'eau) et sous ammoniac. Nous décrirons aussi le comportement d'un dépôt préalablement laissé au contact de l'air ambiant.

#### **a) Essais réalisés sous argon**

L'essai de micro-pyrolyse décrit précédemment a été réalisé sous une faible pression d'azote résiduel issue des rinçages préliminaires de l'enceinte. Travailler sous une atmosphère d'argon résiduel dans les mêmes conditions n'entraîne pas de modification dans le comportement du polymère. C'est en effet à plus haute température (supérieure à 1000°C) que les équilibres chimiques peuvent être déplacés, ce qui se manifeste par une différence de composition finale liée à ces deux atmosphères (voir chapitre I).

#### **b) Essais réalisés en présence d'ammoniac**

La réalisation de traitements thermiques sous atmosphère réactive doit permettre de modifier la composition finale du dépôt en intervenant sur les cinétiques des réactions chimiques en jeu dans la transformation du produit. Dans la littérature, il existe quelques travaux concernant la pyrolyse de polymères précurseurs en présence d'ammoniac. Parmi les plus récents, G.T. Burns (1989) étudie la pyrolyse de polycarbosilanes, de polysilanes et de polysilazanes sous une atmosphère constituée

de 50% d'ammoniac dans de l'argon. Il observe en particulier qu'un phénomène de nitruration se produit entre 400°C et 600°C. Il montre aussi que pour des températures de chauffage supérieures à 500°C, le pourcentage en masse de carbone dans le composé décroît considérablement pour devenir inférieur à 1% quand la température de pyrolyse atteint 800°C. Outre des modifications de composition chimique, A. Lavedrine (1991) observe que les pyrolysats obtenus à partir de polyvinylsilazanes ayant subi un traitement thermique sous ammoniac ont une couleur plus claire (gris ou blanc) que ceux obtenus sous azote ou sous argon qui sont noirs.

Nous avons effectué des essais de micro-pyrolyse sous une circulation d'un mélange d'azote (95%) et d'ammoniac (5%) avec, en sortie un dispositif de bullage dans de l'eau. Le fait de travailler avec un gaz en circulation entraîne un refroidissement de l'atmosphère et de l'échantillon. Notre dispositif étant limité en courant (intensité maximum 20 Ampères), les températures maximales atteintes lors de ces essais sont moins élevées que lors des essais précédents sous vide dynamique primaire ou en surpression (800°C au lieu de 1000°C).

Les essais réalisés dans ces conditions conduisent à la formation de dépôts qui se fissurent pour une température de l'ordre de 420°C. Cette température est très inférieure à la température de fissuration des dépôts élaborés sous vide dynamique primaire (azote résiduel). En outre, les platelets formés ont un aspect vitreux et sont transparents alors qu'ils sont brun foncé pour les essais réalisés sous atmosphère d'azote ou d'argon. Ceci nous permet de supposer qu'ils ont une plus faible teneur en carbone. Des analyses par microsonde électronique réalisées sur les dépôts pyrolysés dans notre micro-four en présence d'ammoniac confirment cette hypothèse. Ce résultat est en accord avec les travaux cités précédemment (G.T. Burns 1989, A. Lavedrine 1991).

### c) Essais réalisés sous atmosphère oxydante

#### *α) Micro-pyrolyse en présence d'oxygène gazeux*

Nous avons réalisé des cycles thermiques en introduisant de l'oxygène gazeux (pression 1 bar) pendant un palier en température d'une heure à 160°C, 180°C et 200°C. En dehors de ces paliers, l'enceinte était maintenue sous vide primaire. Nous avons utilisé les analyses des dépôts par microsonde électronique pour déterminer si l'oxygène avait réagi avec le précurseur. En effet, nous verrons que les spectres d'analyses X indiquent clairement si les dépôts sont entièrement oxydés (seuls les pics du silicium et de l'oxygène sont visibles) ou si seule leur surface l'est (de l'azote

et du carbone sont détectés dans ce cas). Nous n'avons pas observé de différence entre les spectres des dépôts pyrolysés entièrement sous vide primaire et ceux des dépôts pour lesquels nous avons ajouté ce palier sous oxygène. Les paliers (1 heure) sous oxygène gazeux à une température comprise entre 160°C et 200°C ne semblent pas avoir entraîné d'oxydation supplémentaire du dépôt par rapport aux essais sous vide.

*β) Micro-pyrolyse en présence de vapeur d'eau*

Lorsque le traitement thermique est réalisé à pression atmosphérique sous azote ou sous argon chargé de vapeur d'eau (300 ppm environ), nous observons que le comportement du précurseur pendant le traitement thermique est différent :

- La fissuration du dépôt se produit pour ces essais lorsque la température de la barrette atteint environ 630°C.
- Les premières fissures apparaissent sur les bords de la barrette mais leur propagation à l'ensemble du dépôt est progressive, plus lente que pour les essais sous vide primaire dynamique.
- Le morcellement du dépôt est moins important : les platelets formés sont de plus grande dimension.
- Des décollements importants de platelets se produisent après l'étape de fissuration. Ces décollements sont lents, les platelets s'enroulent sur eux-mêmes (figure II.8). Certains restent partiellement adhérents au substrat, d'autres se décolent entièrement.

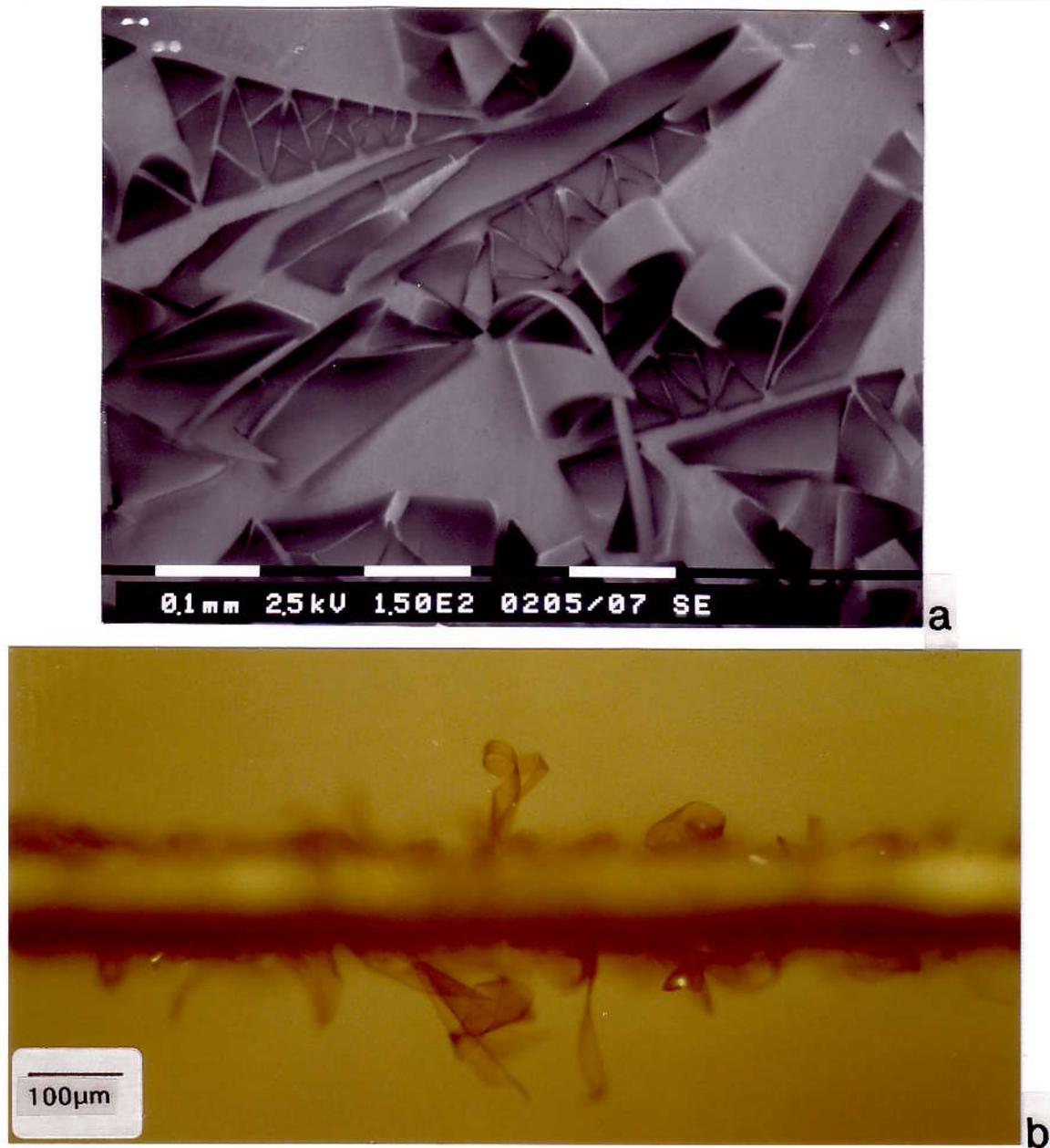


Figure II.8 : Observation de platelets décollés et enroulés sur des dépôts pyrolysés sous azote chargé de vapeur d'eau (solution de précurseur de concentration 25% en polymère)  
 (a) Observation de la surface d'un dépôt (microscopie électronique à balayage).  
 (b) Vue de profil d'une barrette (microscopie optique).

La figure II.9 illustre ces différences de comportement en comparant la progression de la fissuration dans le cas de deux essais réalisés à partir du même précurseur (même concentration en polymère), à la même vitesse de chauffage, l'un sous 0,1 mbar d'azote (vide primaire dynamique) et l'autre sous 1 bar d'azote chargé d'eau.

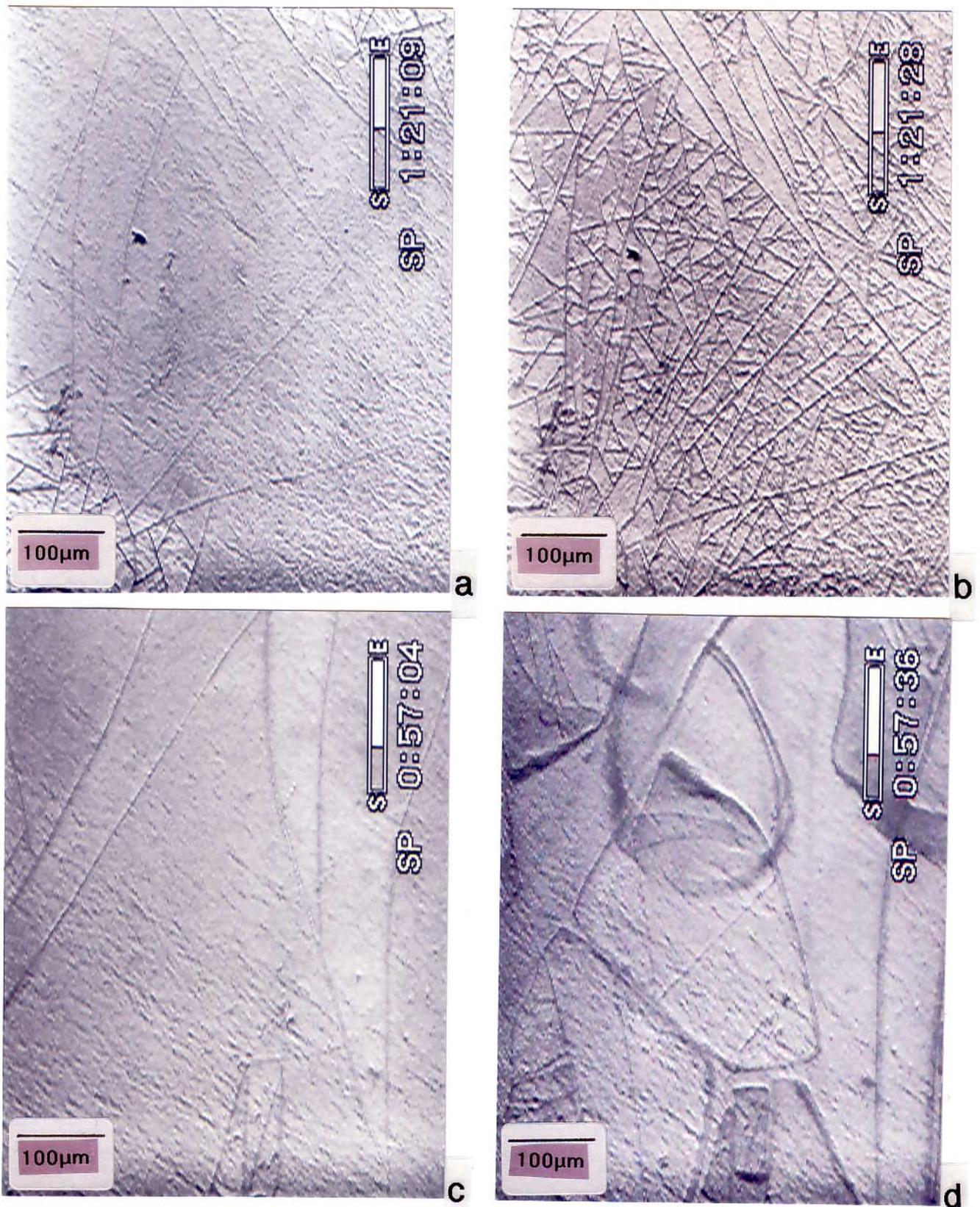


Figure II.9 : Différences observées dans la progression de la fissuration en fonction de l'atmosphère dans l'enceinte au cours du traitement thermique.

Sous 0,1 mbar d'azote : (a)  $\theta = 570^\circ\text{C}$  (b)  $\theta = 620^\circ\text{C}$  ( $\Delta = 50^\circ\text{C}$ )

Sous azote chargé d'eau: (c)  $\theta = 640^\circ\text{C}$  (d)  $\theta = 690^\circ\text{C}$  ( $\Delta = 50^\circ\text{C}$ )

#### d) Comportement en fissuration d'un dépôt conservé à l'air

Nous allons maintenant décrire le comportement d'un dépôt que nous avons laissé au contact de l'air ambiant pendant 1 mois avant de réaliser un traitement thermique de micro-pyrolyse. Le dépôt de précurseur a été réalisé à partir d'une solution de concentration 16% en polymère. La pression d'azote dans l'enceinte est de 0,1 mbars (vide dynamique). Nous utilisons toujours la même vitesse de chauffage (vitesse 3 pour la rampe en courant) : la température maximale, 830°C pour cet essai, est atteinte en 13 mn 30s.

A l'état initial, le dépôt présente de nombreuses fissures fines dues au séchage du dépôt (figure II.10.a).

Lorsque la température atteint environ 100°C, nous observons un plissement de la couche qui débute sur les bords de la barrette. Vers 160°C, le plissement atteint toute la surface du dépôt. Il est plus important sur les bords de la barrette, où le dépôt est plus épais.

Contrairement au déroulement des essais décrits précédemment, le réseau de fissures initial ne disparaît pas complètement. L'étape de fusion du polymère qui permettait la cicatrisation totale de ces fissures n'a pas lieu. La figure II.10.b montre l'aspect de la couche lorsque la température de la barrette est de 400°C environ. Sur le dépôt plissé, nous distinguons toujours les fissures initiales qui apparaissent néanmoins plus ouvertes.

La fissuration du dépôt débute vers 570°C. Deux réseaux de fractures se superposent, l'un suivant les fissures présentes à l'état initial, l'autre suivant les plis. Ce dernier conduit à un morcellement très divisé de la couche (figure II.10.c).

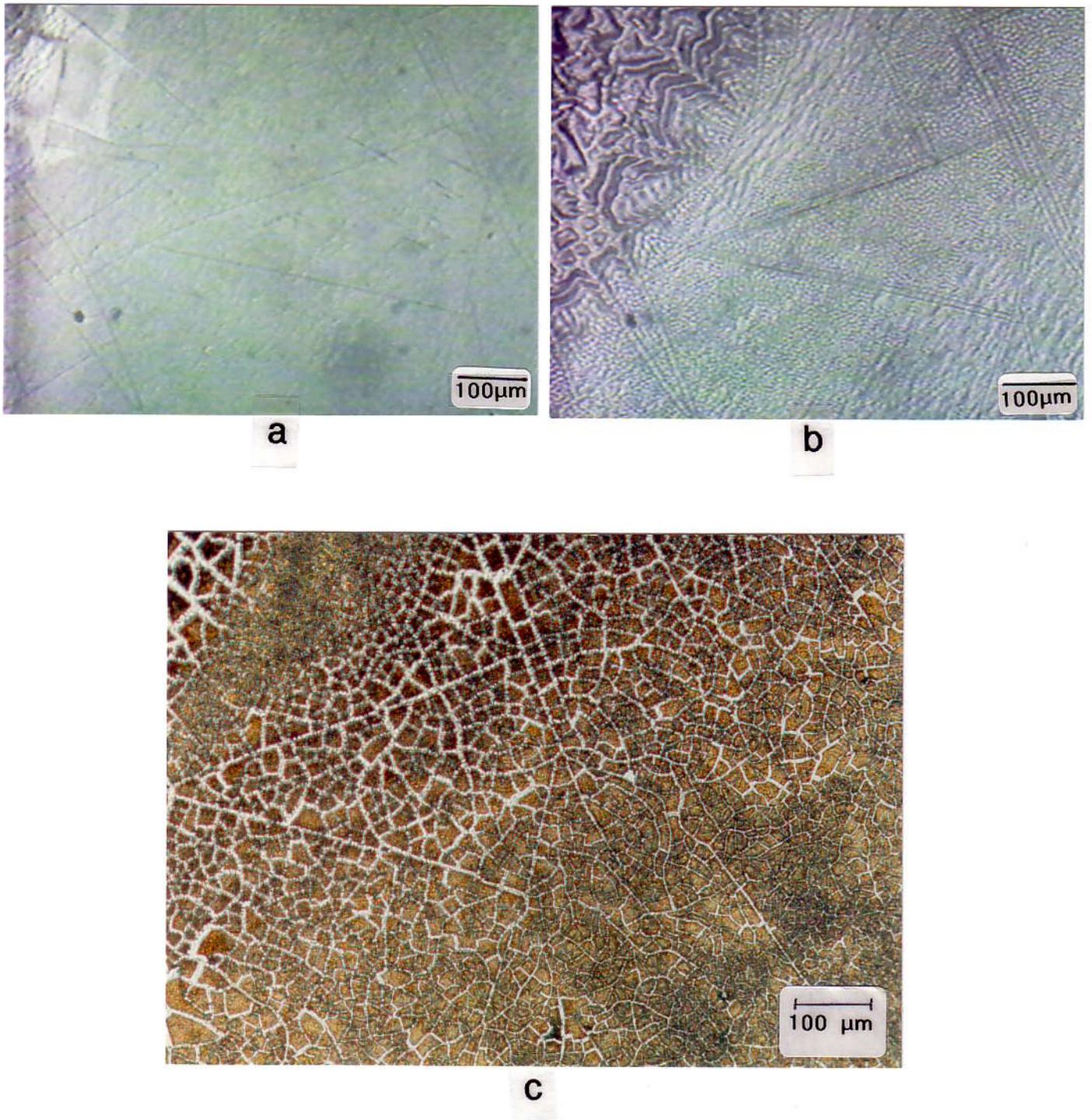


Figure II.10 : Observation de l'évolution d'un dépôt de précurseur laissé au contact de l'air, pendant un traitement thermique de pyrolyse sous vide primaire.  
(a) Etat initial du dépôt à température ambiante,  
(b) Au cours du traitement thermique à  $\theta = 400^\circ\text{C}$ ,  
(c) Observation en microscopie optique après refroidissement.

L'observation du dépôt en microscopie électronique à balayage (figure II.11) permet de distinguer très nettement les ondulations des platelets. Ils semblent adhérents au substrat dans leur partie centrale.

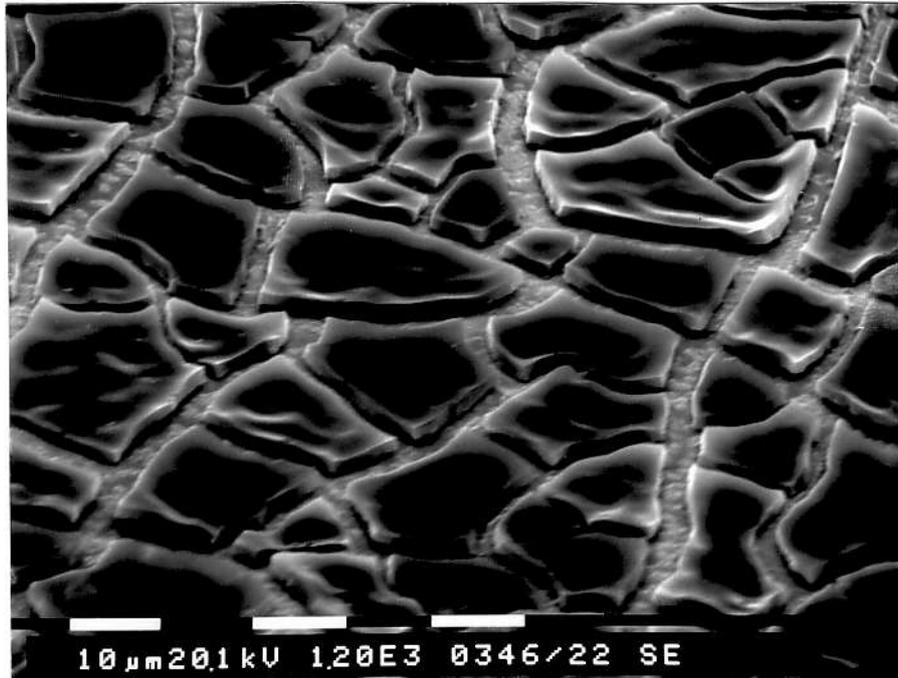


Figure II.11 : Observation en microscopie électronique à balayage des platelets au centre de la barrette sur un dépôt en contact avec l'air avant d'être pyrolysé sous 0,1 mbars d'azote.

Nous avons réalisé le même essai en chauffant sous azote chargé d'eau un dépôt conservé à l'air pendant un mois. Pour cet essai, la température maximum atteinte est de 910°C. Les fissures initiales ne cicatrisent pas. Nous observons le même phénomène de plissement de la couche. La fissuration se produit vers 650°C en suivant le réseau de fissures initiales dans la partie centrale de la barrette pour former des grands platelets qui se décollent et s'enroulent. Sur les bords de la barrettes, les fissures suivent les plis et forment des platelets plus petits (figure II.12).



Figure II.12 : Observation en microscopie optique d'un dépôt placé au contact avec l'air avant d'être pyrolysé sous azote chargé d'eau.

#### e) Conclusion

Suivant la nature de l'atmosphère qui règne dans l'enceinte, nous observons différents types de fissuration des dépôts de précurseur pendant le traitement thermique.

La figure II.13 récapitule l'aspect de dépôts chauffés jusqu'à environ 800°C dans les différentes conditions d'atmosphère décrites précédemment. Les différences sont clairement visibles :

- sous  $10^{-2}$  mbars d'azote : dépôt très morcelé plutôt adhérent (figure II.13.a),
- sous 1 bar d'azote chargé de vapeur d'eau : platelets de plus grande dimension, très peu adhérents, certains enroulés sur eux-mêmes (figure II.13.b),
- sous une circulation d'un mélange 5% $\text{NH}_3$ /95% $\text{N}_2$  : platelets transparents, d'aspect vitreux (figure II.13.c).

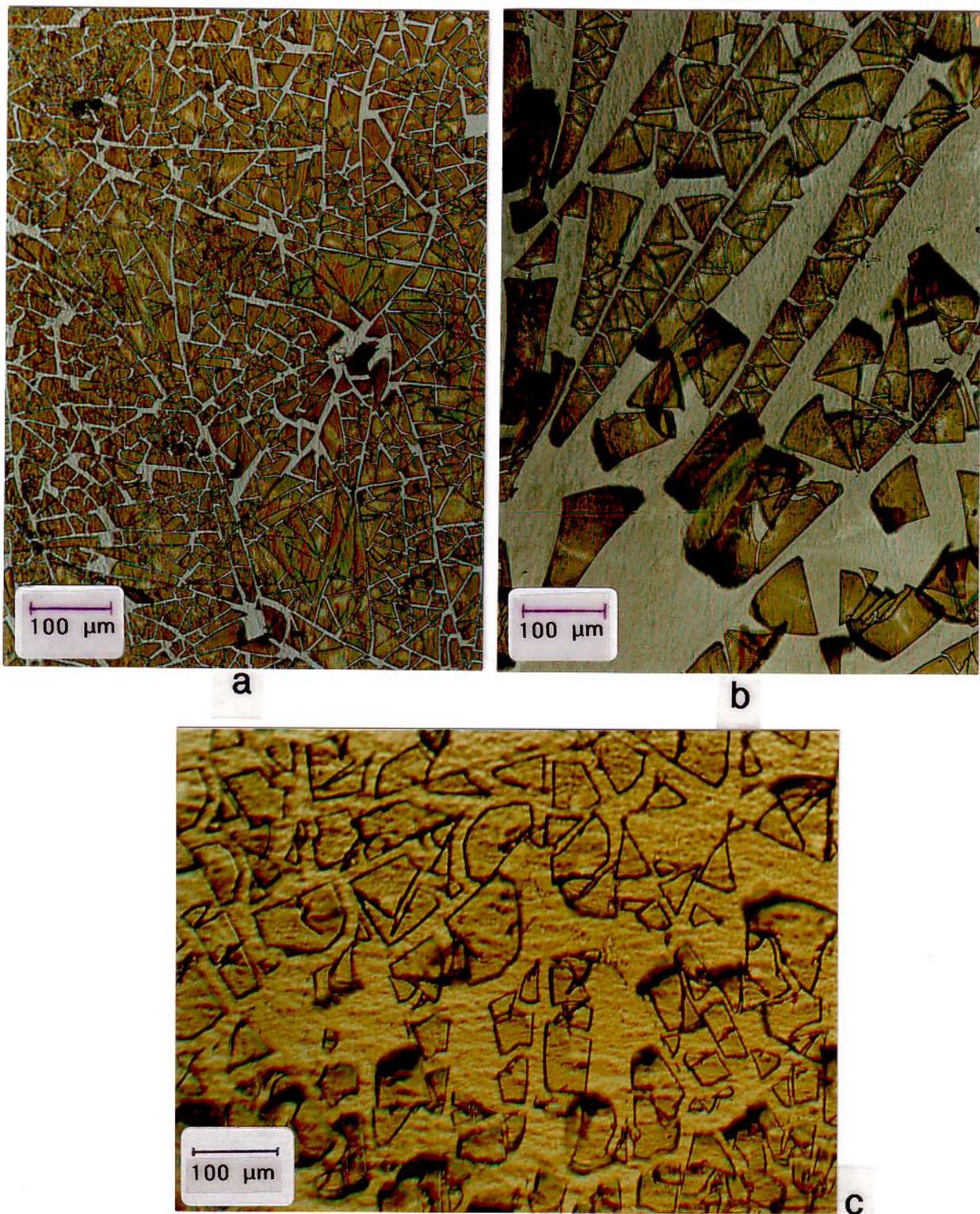


Figure II.13 : Observation en microscopie optique de dépôts pyrolysés sous différentes atmosphères :

- (a) sous  $10^{-2}$  mbars d'azote (vide dynamique),
- (b) sous 1 bar d'azote chargé de vapeur d'eau,
- (c) sous une circulation d'un mélange 5%  $\text{NH}_3$ /95%  $\text{N}_2$

En revanche, des paliers d'une heure sous oxygène gazeux à une température comprise entre 160°C et 200°C n'ont pas entraîné de modification du comportement des dépôts de polymère précurseur lors du traitement thermique de pyrolyse.

Mais après un contact avec l'air ambiant pendant une longue durée, les dépôts de polymère précurseur ont un comportement particulier. Ces dépôts ont subi une étape de réticulation et sont devenus infusibles. Leur fissuration pendant la pyrolyse est influencée par le réseau de fissures présent initialement sur le dépôt. Pour ces dépôts préalablement réticulés, on retrouve la différence de comportement en fissuration observée entre les dépôts chauffés sous vide primaire dynamique et les dépôts chauffés sous azote chargé de vapeur d'eau.

#### **D. Composition chimique des dépôts élaborés par micro-pyrolyse**

Nous avons montré que le comportement des dépôts de précurseur pendant le traitement thermique de pyrolyse est influencé par la nature de l'atmosphère dans l'enceinte. En particulier, la fissuration des dépôts a lieu pour des températures différentes et les fissures se propagent différemment lors des essais de micro-pyrolyse réalisés sous vide primaire et sous azote chargé d'eau. Nous allons maintenant comparer les compositions chimiques des dépôts qui présentent ces différents comportements.

Différentes techniques ont été utilisées. Leur principe est brièvement rappelé avant la description des résultats obtenus.

##### **a) Analyses par microsonde électronique**

###### *α) Principe des analyses - Evaluation de l'épaisseur analysée*

Ces analyses élémentaires sont effectuées sur un KEVEX ANALYST 8000 qui équipe un microscope électronique à balayage. Le principe est le suivant : des électrons accélérés sous une tension choisie arrivent sur l'échantillon. Ils pénètrent dans le matériau et si leur énergie est supérieure au seuil d'ionisation du niveau électronique considéré (par exemple niveau K pour le silicium et le carbone), il y a émission de rayons X. C'est l'analyse de ces rayons X qui permet l'identification des éléments présents. Les éléments détectés dépendent de la tension d'accélération des électrons. Les fortes tensions (>10 keV) permettent la détection des éléments lourds. Il est alors possible de réaliser des analyses quantitatives. Pour la détection des éléments légers, il faut se placer à basse énergie et la quantification n'est pas réalisable.

Nous nous intéressons à la détection du silicium, du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Pour permettre la détection du carbone et de l'azote (éléments légers), les analyses sont effectuées avec une tension d'accélération de 2,5 keV. La profondeur analysée dépend de la tension d'accélération. Cette profondeur peut être évaluée, dans le cas d'un matériau homogène constitué d'un seul élément, par les formules de Castaing. Ces formules permettent d'évaluer d'une part la profondeur de pénétration  $d_1$  des électrons dans la couche, d'autre part la profondeur analysée  $d_2$  :

$$d_1 = 0,033 E_o^{1,7} A/\rho Z \quad [3]$$

$$d_2 = 0,033 (E_o^{1,7} - E_c^{1,7}) A/\rho Z \quad [4]$$

avec  $d_1$  et  $d_2$ , les profondeurs exprimées en Å  
 $E_o$  = énergie des électrons incidents (kV)  
 $E_c$  = seuil critique d'ionisation (kV)  
 $\rho$  = densité (g/cm<sup>3</sup>)  
 $A$  = masse atomique  
 $Z$  = numéro atomique

Les dépôts céramiques sont constitués de plusieurs éléments. Pour évaluer un ordre de grandeur de la profondeur analysée, nous avons appliqué ces formules dans le cas du silicium et dans le cas du carbone pour approcher le mieux possible nos dépôts (composés de Si-C-N-O).

La tension d'accélération est  $E_o = 2,5$  keV.

Les seuils critiques d'ionisation sont :

pour le silicium :  $E_c = 1,838$  kV

pour le carbone :  $E_c = 0,283$  kV

Les profondeurs sont alors :

	Carbone	Silicium
Profondeur de pénétration $d_1$ (Å)	1339	1339
Profondeur analysée $d_2$ (Å)	1306	545

Ces valeurs nous permettent, pour nos dépôts composés de Si - C - N - O, d'évaluer l'ordre de grandeur de la profondeur analysée dans ces conditions. Nous pouvons supposer qu'elle est au moins de 500Å. En revanche, elle est de toute façon inférieure à la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau qui est de 1300Å environ (cette profondeur ne dépend que de l'énergie des électrons).

Les analyses par microsonde électronique permettent de déterminer, de façon relativement simple, les éléments présents sur une épaisseur de quelques centaines d'Angstrœm dans nos dépôts. Nous les avons donc utilisées de façon systématique pour connaître et comparer les compositions des dépôts que nous avons élaborés par micro-pyrolyse dans différentes conditions.

Pour avoir des informations sur la répartition en profondeur des différents éléments ainsi que des informations quantitatives, nous avons effectué des analyses complémentaires SIMS et ESCA. Plus délicates à mettre en œuvre, elles ont été effectuées sur deux dépôts, le premier élaboré sous vide dynamique primaire (pression d'azote résiduel de 0,1 mbar) et le second sous azote chargé d'eau.

### *β) Résultats*

#### Dépôt pyrolysé sous vide primaire dynamique

Un spectre d'analyse X type pour un échantillon pyrolysé sous vide primaire dynamique est représenté figure II.14.

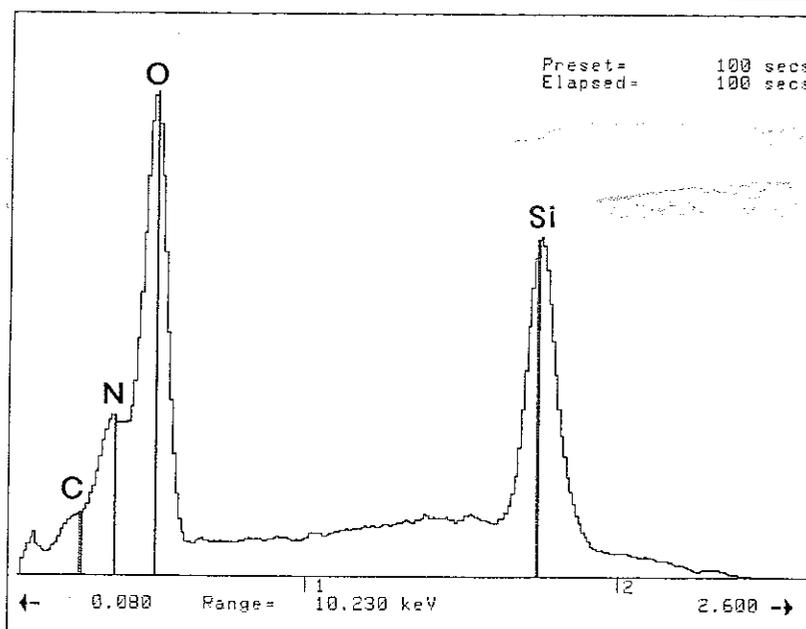


Figure II.14 : Spectre d'analyse X obtenu sur un dépôt céramique élaboré par pyrolyse sous 0,1 mbar d'azote en vide dynamique (température maximum atteinte 880 °C).

Ce spectre montre la présence de carbone, d'azote, d'oxygène et de silicium. Nous pouvons remarquer que le pic correspondant à l'oxygène est particulièrement haut.

#### Dépôt réalisé sous 1 bar d'azote chargé de vapeur d'eau

Le spectre d'analyse X obtenu sur un dépôt pyrolysé sous azote chargé de vapeur d'eau est tracé figure II.15.

Les seuls éléments présents sur l'épaisseur analysée sont l'oxygène et le silicium. Aucun pic n'apparaît au niveau des énergies correspondant au carbone et à l'azote. Là encore, le signal de l'oxygène est particulièrement important.

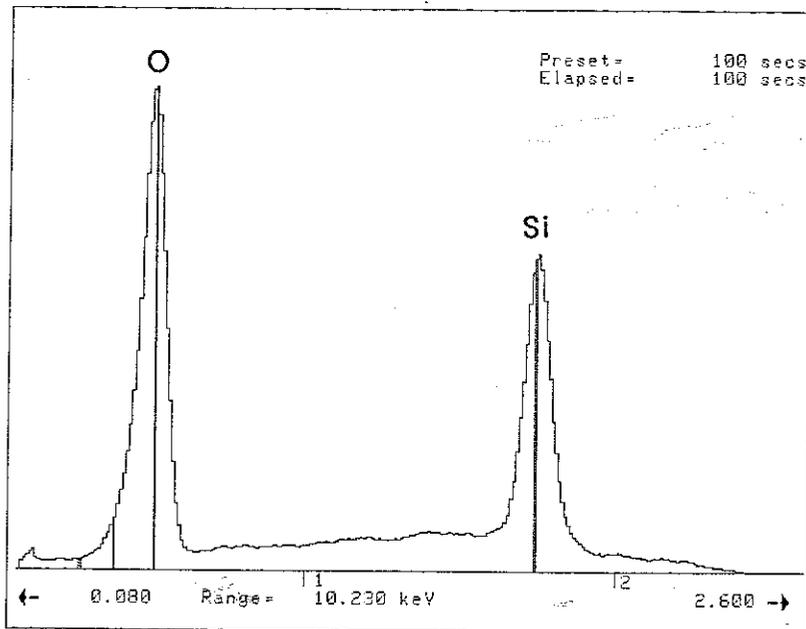


Figure II.15 : Spectre d'analyse X obtenu sur un dépôt céramique élaboré par pyrolyse sous azote chargé de vapeur d'eau (température maximum atteinte 860°C).

#### Conclusion

Les éléments constitutifs des céramiques de type carbonitrure de silicium (Si, C, N) sont présents dans les dépôts élaborés sous vide primaire dynamique. De l'oxygène est aussi détecté.

En revanche, seuls le silicium et l'oxygène sont détectés par analyse X dans les dépôts obtenus par pyrolyse sous 1 bar d'azote chargé de vapeur d'eau.

La différence de comportement en fissuration observée lors de la pyrolyse des dépôts dans ces différentes atmosphères est corrélée à une différence de composition chimique des céramiques ainsi élaborées.

## b) Analyses SIMS

### *α) Analyses effectuées*

Des analyses SIMS dynamiques ont été effectuées sur deux dépôts élaborés dans les conditions décrites précédemment (vide primaire et en présence de vapeur d'eau). Dans les conditions expérimentales utilisées pour ces analyses, l'érosion ionique (jusqu'au substrat en tungstène) permet de réaliser un profil de répartition des éléments suivant la profondeur. Les ions éjectés de la surface de l'échantillon sont des ions monoatomiques. Les espèces polyatomiques détectées proviennent donc de la recombinaison de ces ions monoatomiques.

La détection de l'azote est délicate car il s'ionise mal. Son profil est suivi à partir de l'ion  ${}^6\text{CN}^-$  dont l'intensité dépend du niveau de carbone. D'autre part il existe un risque d'interférence avec l'ion  $\text{C}_2\text{H}_2^-$ . Il est donc nécessaire de comparer les trois espèces ioniques  ${}^6\text{CN}^-/\text{C}_2\text{H}_2^-$ ,  ${}^{25}\text{C}_2\text{H}^-$  et  ${}^{24}\text{C}_2^-$  pour déterminer le profil de l'azote.

Pour chaque échantillon, deux profils ont été réalisés :

- un en mode négatif :  ${}^{16}\text{O}^-$  (oxygène),  ${}^{24}\text{C}_2^-$  (carbone),  ${}^{26}\text{CN}^-/\text{C}_2\text{H}_2^-$  (azote et/ou espèces hydrocarbonées),
- un en mode positif :  ${}^{28}\text{Si}^+$  (silicium) et  ${}^{184}\text{W}^+$  (tungstène).

Dans les conditions expérimentales, la vitesse d'érosion est estimée à  $15\text{Å}/\text{s}$ . Les cratères d'érosion sont de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  avec une zone d'analyse de  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ . Il est possible de viser pour analyser une zone du dépôt qui ne contient pas de fissures.

### *β) Résultats*

#### Dépôt pyrolysé sous vide primaire dynamique

L'analyse élémentaire de la surface du dépôt pyrolysé sous vide primaire dynamique indique la présence de silicium, d'oxygène, d'azote et de traces de carbone.

Les profils de répartition permettent de distinguer deux couches dans le dépôt. La première couche, d'une épaisseur de  $800\text{Å}$  environ, est constituée essentiellement de silicium et d'oxygène avec des traces de carbone. La deuxième couche, d'épaisseur  $5000\text{Å}$  environ, contient du silicium, de l'oxygène, de l'azote et du carbone. Une

surconcentration de carbone est également observée à l'interface dépôt/tungstène. En revanche, le substrat de tungstène interagit peu avec la couche.

#### Dépôt réalisé sous azote chargé de vapeur d'eau

L'analyse élémentaire de la surface du dépôt ainsi que le profil de répartition indiquent que le dépôt, d'épaisseur évaluée à 6000Å environ, est essentiellement composé de silicium et d'oxygène. Une faible teneur en carbone est détectée en surface de l'échantillon. Elle peut être attribuée à une contamination superficielle organique de la couche. Des traces d'azote sont détectées dans le dépôt.

#### Conclusion

Ces analyses confirment la composition élémentaire des deux dépôts issue des analyses par microsonde électronique. Elles permettent de préciser que les dépôts pyrolysés sous vide primaire sont oxydés en surface sur une épaisseur de 800Å environ alors que c'est la totalité du dépôt qui est oxydée lorsque la pyrolyse est effectuée en présence de vapeur d'eau.

#### c) Analyses ESCA

##### *α) Analyses effectuées*

Des analyses ESCA ont été effectuées sur le même dépôt obtenu par pyrolyse sous vide primaire dynamique décrit précédemment (Si-C-N-O) afin de quantifier les résultats précédents.

Trois analyses ont été effectuées : une en surface, une après une abrasion de 5 minutes soit après une érosion de 200Å environ, la dernière après une abrasion de 25 minutes, ce qui correspond à 1000Å érodés. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 50Å. Ce choix permet d'analyser les deux couches mises en évidence par les analyses SIMS.

Pour l'analyse qualitative, seuls les éléments de concentration moyenne supérieure à 1% sont détectables, sauf l'hydrogène et l'hélium. L'erreur relative maximum possible est de 20% pour l'analyse quantitative.

Les analyses ESCA permettent aussi l'identification des formes chimiques des différents éléments.

La résolution latérale du spot est de 150µm, ce qui ne permet pas d'analyser une zone sans fissure dans le dépôt.

### *β) Résultats*

Les compositions atomiques en % pour les trois analyses effectuées sont regroupées dans le tableau suivant :

Elément détecté	Si	O	N	C	W
Surface	21,5	43,6	6,3	26,8	1,7
Profondeur 200Å	34,3	43,8	8,1	8,3	5,3
Profondeur 1000Å	36,1	20,5	17,3	18,7	7,4

Le tungstène détecté à toutes les profondeurs provient du substrat par l'intermédiaire des fissures.

En surface et à 200Å, les rapports des pourcentages atomiques du silicium et de l'oxygène indiquent que la première couche détectée en SIMS est constituée de silice. Cette première couche contient de l'azote et des traces de carbone. En surface, le carbone est surestimé à cause de la contamination organique.

A cœur, c'est le silicium qui est prépondérant. On observe une augmentation des pourcentages atomiques d'azote et de carbone et une diminution du pourcentage d'oxygène. Tous les trois sont alors de l'ordre de 20%.

Les formes chimiques identifiées sur ce dépôt sont les suivantes :

- silicium : les pics du silicium obtenus ont une forme très élargie. Ils peuvent contenir plusieurs composantes, par exemple,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ . Les composantes oxydées sont plus importantes en surface.
- azote : leur énergie de liaison indique qu'ils sont sous forme  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .
- carbone : plusieurs composantes sont identifiées : des carbures WC et SiC en faible quantité, majoritairement des formes de type  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  et de la contamination de surface.
- tungstène : les formes W métal (70%), WC (20%) et  $\text{WO}_2$ (10%) sont identifiées.

#### d) Conclusion

Nous avons regroupé sur un schéma les résultats des analyses SIMS et ESCA effectuées sur deux dépôts types (figure II.16).

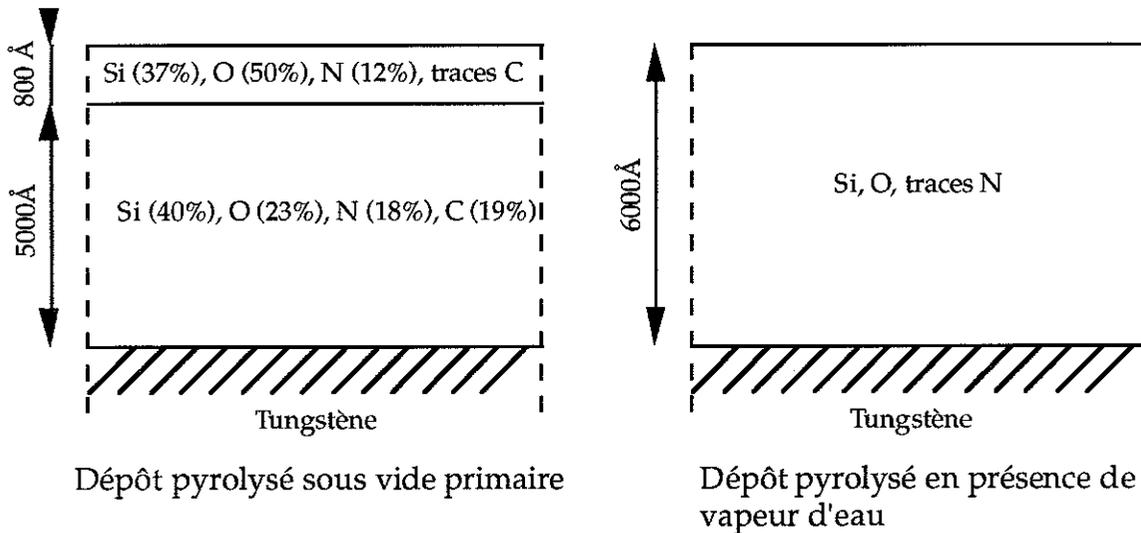


Figure II.16 : Schéma récapitulatif des résultats des analyses chimiques effectuées sur des dépôts pyrolysés sous différentes atmosphères. Les concentrations indiquées sont recalculées sans tenir compte du tungstène qui provient des fissures et non du dépôt.

Plus faciles à mettre en œuvre, les analyses par microsonde électronique quant à elles permettent d'identifier de façon systématique les éléments constitutifs des dépôts et de distinguer les dépôts composés de carbonitride de silicium des dépôts composés essentiellement de silice. Même si ces analyses ne sont pas quantitatives, l'importance de la hauteur du pic de l'oxygène observée pour les deux types de dépôts s'explique par l'oxydation des dépôts en surface quelles que soient les conditions d'élaboration (rappelons que la profondeur analysée par la microsonde est probablement à peine plus grande que l'épaisseur de la couche d'oxydation).

## II.4 CONCLUSION

La visualisation de la surface de dépôts de polysilazane pendant le traitement thermique, dans un micro-four spécifique sous vide primaire d'azote ou d'argon, nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes au cours de la transformation du polymère en céramique. Dans un premier temps, le polymère passe par une étape de fusion (vers 140°C) qui permet la cicatrisation complète des fissures préexistantes apparues lors du séchage du dépôt à température ambiante et la relaxation des contraintes associées. En effet, le dépôt du polymère a été effectué à partir du précurseur en solution semi-diluée. Aux alentours de 580°C, ces dépôts se fissurent brutalement et forment des platelets qui se rétractent pendant la suite de la montée en température. De plus, ils se décolent partiellement du substrat. Ces deux types de fissuration respectivement cohésive et adhésive seront explicités dans le chapitre suivant. En revanche, nous n'avons pas observé de modification de l'aspect des dépôts lors du refroidissement.

D'autre part, suivant la nature physicochimique de l'atmosphère dans l'enceinte, nous avons mis en évidence différents types de comportements en fissuration des dépôts de précurseur pendant le traitement thermique. Premièrement, en présence de vapeur d'eau, la fissuration se produit pour une température moyenne de 630°C. Elle est progressive, les platelets sont de grande dimension et peu adhérents. Deuxièmement, sous une circulation d'un mélange 5%NH<sub>3</sub>/95%N<sub>2</sub>, la fissuration a lieu pour une température de 420°C environ et les platelets formés sont transparents, d'aspect vitreux. Troisièmement, après un contact avec l'air ambiant de longue durée (1 mois), les dépôts de précurseur ont un comportement particulier. Un autre type de défaut apparaît qui se traduit par un plissement des couches. Leur fissuration pendant la pyrolyse est de plus influencée par le réseau de fissures initiales. Les dépôts ne cicatrisent plus. Ils ont subi une étape de réticulation et sont devenus infusibles.

Enfin, la caractérisation chimique des dépôts pyrolysés montre que les différents comportements en fissuration observés correspondent à des compositions chimiques spécifiques. Lorsqu'ils sont élaborés sous vide primaire, les dépôts sont essentiellement constitués de silicium, d'azote, de carbone et d'oxygène. Ils sont très oxydés en surface sur une épaisseur inférieure à 1000Å. Pyrolysés en présence de vapeur d'eau, les dépôts sont essentiellement constitués de silice.

## **CHAPITRE III**

# **MECANISMES DE FISSURATION**

## SOMMAIRE CHAPITRE III

### MECANISMES DE FISSURATION

III.1 INTRODUCTION .....	46
III.2 OBSERVATIONS DE DEPOTS EN MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	47
A . Principe expérimental de l'AFM .....	47
B . Observation de la surface d'un dépôt.....	49
C . Observation de fissures .....	50
D . Conclusion.....	53
III.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	54
A . Généralités sur la rupture des matériaux .....	54
a) Modes de rupture.....	54
b) Rupture ductile - Rupture fragile .....	55
c) Mécanique linéaire de la rupture .....	55
B . Origine des contraintes internes dans les films minces .....	57
a) Contraintes d'origine thermique.....	59
b) Contraintes de solidification .....	60
c) Autres sources de contraintes internes .....	63
C . Fissuration cohésive de films minces fragiles .....	63
a) Propagation d'une fissure .....	63
b) Relaxation des contraintes .....	65
D . Adhérence des films minces .....	65
E . Description physique de la fissuration.....	69
F . Conclusion .....	72
III.4 MODELISATION MONODIMENSIONNELLE.....	73
A . Position du problème .....	73
a) Hypothèses.....	73
b) Equation d'équilibre .....	74
c) Lois de comportement .....	74

d) Conditions aux limites .....	75
B . Résolution du problème .....	76
C . Structure du modèle .....	77
D . Conclusion.....	81
III.5. CONCLUSION .....	82

## CHAPITRE III :

### MECANISMES DE FISSURATION

#### III.1 INTRODUCTION

Les expériences de micro-pyrolyse nous ont permis de mettre en évidence deux types de fissuration des dépôts pendant le traitement thermique (schéma figure III.1) :

- une fissuration de type cohésive, perpendiculairement à la surface du dépôt, qui conduit à un morcellement,
- une fissuration de type adhésive à l'interface dépôt/substrat qui entraîne le décollement de la couche.

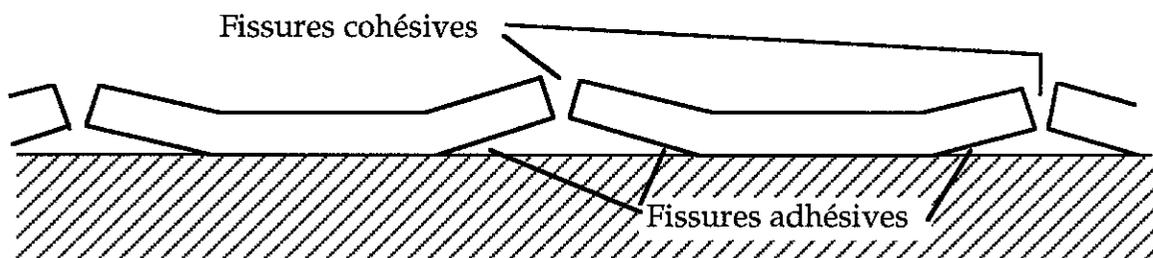


Figure III.1 : Représentation schématique des différentes fissures observées.

L'objectif de ce chapitre est de décrire de façon plus quantitative ces différentes fissurations pour nos dépôts céramiques.

Dans une première partie, nous compléterons la description des fissures qui apparaissent pendant le traitement thermique de pyrolyse au moyen d'observations en microscopie à force atomique (AFM). La deuxième partie sera consacrée à une étude bibliographique non exhaustive rappelant les principes de la mécanique de la rupture avant d'aborder, à travers quelques exemples, son application à la fissuration des films minces. Dans un troisième temps, nous proposerons une modélisation simple de la fissuration de la couche de précurseur.

## **III.2 OBSERVATIONS DE DEPOTS EN MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)**

La microscopie à force atomique est une technique qui permet de réaliser des images mais aussi des mesures topographiques quantitatives à très faible échelle.

L'objectif de cette partie est double. Nous avons essayé dans un premier temps d'imager la surface des dépôts pour mettre en évidence des défauts qui pourraient être à l'origine de la fissuration des dépôts (porosités par exemple). Nous avons ensuite observé des bords de fissure afin de mettre en évidence des décollements dus à une perte d'adhérence dépôt-substrat.

### **A . Principe expérimental de l'AFM**

La microscopie à force atomique (G. Binnig 1986, D. Sarid 1991) est une technique récente dérivée de la microscopie à effet tunnel (G. Binnig 1982, 1983, A.M. Barô 1984). Elle permet d'imager la surface de matériaux isolants ou conducteurs sur une échelle qui s'étend de l'Angstroem (résolution atomique) à plusieurs dizaines de microns.

Son principe est relativement simple. L'échantillon est fixé sur un tube piezoélectrique qui permet de le déplacer suivant trois axes perpendiculaires, X, Y et Z. La surface du matériau étudié (plan XY) est palpée par une micropointe pyramidale en nitrure de silicium (dimension de la base 4  $\mu\text{m}$ ). Cette pointe est à l'extrémité d'un microlevier de raideur connue. C'est la détection du mouvement vertical (axe Z) de ce microlevier qui permet l'obtention des images. Elle est effectuée à l'aide d'un système optique constitué d'un laser et de photodétecteurs (figure III.2).

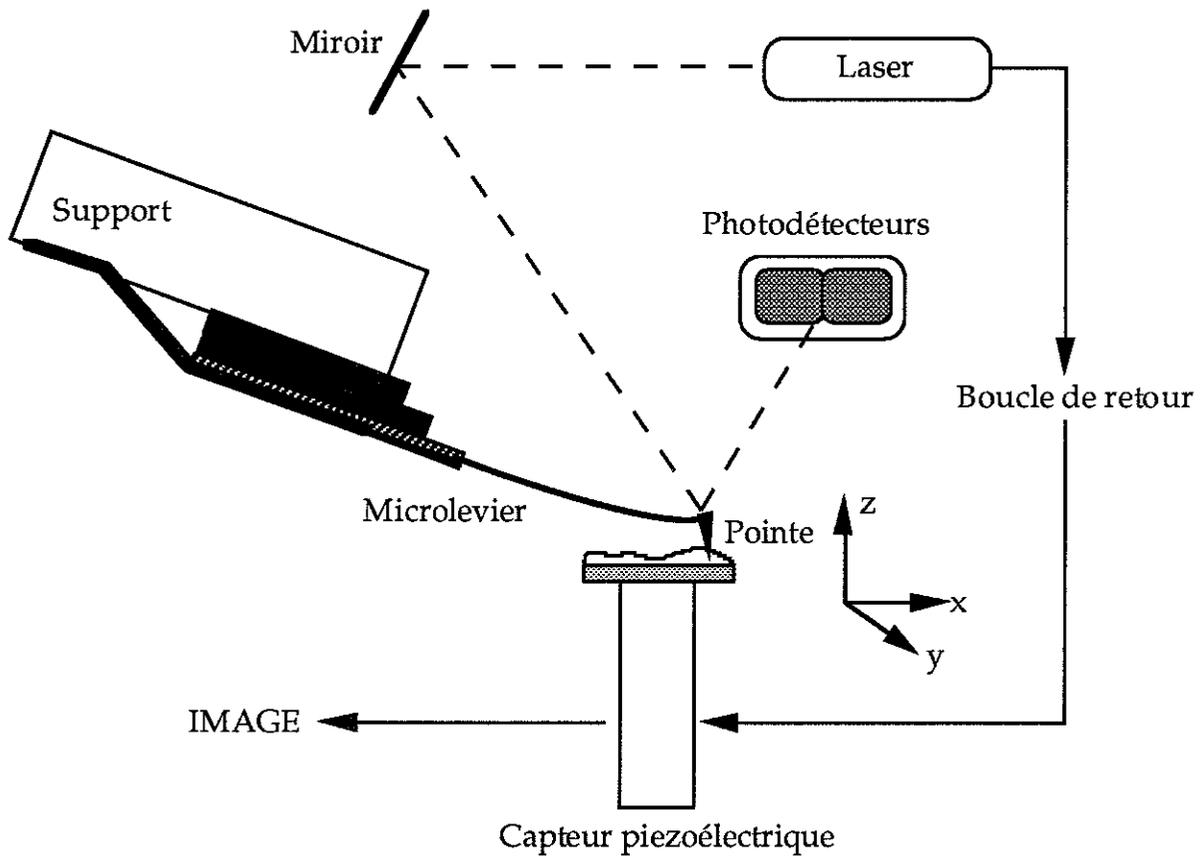


Figure III.2 : Schéma de principe de l'AFM.

Suivant la nature de l'échantillon et la résolution souhaitée, la fréquence de balayage est choisie entre 0,1 Hz et 50 Hz. Ces fréquences sont très inférieures aux fréquences de résonance des microleviers qui sont de plusieurs dizaines de kHz. La force d'interaction qui s'exerce dans l'air entre la pointe et l'échantillon est d'environ  $10^{-7}$  Newton.

Deux modes d'utilisation sont possibles. Le premier, dit à hauteur constante, consiste à enregistrer grâce aux photodiodes les déflexions du microlevier provoquées par la rugosité de la surface. Le second, dit à déflexion constante ou à force constante, consiste à faire varier la hauteur de l'échantillon au moyen du cristal piezoélectrique de manière à garder constante la déflexion du microlevier donc le signal reçu par les photodétecteurs. Dans ce mode, l'enregistrement des déplacements en hauteur de l'échantillon permet de retracer son profil de surface. C'est ce dernier mode que nous utilisons. Les observations sont effectuées à l'air ambiant du laboratoire (40% à 60% d'humidité relative).

### B. Observation de la surface d'un dépôt

L'observation d'une région non fissurée sur un dépôt pyrolysé sous 10 mbars d'azote montre que la rugosité de la couche est faible. Elle est de l'ordre de 20Å crête à crête (observation réalisée sur une longueur de palpage de 4000Å environ). L'observation de la surface du substrat non revêtu permet de montrer que sa rugosité est beaucoup plus élevée. La rugosité totale des barrettes de tungstène utilisées est de plusieurs centaines d'Angström. Le dépôt de précurseur a donc une action de lissage de la surface et son épaisseur n'est pas constante : elle est plus grande au niveau des "vallées" du substrat et plus faible au niveau des aspérités. Ceci peut expliquer pourquoi certaines fissures "s'arrêtent" au milieu de la couche sans que ce soit l'intersection avec une autre fissure qui interrompe leur propagation (voir figure III.3).

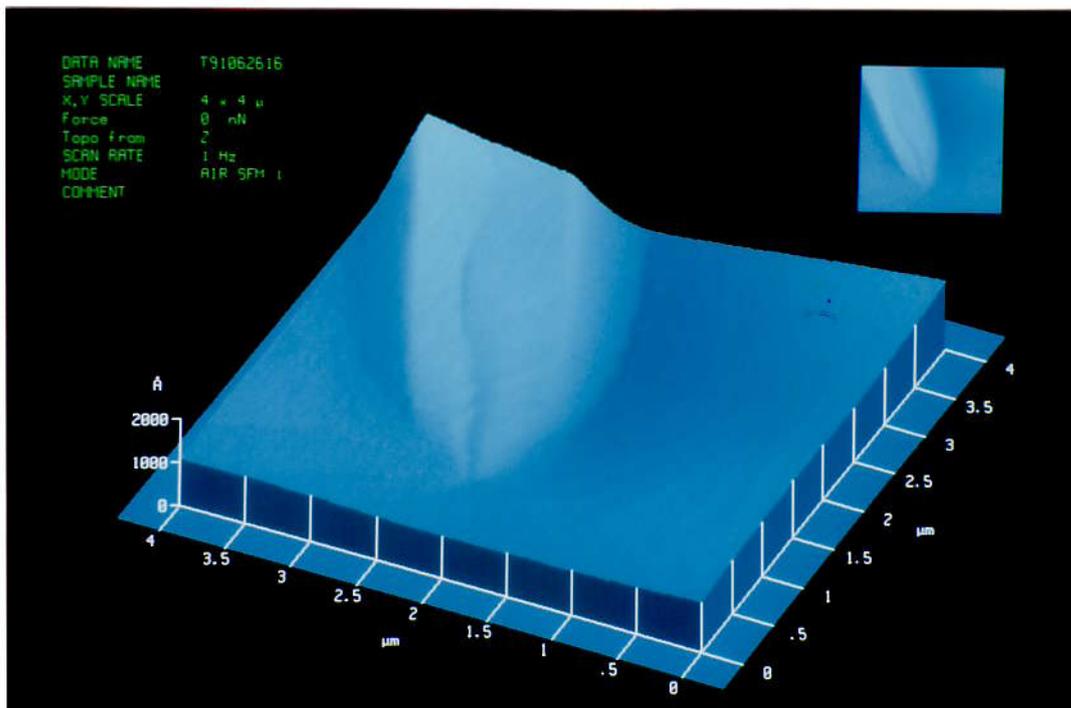


Figure III.3 : Observation de l'extrémité d'une fissure qui "s'arrête" (microscopie à force atomique).

Les observations en microscopie à force atomique n'ont pas permis de mettre en évidence des porosités en surface des dépôts céramiques. En revanche, nous avons observé des aspérités en certains endroits comme le montre la figure III.4 sur laquelle on distingue un pic plus élevé. Ces aspérités pourraient être à l'origine de départs de fissures.

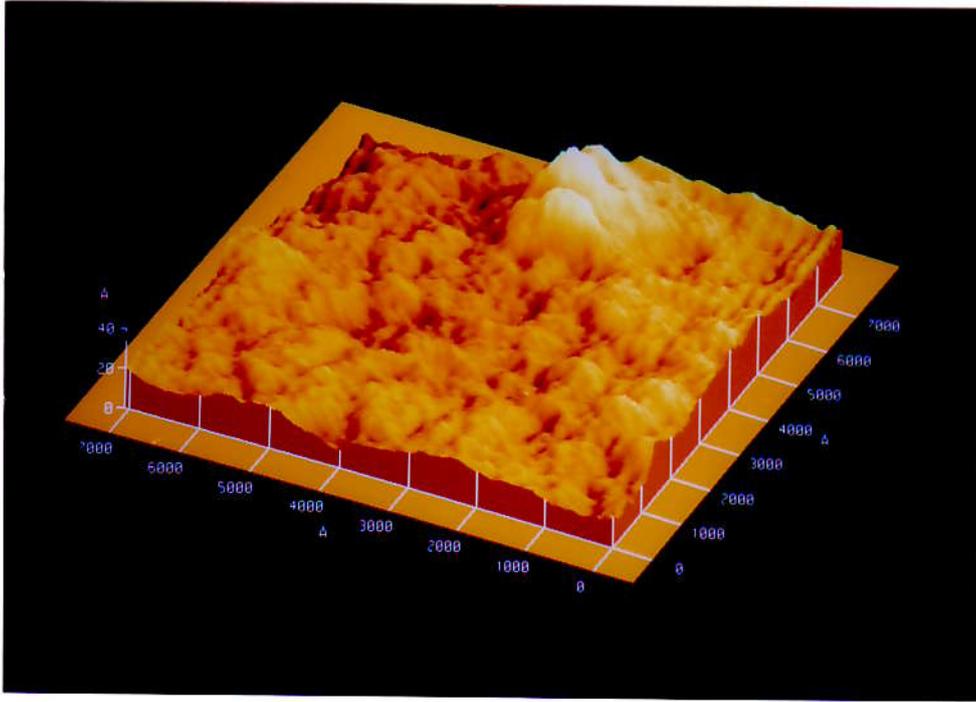


Figure III.4 : Observation d'une aspérité sur un dépôt céramique (microscopie à force atomique).

### **C. Observation de fissures**

Pour ces observations, nous avons choisi un dépôt fissuré mais adhérent. Il a été obtenu par chauffage d'un dépôt de précurseur jusqu'à une température de  $1000^{\circ}\text{C}$  sous une pression de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbars d'azote. La figure III.5 montre une observation en microscopie optique de l'aspect des fissures sur ce dépôt. Au centre de la barrette, le dépôt est adhérent et l'épaisseur est suffisamment faible (inférieure au micron) pour qu'apparaissent des irisations. Les différences de couleurs correspondent à des variations d'épaisseurs.

L'observation en microscopie à force atomique de l'intersection des fissures montre que localement elles bifurquent pour s'orienter de manière à se croiser perpendiculairement (figure III.6). Ce comportement est caractéristique de la rupture en mode I (ouverture par traction perpendiculaire aux bords de la fissure).

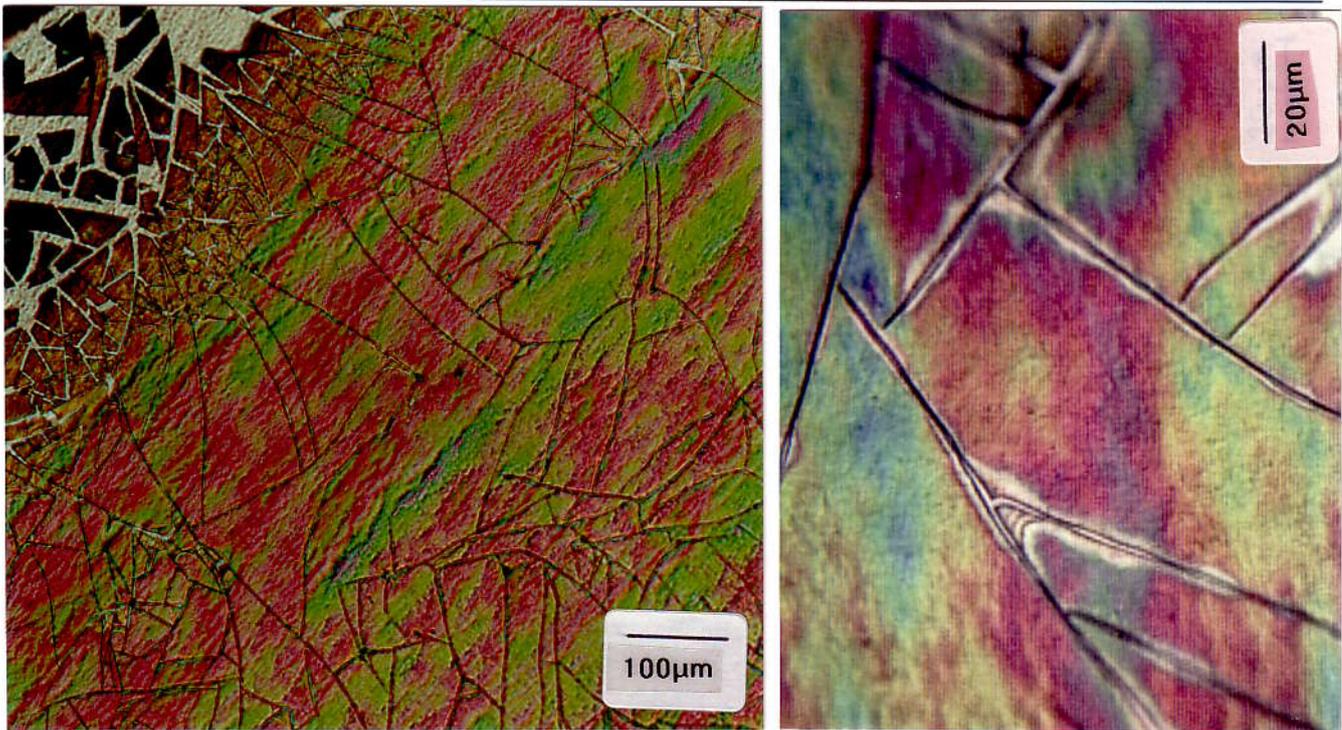


Figure III.5 : Observation au microscope optique de l'aspect d'un dépôt fissuré adhérent (pyrolysé à 1000°C sous  $2 \cdot 10^{-2}$  mbars d'azote).

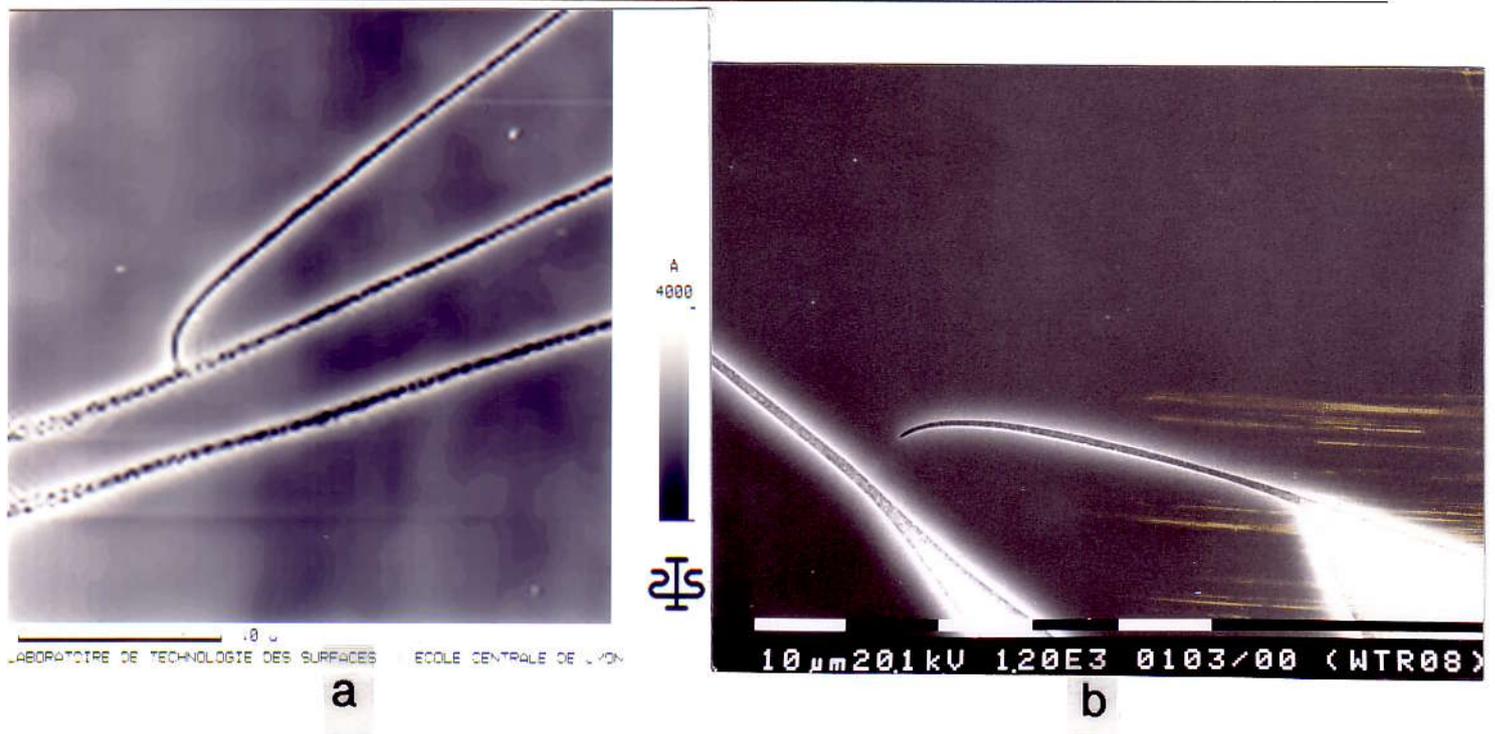


Figure III.6 : Observation de l'intersection de fissures sur un dépôt céramique obtenu par pyrolyse d'un polymère précurseur.  
 (a) Observation des fissures en microscopie à force atomique.  
 (b) Observation d'une fissure qui bifurque (M.E.B.).

Le long des fissures, des régions plus claires sont visibles. Elles correspondent à des zones plus hautes sur l'échantillon. En effet, l'information dans la direction verticale est contenue dans le contraste : les régions basses sont sombres et les régions hautes sont claires.

En observant l'intersection de manière plus détaillée (figure III.7), la région plus haute au bord des fissures apparaît très clairement sous forme d'un plateau de 5000 Å de largeur environ pour cet échantillon.

Le relevé profilométrique montre que les bords des fissures sont surélevés d'environ 500 Å par rapport à la surface du dépôt. Dans cette région, le dépôt est décollé du substrat. Les contraintes dans la couche sont localement relaxées ce qui entraîne une augmentation d'épaisseur à cet endroit.

Remarquons que compte tenu de ses dimensions, la pointe ne permet pas d'imager correctement le fond de la fissure puisqu'elle ne peut pas y pénétrer. Le profil triangulaire observé n'est donc pas représentatif de la fissure mais plutôt de la pointe.

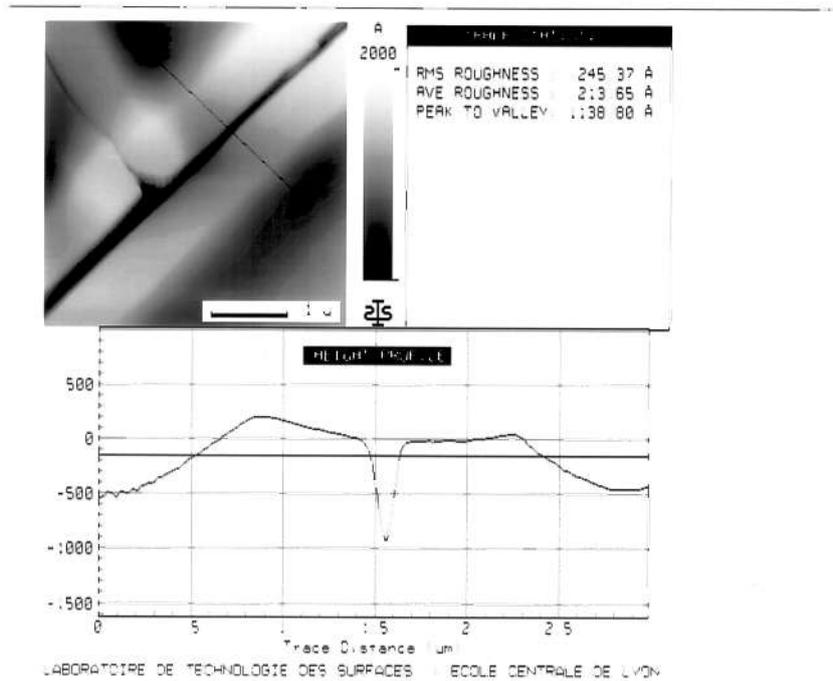


Figure III.7 : Observation à l'aide d'un microscope à force atomique d'une intersection de fissures sur un dépôt de polymère précurseur pyrolysé : image de l'intersection et relevé profilométrique le long d'une ligne perpendiculaire à une fissure.

## **D. Conclusion**

Les observations AFM réalisées montrent que les dépôts céramiques élaborés par pyrolyse d'un polymère précurseur ont une faible rugosité. La comparaison avec la rugosité du substrat permet de dire que leur épaisseur n'est pas constante : elle peut varier de plusieurs centaines d'Angström d'un point à l'autre de la couche (variation d'épaisseur relative de 5% à 10% pour les dépôts céramiques).

La surface des dépôts ne semble pas présenter de porosités mais plutôt des aspérités qui pourraient initier des départs de fissures.

L'observation en microscopie à force atomique de l'intersection des fissures montre que localement elles bifurquent pour s'orienter de manière à se croiser perpendiculairement. Ce comportement est caractéristique de la rupture en mode I (les modes de ruptures sont expliqués dans le paragraphe suivant).

Les images des fissures permettent aussi de visualiser une région décollée sur les bords des fissures. La relaxation des contraintes à cet endroit entraîne une surépaisseur locale.

### III.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de cette partie est de nous aider à comprendre d'un point de vue mécanique, la fissuration spontanée des dépôts. Cette démarche s'inscrit dans la continuité des observations décrites précédemment. Ces observations ont permis de mettre en évidence deux types de fissuration de nos dépôts : une fissuration cohésive (rupture de la couche) et une fissuration adhésive (rupture de l'interface).

Nous nous intéressons à l'évolution des champs de contraintes et des déformations au sein des films minces de manière à comprendre comment les niveaux de rupture de la couche et de l'interface sont atteints. Avant de construire un modèle spécifique à notre configuration, nous allons ici étudier quelques modèles de la littérature qui décrivent des situations apparentées.

Dans un premier temps, nous commencerons par rappeler des notions générales de mécanique de la rupture. Le second point abordé concernera l'origine des contraintes internes dans les films minces et la description des champs de contraintes et des déformations. Les phénomènes de fissuration au sein de la couche seront ensuite étudiés à travers quelques exemples puis nous nous intéresserons au décollement des dépôts (perte d'adhérence, propagation de fissures interfaciales). Nous terminerons cette étude par une description physique des phénomènes de fissuration (approche microscopique).

#### A . Généralités sur la rupture des matériaux

La rupture est caractérisée par la séparation irréversible d'un milieu en deux parties de part et d'autre d'une surface géométrique (H.D. Bui, 1978).

##### a) Modes de rupture

Il existe trois modes principaux de sollicitation d'une fissure (figure III.8).

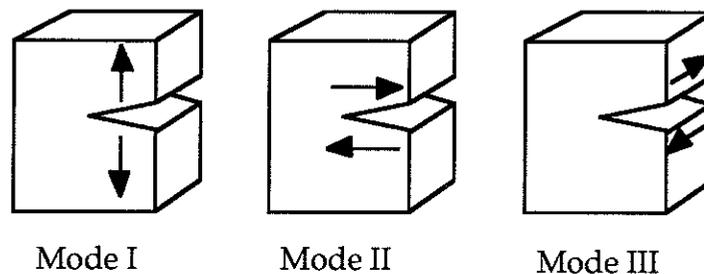


Figure III.8 : Modes de rupture d'une éprouvette entaillée. Les flèches indiquent la direction des contraintes principales.

Le mode I est un mode de traction perpendiculairement au plan de la fissure. C'est un mode d'ouverture. Pour beaucoup de matériaux, il est considéré comme étant le plus important en mécanique de la rupture (H.D. Bui, 1978).

Les modes II et III sont des modes de cisaillement. Ils correspondent respectivement à une propagation de fissure par glissement droit (cisaillement perpendiculairement au fond de fissure) et par glissement vis (cisaillement parallèle au fond de fissure).

Les modes I et II sont des problèmes plans, le mode III est un problème antiplan.

### b) Rupture ductile - Rupture fragile

La distinction entre ces deux types de rupture est liée à la présence ou non de déformation plastique. La rupture est fragile si elle a lieu sans autre déformation que des déformations élastiques. La rupture est ductile si des déformations plastiques ont lieu au sein du matériau.

D'un point de vue physique, les deux types de rupture peuvent se distinguer selon le mode de rupture à l'échelle atomique. Une rupture ductile a lieu par glissement activé par des mouvements de dislocations. Une rupture fragile se fait par séparation de liaisons atomiques (clivage).

Dans la pratique, cette distinction n'est pas aussi nette. Il est d'usage en mécanique de considérer que si la structure est globalement en déformation élastique, c'est-à-dire si la déformation plastique est localisée au niveau de la pointe de la fissure, la rupture est de type fragile.

L'observation in-situ de la fissuration brutale des dépôts, l'examen des fissures ainsi que le fait que la fissuration ait lieu en début de céramisation nous amènent à nous placer dans le cadre de la rupture fragile.

### c) Mécanique linéaire de la rupture

La mécanique linéaire de la rupture permet de caractériser la fissuration des matériaux qui ont un comportement élastique linéaire. Elle suppose que le matériau est un milieu continu, homogène et isotrope (malgré la présence de fissures).

Nous n'aborderons dans cette partie que les approches de Griffith (énergétique) et d'Irwin (contraintes) que nous utiliserons dans le chapitre IV. Il existe une autre approche, proposée par G.I. Barenblatt (1962) qui repose sur l'existence, en front de

fissure, de forces de cohésion (forces intermoléculaires ou interatomiques) s'exerçant entre les éléments de matière de part et d'autre du plan de séparation.

*α) Approche énergétique : critère de Griffith (1921)*

Dans cette approche, on considère que la séparation s'effectue sans dissipation d'énergie. Cela revient à dire que toute l'énergie libérée par la propagation de la fissure sert à créer des nouvelles surfaces.

La mise en équation repose sur un bilan énergétique lié à la croissance de la fissure. Considérons un solide élastique contenant une fissure de surface  $A$ , sollicité normalement au plan de la fissure. A l'équilibre, l'énergie libre du système est minimale et l'on peut écrire, à charge  $P$  constante :

$$dW_T = dW_E + dW_P + dW_S = 0 \quad [1]$$

$W_E, W_P, W_T$  sont les énergies élastique, potentielle et totale du système.  
 $W_S = -Aw$  est l'énergie de surface ( $w$  est l'énergie d'adhésion de Dupré).

Le taux de restitution de l'énergie  $G$  est donné par :

$$G = \left( \frac{\partial W_E}{\partial A} \right)_P + \left( \frac{\partial W_P}{\partial A} \right)_P \quad [2]$$

A l'équilibre, on a  $G = w$ . En revanche, si  $G > w$ , la fissure progresse.

La valeur pour laquelle  $G = w$  est notée  $G_C$ . C'est le taux de restitution d'énergie critique (appelé encore énergie de rupture).

L'analyse de Griffith concerne la rupture fragile : le critère de rupture rapide est  $G > G_C = w$ . Mais la notion de taux de restitution de l'énergie peut être étendue aux matériaux ductiles.  $G$  inclut alors un terme d'énergie due à la déformation plastique en fond de fissure (le système est toujours globalement élastique). Outre l'énergie nécessaire à la création des surfaces,  $G_C$  contient dans ce cas des termes d'énergie dissipée, plastiquement par exemple, par la propagation de la fissure.

*β) Approche en contraintes : formules d'Irwin (1960)*

Cette approche repose sur la détermination du champ de contrainte autour d'une fissure de longueur  $a$ . G.R. Irwin considère un élément de volume en front de fissure, petit par rapport au solide, pour lequel il détermine les valeurs des contraintes et des déplacements par un calcul élastique. Il montre que les contraintes sont

proportionnelles à la contrainte appliquée  $\sigma$  et qu'elles varient avec la racine carrée de la taille de la fissure. Il extrait de ce calcul un facteur de proportionnalité,  $K$ , appelé facteur d'intensité de contrainte qui vaut  $K = \sigma\sqrt{\pi a}$ .  $K$  dépend de la contrainte appliquée, de la géométrie du solide sollicité et de la géométrie de la fissure.

A partir du calcul de l'énergie qui serait nécessaire pour refermer une fissure d'une largeur unité sur une longueur  $da$  (par un processus réversible), G.R. Irwin établit les relations suivantes entre le taux de restitution de l'énergie  $G$  et le facteur d'intensité de contrainte  $K$ . En mode I on a :

$$G_I = K_I^2 \frac{(1-\nu^2)}{E} \text{ en déformation plane} \quad [3]$$

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \text{ en contrainte plane} \quad [4]$$

Le critère de propagation brutale de la fissure est  $K = K_C$ . Pour une rupture en mode I,  $K$  est noté  $K_I$ .  $K_C$ , noté  $K_{IC}$ , est appelé ténacité.

En mode I, on a les relations suivantes :

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{E}{(1-\nu^2)} G_{IC}} \text{ en déformation plane} \quad [5]$$

$$K_{IC} = \sqrt{E G_{IC}} \text{ en contrainte plane} \quad [6]$$

## **B . Origine des contraintes internes dans les films minces**

Les critères de rupture fragile que nous venons de présenter peuvent être appliqués à la rupture de films minces sous sollicitation extérieure (traction par exemple) mais aussi à la rupture de couches soumises à des contraintes internes.

Les dépôts que nous étudions se placent dans ce dernier cas. Avant d'étudier la rupture des couches minces, nous allons présenter à travers quelques exemples des causes pouvant générer des contraintes internes dans des films minces. Nous considérons toujours que la déformation des solides est globalement élastique.

D'une manière générale, les processus qui tendent à faire varier les dimensions relatives d'un film mince par rapport au substrat génèrent des contraintes dans le

film. En effet, s'il reste adhérent, il doit accommoder en se déformant pour rester en correspondance avec le substrat. W.D. Nix (1989) explique ce phénomène par une succession d'événements fictifs qui permettent le passage d'un film adhérent sans contrainte à un film adhérent sous contrainte. Ces étapes sont représentées figure III.9.

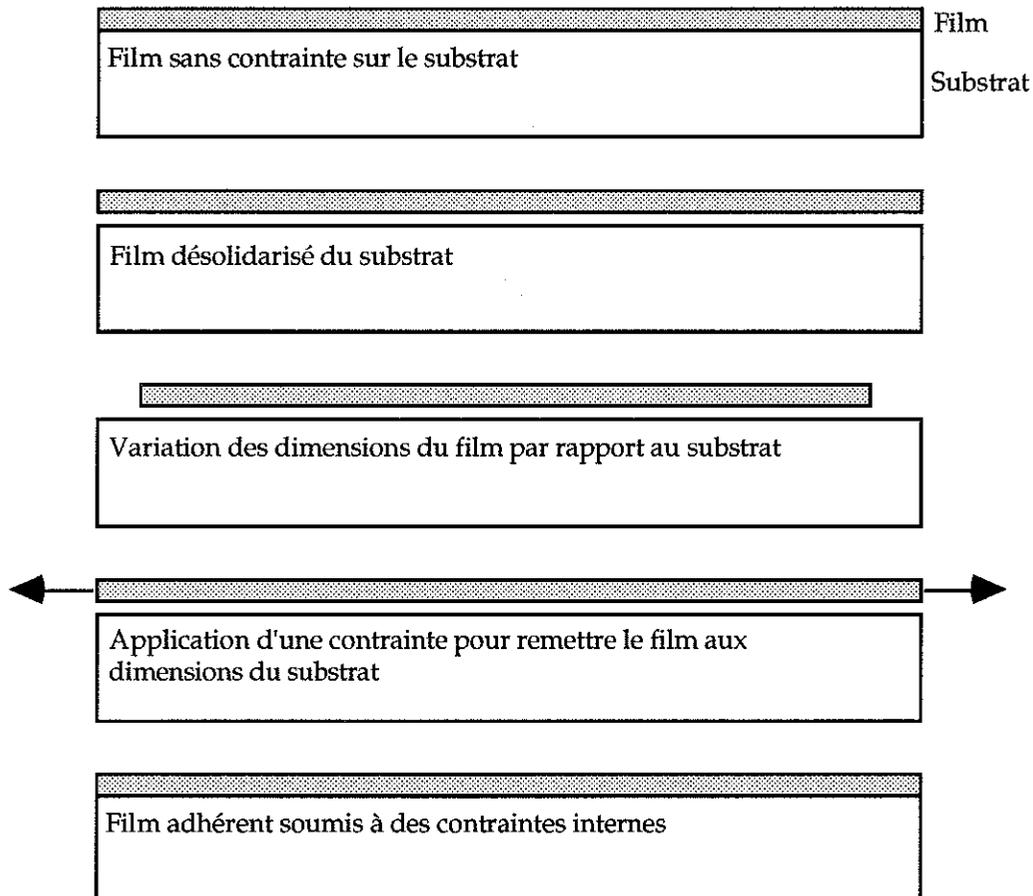


Figure III.9 : Succession d'événements fictifs qui conduisent à l'apparition de contraintes internes dans un film mince par variation des dimensions relatives du film par rapport au substrat (d'après W.D. Nix, 1989).

Dans cette configuration, le film est soumis à un état de contrainte biaxial. Les contraintes internes peuvent être des contraintes de traction (diminution des dimensions relatives du film) ou de compression (augmentation des dimensions du film). Dans certains cas, l'ensemble film/substrat se courbe pour permettre la relaxation de ces contraintes (W.D. Nix, 1989).

Si le substrat est rigide et tant que l'on se place loin des bords, la contrainte normale au plan du dépôt est nulle, seules les contraintes dans le plan du dépôt sont non nulles (W.R. Hoffman, 1976).

Plusieurs sources de déformation peuvent engendrer de tels états de contraintes.

#### a) Contraintes d'origine thermique

Une différence entre les coefficients de dilatation linéaires  $\alpha_f$  et  $\alpha_s$  du film et du substrat conduit, lors d'une variation de température de  $T_0$  à  $T$ , à une déformation  $\varepsilon$  qui s'exprime par :

$$\varepsilon = -(\alpha_f - \alpha_s)(T - T_0) = -\Delta\alpha\Delta T \quad [7]$$

Il est admis que cette déformation est isotrope (R.W. Hoffman, 1976).

Dans la majorité des cas, c'est au refroidissement que les contraintes issues des déformations d'origine thermique apparaissent. En effet, qu'il s'agisse de la réalisation de revêtements métalliques sur un substrat céramique (C.H. Hsueh, 1985), de dépôts céramiques sur un substrat céramique (C.H. Hsueh, 1991) ou de revêtements céramiques sur un substrat métallique (J. Lenz, 1983), les procédés de dépôts sont souvent des procédés haute température et c'est au refroidissement qu'apparaissent ces contraintes. Ce type de contraintes se retrouve aussi lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique. Par exemple, les déformations dues à la dilatation différentielle lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur de l'acier sont de l'ordre de 0,1% à 0,5% (J. Stringer, 1988).

La dilatation différentielle est rarement le seul processus à l'origine des contraintes internes dans un film mince. R.W. Hoffman (1976) propose de décrire les contraintes internes dans une couche mince comme la somme de deux termes, un terme dû à la dilatation différentielle et l'autre représentant les contraintes intrinsèques. Ce dernier terme inclut les contributions de tous les autres processus susceptibles d'engendrer des contraintes internes. L'importance relative des deux termes dépend de la situation considérée.

Dans le cas de nos dépôts obtenus en chauffant à 1000°C une couche de polymère sur un substrat de tungstène, la dilatation différentielle n'est pas le phénomène prépondérant à l'origine des déformations qui entraînent la fissuration des dépôts. En effet, lors de la première partie du traitement thermique (jusqu'à 500°C environ), la couche est à l'état polymère. Son coefficient de dilatation thermique est alors plus grand que celui du substrat. L'accroissement de température tend donc à provoquer une augmentation de ses dimensions. La couche serait alors globalement en compression, ce qui est défavorable à la propagation des fissures. D'autre part, lorsque le film passe à l'état céramique, les déformations dues à la dilatation

différentielle restent faibles par rapport aux déformations observées. En effet, si on évalue le coefficient de dilatation du dépôt céramique au dixième de celui du substrat ( $\alpha_s \approx 5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), la déformation totale à  $1000^{\circ}\text{C}$  est alors de l'ordre de 0,5% ce qui est très nettement inférieur aux déformations observées expérimentalement (voir chapitre IV).

#### b) Contraintes de solidification

La solidification des dépôts est souvent le couplage d'un processus d'origine chimique (réticulation d'un polymère par exemple) et d'un processus d'origine physique (évaporation de solvant).

Différentes étapes caractérisent la solidification d'un dépôt réalisé à partir d'un matériau en solution dans un solvant. Nous allons les étudier à travers quelques exemples de dépôts ainsi réalisés.

D.Y. Perera (1984) a étudié le développement des contraintes internes dans des films de latex de différentes épaisseurs. Il montre que le processus d'évaporation du solvant s'effectue en deux étapes reliées par une étape de transition. Lors de la première phase (phase I, figure III.10), les particules de latex ont une grande mobilité et l'évaporation est contrôlée par la diffusion des produits volatils à travers la surface libre de la couche. Les paramètres de l'atmosphère environnante tels le taux d'humidité relative, la température ou l'aération interviennent. Dans la deuxième phase (II), la plupart des particules de latex ont coalescé et c'est principalement la diffusion des molécules de solvant à travers le film qui contrôle l'évaporation. Une phase de transition (Tr) fait le lien entre les deux phases précédentes (phase de progression de la coalescence du film). Parallèlement, il met en évidence deux étapes dans le développement des contraintes internes  $S$  dans le film. Il montre tout d'abord que ces contraintes ne commencent à apparaître que lorsque le processus de coalescence débute. Dans un premier temps (étape 1 figure III.10), elles augmentent dans le dépôt. Cette phase se poursuit pendant toute la durée de la coalescence du dépôt (phase de transition dans le processus d'évaporation). Si ces contraintes atteignent la contrainte limite de cohésion du film, celui-ci se fissure. Lors de la deuxième étape (2), les variations de la contrainte dans le film (accroissement ou diminution) dépendent principalement des propriétés du dépôt et non plus seulement du processus d'évaporation (la contrainte continuerait à croître). Il donne une représentation schématique de ces différentes étapes à partir du suivi de la masse de solvant résiduel rapportée à la masse du film  $W_s/W_f$  et de la détermination de la contrainte interne  $S$  (par mesure de la courbure). La variation de ces quantités est tracée en fonction du rapport  $t/c$  ou  $t/c^2$  ( $t$  est le temps et  $c$ ,

l'épaisseur du film) suivant le processus dominant, phase I ou II de l'évaporation (voir figure III.10).

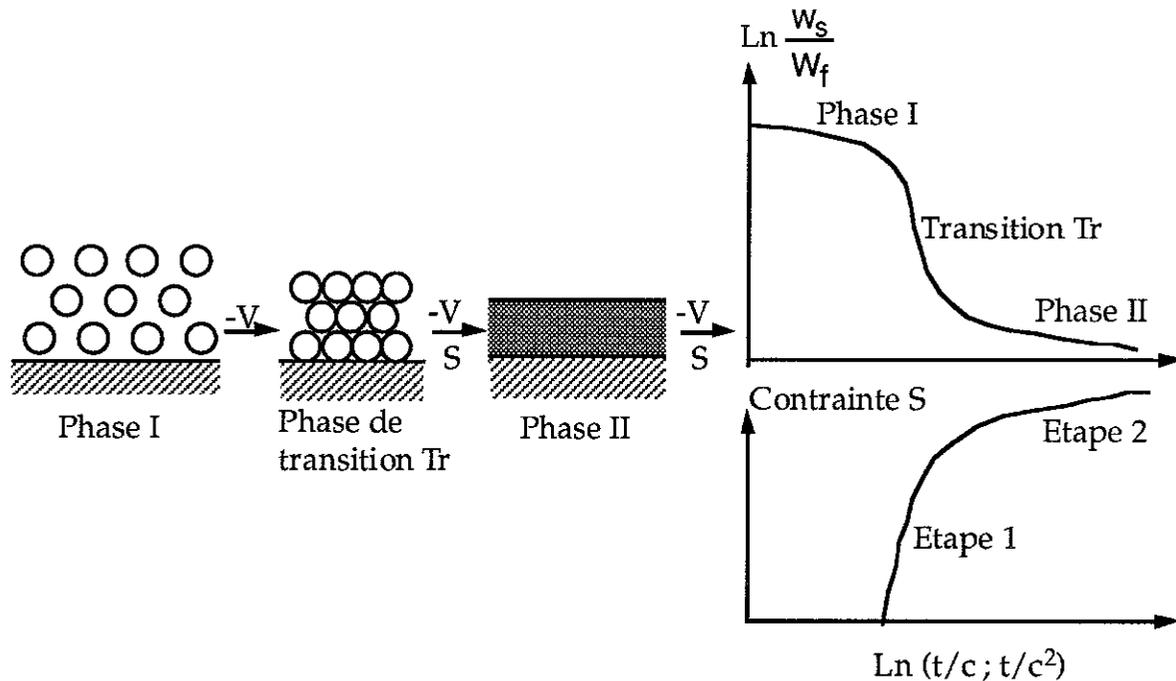


Figure III.10 : Représentation schématique de la cinétique d'évaporation du solvant (-V) et du développement des contraintes internes (S) lors de la formation d'un film de latex par coalescence (d'après D.Y. Perera, 1984)

C.L. Bauer (1987, 1988) précise que pour des films polyimides élaborés par solidification puis transformation chimique de films d'acide polyamic, la contrainte normale ainsi que la contrainte de cisaillement à l'interface sont nulles dans le dépôt à l'exception des bords et qu'elles décroissent lorsque l'on s'éloigne des bords pour s'annuler à une distance de l'ordre de deux fois l'épaisseur du dépôt. Il montre d'autre part que la quantité de solvant résiduel dans le film, une fois l'équilibre atteint, dépend de la contrainte interne. Des cycles thermiques supplémentaires permettent néanmoins l'évaporation d'une plus grande quantité de solvant.

S.G. Croll (1980, 1981) s'est intéressé à la solidification de couches de résines époxy. Il se place dans le cas où l'évaporation du solvant est lente et où la solidification est due à la formation d'un réseau par réticulation chimique. C'est ce réseau qui réduit la mobilité moléculaire. En considérant que la déformation interne est liée au volume  $\Delta V$  de solvant évaporé au moment de la solidification, et que la

déformation volumique  $\Delta V/V$  est équivalente à une déformation linéaire isotrope  $\varepsilon$  telle que  $\Delta V/V = 3\varepsilon$ , il obtient la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Phi'_s - \Phi'_r}{3(1 - \Phi'_r)} \quad [8]$$

avec  $\Phi'_s$  la fraction volumique de solvant présent lors de la solidification

$\Phi'_r$  la fraction volumique de solvant résiduel dans le film sec, s'il était libre, ces quantités étant calculées en considérant que l'épaisseur du film ne varie pas.

Après calcul et en faisant quelques hypothèses, il montre que la déformation  $\varepsilon$  peut s'exprimer de la manière suivante en fonction de paramètres mesurables expérimentalement :

$$\varepsilon = \frac{1}{3(1 - \Phi'_r)} \left[ \frac{\Phi_i(1 - \Phi_i)}{1 - \Phi_r} - \Phi_r \right] \exp\left(\frac{-\alpha T_x}{t_c}\right) \quad [9]$$

$\Phi_r$  est la fraction volumique de solvant résiduel dans le film sec,

$\Phi_i$  est la fraction volumique de solvant dans la solution initiale,

$\alpha$  est le taux d'évaporation (volume évaporé par unité d'aire, par unité de temps),

$T_x$  est le temps auquel le dépôt se solidifie par réticulation,

$t_c$  est l'épaisseur du dépôt.

L'étude expérimentale de la solidification de résines époxy lui permet de valider cette formule ainsi que le fait que ces déformations sont plus importantes quand l'épaisseur du dépôt est grande. Ce travail se poursuit par l'étude du décollement spontané des films époxy soumis à ces déformations internes. Nous en reparlerons dans le paragraphe qui concerne l'adhésion des films minces.

Ces différents exemples montrent que les processus de séchage et de solidification des films minces de polymères sont source de déformations internes dans la couche. Lorsque celle-ci devient solide, ces déformations génèrent des contraintes internes qui peuvent entraîner la fissuration des dépôts si elles atteignent la contrainte limite de cohésion de la couche lorsque le substrat est rigide. Ce sont ces phénomènes qui sont à l'origine des fissures spontanées présentes initialement sur nos dépôts de précurseur céramique.

### c) Autres sources de contraintes internes

D'autres phénomènes peuvent introduire des contraintes internes dans les films minces. Bien que certains concernent des films minces qui ont une grande importance technologique, nous ne ferons ici que les citer car ils se placent hors du contexte de notre étude.

Dans le domaine de l'électronique des semi-conducteurs par exemple, la croissance de films épitaxiaux sur un substrat cristallin exempt de dislocations peut générer des contraintes internes au sein du film pour permettre la concordance des réseaux cristallographiques du film et du substrat. Au delà d'une épaisseur critique de film, ces contraintes se relaxent par la création de dislocations dont les mouvements entraînent une déformation plastique du film (W.D. Nix, 1989).

Les processus de recristallisation, les transformations de phase, la croissance d'une couche d'oxyde peuvent aussi engendrer des contraintes dans les films.

## **C. Fissuration cohésive de films minces fragiles**

### a) Propagation d'une fissure

D'une façon générale, l'apparition d'une fissure résulte de l'application d'une contrainte suffisante à un défaut de taille donnée. Nous ne nous intéressons pas dans cette partie à l'initiation des fissures mais à leur propagation dans un film mince suivant une direction parallèle à la surface du film.

Considérons dans un film mince élastique une fissure de longueur  $a$  grande devant l'épaisseur  $h$  du film (figure III.11). Le facteur d'intensité de contrainte en front de fissure en mode I,  $K_I$ , est indépendant de la longueur de la fissure et s'exprime par (G. Gille 1984, M.S. Hu 1988) :

$$K_I = \Omega_C(\Sigma) \sigma \sqrt{h} \quad [10]$$

où  $\sigma$  est la contrainte à laquelle le film est soumis,  $\Sigma$  le rapport des modules élastiques du film et du substrat ( $E_f/E_s$ ) et  $\Omega_C(\Sigma)$  un facteur adimensionnel compris entre 1 et 5.

Dans le cas où le substrat est ductile, le facteur  $\Omega_C$  dépend aussi du rapport  $\sigma/Y$  où  $Y$  est la contrainte d'écoulement du substrat. M.S. Hu montre que plus la contrainte d'écoulement du substrat est faible, plus la propagation de la fissure sera aisée ( $\Omega_C$  élevé).

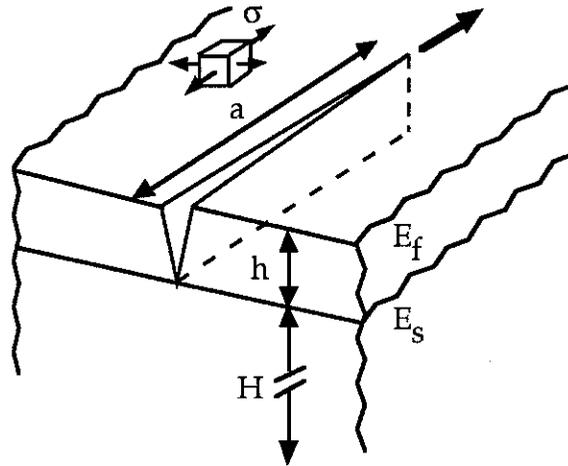


Figure III.11 : Représentation schématique d'une fissure dans un film mince élastique (d'après M.S. Hu).

De l'expression [10], il résulte d'autre part l'existence d'une épaisseur critique de film,  $h_c$ , en dessous de laquelle il ne se fissure pas ou, pour un film d'épaisseur variable, pour laquelle la propagation des fissures s'arrête. Cette épaisseur critique est donnée par :

$$h_c = \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma} \right)^2 \frac{1}{\Omega_c(\Sigma, \sigma/Y)^2} \quad [11]$$

Le critère de propagation d'une fissure dans le film mince est  $K_I \geq K_{Ic}$  ou dans le cas d'un film d'épaisseur variable,  $h \geq h_c$ .

J.M. Georges (1990) a appliqué ces calculs à l'étude de la fissuration de films minces de lubrifiants de moteur additionnés de détergents surbasés. Pour cette application, il est souhaitable que les films se fissurent facilement et soient peu adhérents pour maintenir les moteurs propres. Il montre que lorsque ces films sont chauffés, une étape de gélification débute au bout d'un temps  $t_G$  avant la solidification complète (temps  $t_S$ ). Cette étape de gélification entraîne une diminution de l'épaisseur due au départ d'éléments volatils. Il en résulte, du fait de la cohésion du film, une déformation dans le plan de la couche d'où l'apparition d'une contrainte interne  $\sigma$ . Il évalue cette contrainte à partir de la quantité de matière évaporée. D'autre part, l'observation de dépôts chauffés lui permet de déterminer une épaisseur critique du dépôt  $h_c$  ( $h_c = 0,3\mu\text{m}$ ) pour laquelle la propagation des fissures s'arrête. La connaissance de  $\sigma$  et de  $h_c$  lui permet de déterminer à partir des relations [6] ( $K_I = \sqrt{EG}$ ) et [11] le taux de restitution d'énergie critique du matériau considéré.

### b) Relaxation des contraintes

La formation de fissures dans un dépôt entraîne une redistribution des contraintes dans celui-ci. Les contraintes de traction ou de compression,  $\sigma$ , contenues dans le plan du dépôt se relaxent de part et d'autre des fissures jusqu'à une certaine distance (quelques épaisseurs de dépôts). Au delà, les contraintes ne sont pas affectées par la fissure s'il n'y a pas d'autre fissure proche. Ce point est vérifié dans la modélisation que nous avons mise en place (paragraphe III.4).

A. Mezin (1989, 1990) étudie la relaxation des contraintes dans un système dépôt/substrat soumis à une traction simple (solicitation extérieure). Pour cela, il utilise une méthode statistique. L'analyse de la distribution des distances interfissures lui permet de déterminer l'évolution de la probabilité de rupture du dépôt en fonction de la sollicitation. L'étude du taux de fissuration lui donne accès à une mesure de la taille de la zone relaxée autour des fissures. Il montre aussi que la redistribution des contraintes est déterminée par la géométrie et les caractéristiques mécaniques relatives du dépôt, de la région interfaciale et du substrat. Cette méthode est applicable aux revêtements plus fragiles que le substrat. De plus les fissures doivent être géométriquement bien définies, parallèles entre elles et longues, pour pouvoir ramener l'étude à un problème monodimensionnel pour lequel les paramètres définis par A. Mezin aient un sens. La condition de parallélisme entre les fissures, nécessaire pour pouvoir appliquer ce modèle, est correctement remplie dans le cas d'un dépôt soumis à une traction simple mais pas si le dépôt est soumis à des contraintes internes du type de celles qui nous intéressent, c'est-à-dire qui donnent lieu à des problèmes bidimensionnels (dilatation thermique, solidification...).

### D. Adhérence des films minces

Nous nous intéressons dans ce paragraphe au cas où la fissure qui provoque le décollement du film mince se propage à l'interface film/substrat par opposition au cas où la délamination résulte de la propagation d'une fissure dans le substrat lui-même, parallèlement à l'interface. Cette dernière situation se rencontre lorsque le substrat a un comportement fragile, substrat en silice par exemple (M.D. Drory, 1988).

Le problème du décollement d'un film mince soumis à une contrainte parallèle à l'interface film/substrat peut être envisagé comme un problème de pelage avec un angle de pelage  $\theta$  qui tend vers zéro (figure III.12).

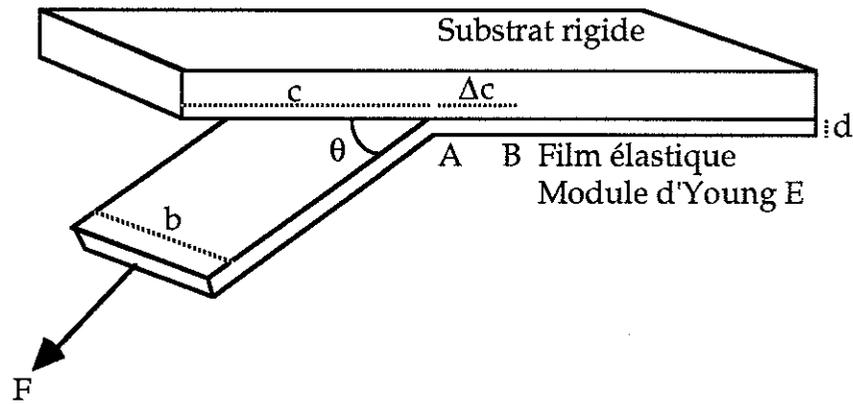


Figure III.12 : Pelage d'un film élastique sur un substrat rigide (d'après K. Kendall, 1975a).

Le problème du pelage d'un film élastique sur un substrat rigide a été largement étudié par K. Kendall (1975a). Il décrit la propagation du décollement à partir d'un bilan énergétique. L'écriture de la conservation de l'énergie aboutit à l'équation suivante :

$$\left(\frac{F}{b}\right)^2 \frac{1}{2dE} + \left(\frac{F}{b}\right)(1 - \cos\theta) - R = 0 \quad [12]$$

où  $R$  est l'énergie d'adhésion (énergie nécessaire pour rompre l'interface sur une surface unité).  $F$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $\theta$  et  $E$  sont définis sur la figure III.12.

Cette équation comprend trois termes, un terme d'énergie élastique, un terme d'énergie potentielle et un terme d'énergie de surface. Dans la majorité des situations, le terme élastique  $\left(\frac{F}{b}\right)^2 \frac{1}{2dE}$  est négligeable car  $F/bd \ll E$ . Il ne l'est pas dans deux cas : dans le cas du pelage des élastomères où la contrainte  $F/bd$  peut typiquement atteindre  $10 E$  avant que ne survienne la rupture, et dans le cas où c'est le second terme de l'équation [12] que l'on peut négliger c'est-à-dire quand  $\theta$  tend vers zéro ce qui est notre cas.

Dans le cas où le film est tendu par une force de précontrainte  $F_p = \epsilon bEd$  (en reprenant les notations de la figure III.12, D. Maugis (1977) réécrit l'équation [12] :

$$\left(\frac{F - F_p}{b}\right)^2 \frac{1}{2dE} + \left(\frac{F}{b}\right)(1 - \cos\theta) - R = 0 \quad [13]$$

Cette précontrainte peut être bénéfique et améliorer l'adhérence s'il s'agit d'une précontrainte de traction et si elle reste inférieure à une valeur critique qui est

fonction de  $\theta$ . Mais dans le cas,  $\theta = 0$  (cas qui nous intéresse), une précontrainte du film est toujours défavorable et réduit l'adhérence. L'équation [13] devient :

$$\left(\frac{F - F_p}{b}\right)^2 \frac{1}{2dE} - R = 0 \quad [14]$$

S.G. Croll (1980, 1981) a appliqué les équations du pelage à l'étude du décollement spontané de films minces de résine époxy soumis à une déformation interne  $\varepsilon$  (voir page 62). L'existence de la déformation interne introduit un terme supplémentaire d'énergie stockée dans le film noté  $U_R$  dans l'équation générale [12]. Il considère le cas  $\theta = 90^\circ$  et vérifie que le terme dû à la déformation élastique du film sous l'action de  $F$  est négligeable. En gardant les mêmes notations, l'équation [12] devient alors :

$$\frac{F}{b} + dU_R - R = 0 \quad [15]$$

Dans le cas particulier où l'épaisseur  $d$  du film est telle que  $dU_R = R$ , alors le terme  $F/b$  s'annule et le film est soumis à un pelage spontané. L'énergie stockée dans le film,  $U_R$ , se calcule dans le cas d'un matériau élastique par  $U_R = 1/2 E\varepsilon$ . La mesure de l'épaisseur pour laquelle se produit un décollement spontané du film permet donc d'évaluer l'énergie d'adhésion,  $R$ , du film. Ces calculs montrent l'existence d'une épaisseur critique de film en ce qui concerne le problème de l'adhérence. Ce point a été vérifié expérimentalement par S.G. Croll.

L'application de ce calcul à nos dépôts en utilisant les valeurs numériques déterminées dans le chapitre IV "Caractérisation Mécanique", nous permet de tenter un calcul de l'énergie d'adhérence pour nos dépôts. Si l'on considère l'état du dépôt à  $600^\circ\text{C}$  juste après la fissuration et au début des décollements observés, le calcul nous donne une énergie d'adhésion de  $860 \text{ J/m}^2$ . Cette valeur est comprise entre l'énergie de cohésion des céramiques ( $10$  à  $100 \text{ J/m}^2$ ) et celle des polymères ( $100$  à  $10000 \text{ J/m}^2$ ).

Le même type d'approche permet une analyse globale de la fissuration cohésive et adhésive, K. Kendall (1975b) a étudié le comportement d'une fissure de type cohésive (fissure de Griffith) lorsqu'elle arrive au niveau d'une interface (au sein du même matériau) ainsi que la condition pour qu'il y ait alors déviation de cette fissure d'où une rupture de l'interface (figure III.13).

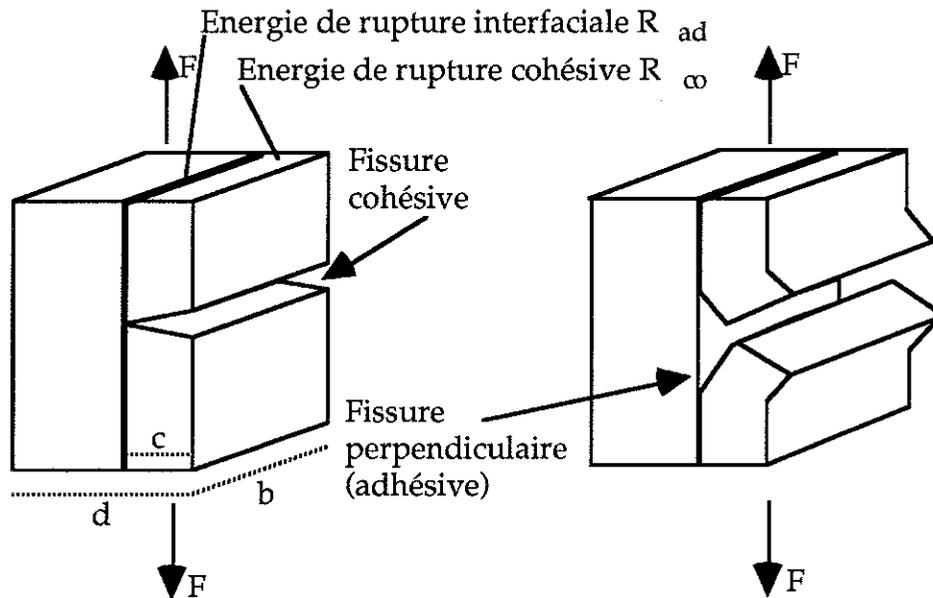


Figure III.13 : Déviation d'une fissure cohésive (fissure de Griffith) à l'interface (d'après K. Kendall, 1975b).

Les calculs qui permettent de déterminer la condition pour que l'on observe un décollement au niveau de l'interface plutôt que la poursuite de la fissuration cohésive reposent sur l'écriture du bilan énergétique. Selon la théorie de Griffith, une fissure cohésive progresse sous l'action d'une force  $F$  exercée perpendiculairement si l'énergie du système est égale à l'énergie nécessaire à la création des nouvelles surfaces, soit ici :

$$F = bd \left[ \frac{E R_{co}}{\pi (1 - \nu^2) c} \right]^{1/2} \quad [16]$$

$R_{co}$  est l'énergie de fissuration cohésive, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la fissuration d'une unité de surface de section du film.

La même approche énergétique permet d'écrire la condition de propagation de la fissure interfaciale :

$$F = b [d (d - c)]^{1/2} (2 E R_{ad}/c)^{1/2} \quad [17]$$

$R_{ad}$  est l'énergie de fissuration adhésive.

La condition d'initiation de cette fissure interfaciale est donnée par :

$$F = b [d (d - c)]^{1/2} (4 E R_{ad}/c)^{1/2} \quad [18]$$

La combinaison des équations [16] et [18] permet à Kendall d'écrire la condition pour qu'une fissure cohésive soit déviée à l'interface au lieu de continuer à se propager :

$$R_{ad} < \left( \frac{R_{co}}{4\pi(1-\nu^2)} \right) \left( \frac{d}{(d-c)} \right) \quad [19]$$

Dans notre cas, le substrat métallique est bien plus tenace que le dépôt. La fracture cohésive ne peut évidemment pas se propager au delà de l'interface. L'équation [19] nous apprend que, avec  $R_{ad} = R_{co}$  (matériau homogène), la fracture ne peut pas être déviée avant d'arriver à l'interface.

### **E. Description physique de la fissuration**

Les études que nous venons de présenter s'intéressent à la fissuration à l'échelle macroscopique. Des travaux plus récents décrivent la fissuration au niveau microscopique. Ils reposent sur des simulations de la fissuration qui sont soit expérimentales (comportement d'assemblages de microsphères) soit numériques (réseau nœuds reliés entre eux par des liaisons élastiques par exemple).

A.T. Skjeltorp et P. Meakin (1988, 1990) ont réalisé une simulation expérimentale bidimensionnelle de la fissuration. Ils utilisent une monocouche de microsphères de polystyrène sulfonaté. Leur diamètre initial est de 3,4  $\mu\text{m}$  lorsqu'elles sont dispersées dans de l'eau. Elles sont confinées entre deux plaques de verre parallèles. Le film formé est de type polycristal avec environ  $10^5$  à  $10^6$  sphères par grain. Un processus de séchage lent entraîne une réduction du diamètre des sphères à 2,7  $\mu\text{m}$ . La déformation interne qui résulte de ce retrait provoque la fissuration de la monocouche. Il est observé que les fissures se propagent d'abord au niveau des joints de grain. La fissuration se poursuit ensuite à l'intérieur des grains. Dans un premier temps, lorsque la déformation interne est importante, des défauts localisés apparaissent dans la couche relativement lentement puis des fissures plus ou moins linéaires se propagent rapidement (figure III.14 a). Dans une deuxième étape, la déformation interne est plus faible, la propagation des fissures est plus lente et de plus en plus irrégulière au fur et à mesure de la relaxation (figure III.14 b).

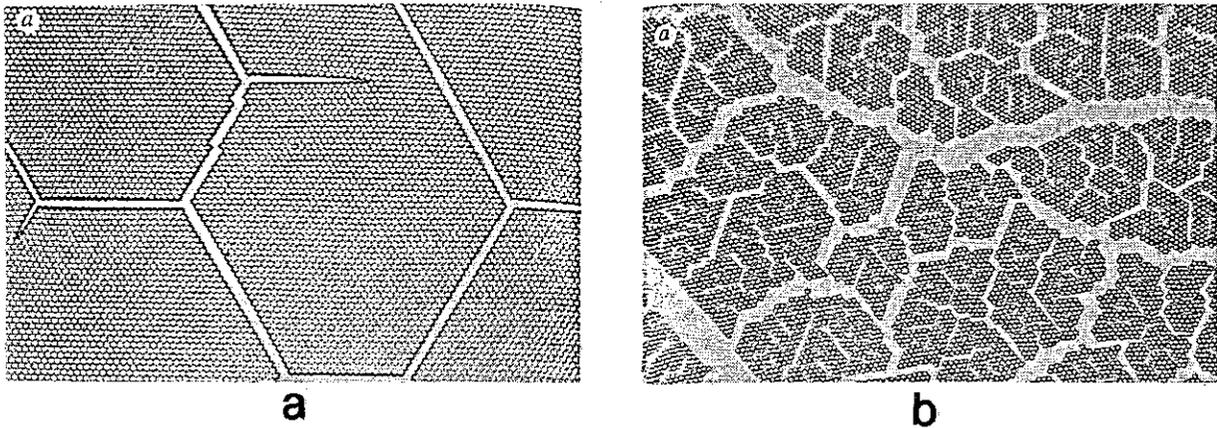


Figure III.14 : Fissures dans un grain au sein d'une monocouche de microsphères (diamètre  $2,7 \mu\text{m}$ ) de polystyrène sulfonaté (d'après A.T. Skejeltorp et P. Meakin, 1988).

(a) Fissures quasi-linéaire qui se forment dans un premier temps lorsque la déformation interne est grande.

(b) Fissures irrégulières qui apparaissent dans un deuxième temps lorsque la déformation est plus faible.

Cette simulation de la fissuration d'un réseau ordonné n'est pas directement applicable à notre situation. En effet, notre matériau est plutôt de type amorphe que cristallin.

Des simulations numériques qui conduisent au même type de réseaux de fissures ont été effectuées par P. Meakin (1987, 1989) et A.T. Skjeltorp (1988, 1990). Un film mince est représenté par un réseau dans lequel les nœuds sont connectés par des liaisons élastiques de raideur  $k_{ij}$  (type "ressort"). Chaque nœud est de plus relié au substrat par une liaison plus faible de raideur  $k_2$ , les premières fissures ne suffisent donc pas à relaxer toute la déformation. La distance des nœuds au substrat est constante au cours de la simulation, seuls des mouvements horizontaux sont possibles. Le schéma figure III.15 représente le réseau considéré.

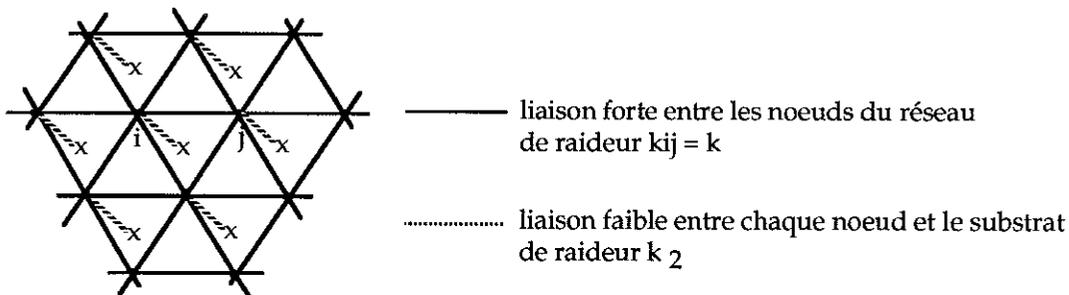


Figure III.15 : Représentation du réseau utilisé pour la simulation numérique (d'après P. Meakin, 1989).

Lorsqu'on impose une déformation, l'énergie élastique  $E$  du système est :

$$E = \frac{1}{2} \sum k_{ij} (l_{ij} - l_0)^2 \quad [20]$$

avec  $k_{ij}$  la constante de raideur entre deux nœuds,  $l_{ij}$  la distance entre deux nœuds et  $l_0$  la distance entre deux nœuds à l'équilibre.

La simulation consiste en une succession d'étapes. Au cours de chacune d'elle, une liaison entre deux nœuds est rompue selon une loi de probabilité de rupture donnée qui dépend de la déformation au niveau du nœud considéré (la probabilité augmente avec la déformation) et la contrainte dans la couche est recalculée en tenant compte des phénomènes de relaxation. Ces événements (rupture d'une liaison, relaxation) se répètent un certain nombre de fois et l'on suit l'évolution des ruptures dans la couche. La figure III.16 montre le résultat de simulations réalisées en faisant varier la constante élastique du réseau  $k$  (on prend  $k_{ij} = k$  si deux nœuds sont liés) et en gardant constant le rapport  $k/k_2$  où  $k_2$  est la constante élastique des liaisons nœud/substrat. La déformation imposée est un étirement de 10%.

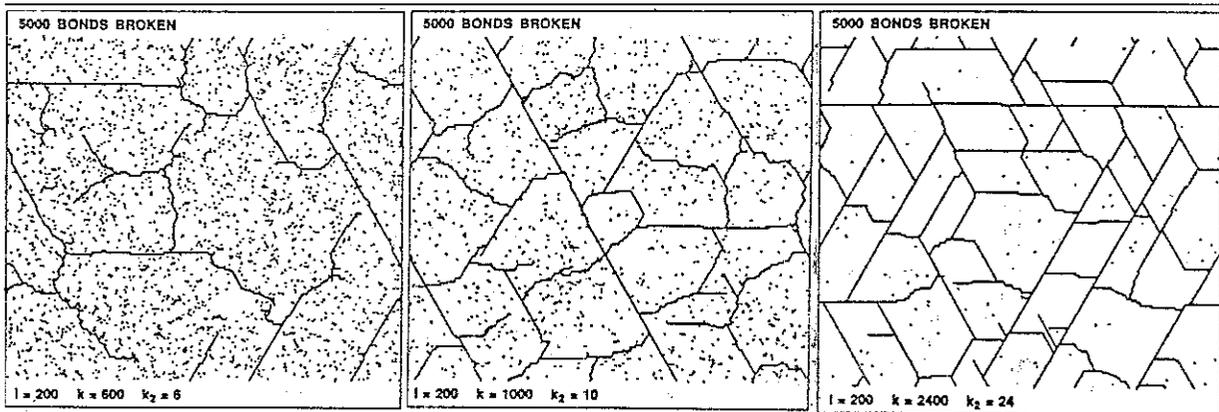


Figure III.15 : Simulation numérique de la fissuration d'une couche mince pour différentes valeurs de raideurs  $k$  en gardant constant rapport  $\frac{k}{k_2} = \frac{\text{raideur entre nœuds}}{\text{raideur nœud/substrat}}$  (d'après P. Meakin, 1989).

On retrouve au cours de l'évolution de cette simulation numérique, la même successions d'événements que lors de la simulation expérimentale précédente. Des défauts localisés apparaissent progressivement dans un premier temps. Au fur et à mesure de leur apparition, la concentration de contrainte s'accroît et lorsqu'une fissure se forme, elle se propage alors très rapidement. Il en résulte une diminution des contraintes dans la couche et un ralentissement de la fissuration, les fissures devenant de plus en plus irrégulières.

Bien que cette modélisation repose sur un réseau ordonné, elle est souvent utilisée pour décrire la fissuration des matériaux hétérogènes (S. Roux, 1990). Ces réseaux peuvent être utilisés pour décrire à l'échelle microscopique un polymère réticulé. La rupture des liaisons est alors analogue au processus de départ de matière lors de la transformation de notre matériau.

Ces simulations, expérimentale ou numérique, permettent de décrire la fissuration d'une couche mince reliée à un substrat en se plaçant à l'échelle microscopique. Nous constatons que la rupture résulte alors de la coalescence de micro-ruptures locales dans la couche (jonction entre plusieurs défauts locaux). Les approches macroscopiques de la mécanique de la rupture décrivent la propagation d'une fissure initiale (extension d'un défaut) et non sa germination.

## **F. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre qu'à l'échelle macroscopique, la mécanique linéaire de la rupture des milieux élastiques fragiles permet de décrire la propagation des fissures cohésives et adhésives. Dans notre cas, les contraintes internes de traction trouvent leur origine dans un phénomène de retrait lié à la transformation du matériau au cours de la montée en température. Elles ne sont pas dues de façon prépondérantes aux dilatations thermiques différentielles entre le substrat et le dépôt. Ces contraintes provoquent l'apparition de fissures cohésives au-dessus d'une épaisseur critique de dépôt. Cette épaisseur critique dépend de la ténacité du dépôt et des propriétés élastiques relatives de la couche et du substrat. La fissuration cohésive entraîne une relaxation locale des contraintes dans le plan du dépôt. La fissuration adhésive (décollement de la couche) peut être décrite par les équations du pelage. L'approche est de type énergétique. L'analyse permet d'estimer l'énergie d'adhésion couche/substrat.

A l'échelle microscopique, la fissuration cohésive peut être décrite à l'aide de simulations physiques de réseaux ordonnés et de modélisations numériques. Ces analyses permettent de retrouver de façon qualitative les phénomènes observés expérimentalement.

Pour compléter la description de la fissuration adhésive et cohésive de nos dépôts, nous proposons dans la suite de ce chapitre un modèle simple monodimensionnel. Il est construit dans le cadre de la théorie de la rupture élastique fragile. Le moteur de la fissuration est le phénomène de retrait.

### **III.4 MODELISATION MONODIMENSIONNELLE**

Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement à la fissuration du dépôt pendant le traitement thermique.

Les informations issues de la visualisation de la fissuration des couches de précurseur lors du traitement thermique ainsi que l'observation de fissures en microscopie à force atomique nous ont permis d'élaborer un modèle monodimensionnel simple qui simule la fissuration du dépôt (rupture en mode I) et le décollement (propagation d'une fissure interfaciale, rupture en mode II) d'un film mince déposé sur un substrat.

Le but de cette modélisation est de nous permettre d'explorer les différents comportements possibles pour les dépôts. Nous essaierons de savoir si les phénomènes observés ont tous une origine mécanique ou si certains peuvent être expliqués différemment (en particulier l'épaisseur critique de fissuration).

#### **A. Position du problème**

##### **a) Hypothèses**

La formulation d'un modèle monodimensionnel pour simuler le comportement en fissuration de nos dépôts suppose que la distribution des contraintes dans la couche est constante dans l'épaisseur de la couche. Cette hypothèse est applicable dans le cas de films minces homogènes, si l'on se place suffisamment loin des bords des fissures (L. Landau 1967, R. W. Hoffman 1974).

La seconde hypothèse que nous formulons concerne le "moteur" de la fissuration. Nous supposons que la fissuration est uniquement pilotée par un phénomène de retrait noté  $\alpha(t)$ .

Les autres notations que nous introduisons sont les suivantes :

- $F(x)$ , la force transmise par la couche au point d'abscisse  $x$ ,
- $F_0(x)$ , la limite à la rupture de la couche au point  $x$ ,
- $T(x)$ , la force de cisaillement par unité de longueur, exercée par la couche sur le substrat au point d'abscisse  $x$ ,
- $T_0(x)$ , la limite à la rupture de l'interface au point  $x$ ,
- $u(x)$ , le déplacement de la couche,

-  $\varepsilon = du/dx$ , la déformation de la couche.

### b) Equation d'équilibre

L'équation d'équilibre d'un élément du dépôt de longueur  $dx$  (schéma figure III.8) est la suivante :

$$\frac{dF}{dx} - T(x) = 0 \quad [21]$$

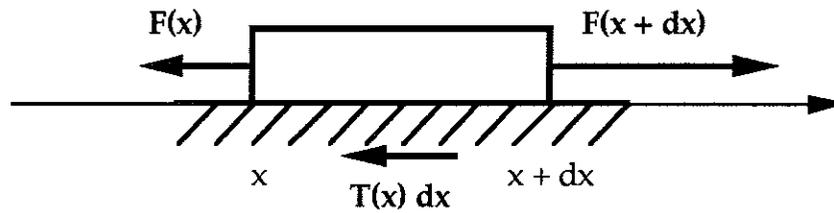


Figure III.8 : Représentation schématique des forces appliquées à un élément de dépôt de longueur  $dx$ .

### c) Lois de comportement

Le comportement de la couche est supposé élastique fragile : la contrainte varie de façon linéaire en fonction de la déformation et si elle atteint sa valeur critique, il se produit la rupture de la couche (fissuration). La loi linéaire correspondante s'écrit alors :

$$F(x) = k \left( \frac{du}{dx} + \alpha(t) \right) \quad [22]$$

avec  $k$  un module d'élasticité.

Pour l'interface, l'écriture d'une loi de comportement paramétrée permet d'envisager différents comportements possibles. Nous l'écrivons sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} T(x) &= h u(x) && \text{si } u \leq u_0 \\ T(x) &= h u_0 \left( \frac{u_0}{u} \right)^m && \text{si } u \geq u_0 \end{aligned} \quad [23]$$

avec  $h$  un module de cisaillement,  $u_0$  et  $m$  des constantes

Les différents comportements possibles pour l'interface suivant la valeur du paramètre  $m$  sont décrits figure III.9.

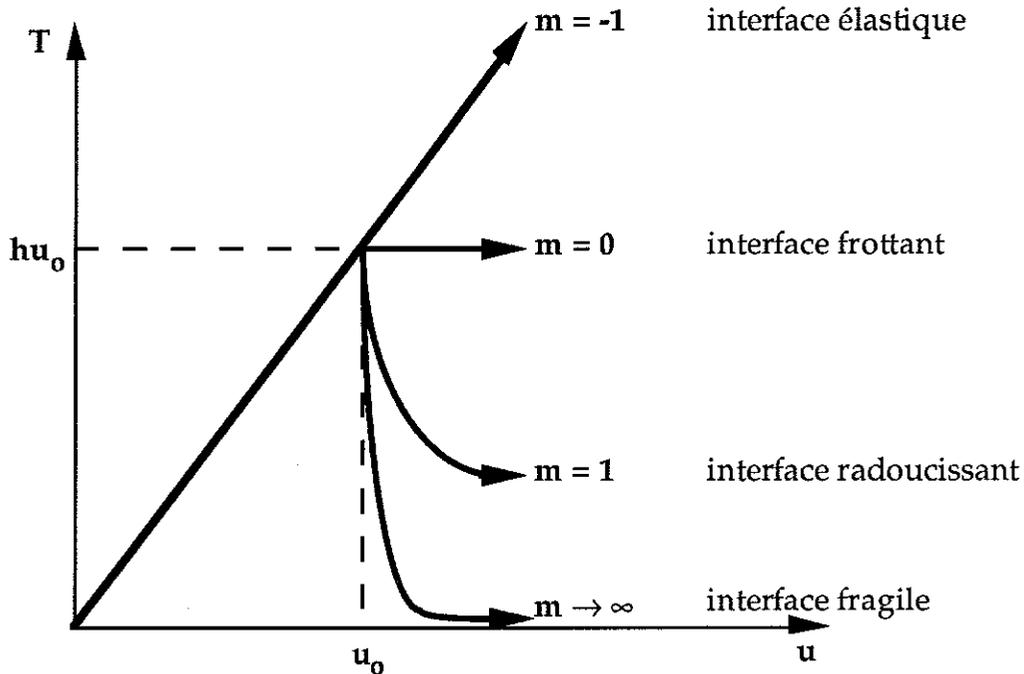


Figure III.9 : Représentation des différents comportements possibles de l'interface sur un diagramme force/déplacement.

A partir de l'équation d'équilibre [21] et des lois de comportement de la couche [22] et de l'interface [23], nous pouvons donc écrire l'équation différentielle qui régit notre problème :

$$k \frac{d^2u}{dx^2} - T(u) = 0 \quad [24]$$

#### d) Conditions aux limites

Deux situations sont à envisager :

- le problème de la rupture de la couche lorsqu'en un point, la force  $F(x)$  dans la couche atteint la limite à la rupture  $F_0(x)$  en ce point. En choisissant ce point comme origine des abscisses, les conditions aux limites sont alors :

$$\text{en } x = 0, \quad F(x) = 0 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{du}{dx} = -\alpha$$

$$\text{pour } x \rightarrow \infty, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad u \rightarrow 0$$

- le problème du platelet de longueur  $2l$ , centré en  $x = 0$ , compris entre deux fissures pour lequel les conditions aux limites sont :

$$\text{en } x = \pm l, \quad \varepsilon = -\alpha$$

$$\text{en } x = 0, \quad u = 0$$

### **B . Résolution du problème**

Nous nous positionnons pour résoudre ce problème dans le cas où l'interface présente un comportement linéaire fragile ( $m \rightarrow \infty$  dans l'écriture de la loi de comportement de l'interface [23]).

L'équation différentielle à résoudre devient alors :

$$\frac{d^2u}{dx^2} - a^2u = 0 \quad [25]$$

en posant  $a^2 = h/k$ .

Sa solution générale est de la forme :

$$u(x) = A e^{ax} + B e^{-ax}$$

En écrivant les conditions aux limites des deux situations précédentes (problème de la rupture et problème du platelet) la solution est alors :

$$\begin{aligned} - \text{ pour le problème de la rupture } (x \geq 0), \quad u(x) &= \frac{\alpha}{a} e^{-ax} \\ \text{d'où } \varepsilon(x) &= -\alpha e^{-ax}, \quad T(x) = \frac{h\alpha}{a} e^{-ax}, \quad F(x) = k\alpha (1 - e^{-ax}), \quad [26] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{ pour le problème du platelet,} \quad u(x) &= \frac{-\alpha}{a \operatorname{ch}(al)} \operatorname{sh}(ax) \\ \text{d'où } \varepsilon(x) &= -\alpha \frac{\operatorname{ch}(ax)}{\operatorname{ch}(al)}, \quad T(x) = \frac{-\alpha h}{a \operatorname{ch}(al)} \operatorname{sh}(ax), \quad F(x) = k\alpha \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(ax)}{\operatorname{ch}(al)}\right) \quad [27] \end{aligned}$$

Lorsque le retrait  $\alpha$  augmente progressivement, la première rupture se produit quand  $F = k\alpha$  atteint la valeur critique  $F_0$ , ce qui correspond à un retrait  $\alpha_0$  défini par  $\alpha_0 = F_0/k$ .

Le problème est alors celui de la rupture et il apparaît une contrainte de cisaillement  $T(0)$  qui vaut, d'après [10],  $T(0) = h\alpha_0/a$ .

Nous devons donc distinguer deux cas :

- si cette valeur est plus grande que  $T_0$ , la première rupture est immédiatement suivie de la décohesion qui peut se propager librement sans que rien ne puisse l'arrêter, ce qui conduit donc à une décohesion immédiate et complète,
- si cette valeur est plus petite que  $T_0$ , c'est-à-dire si :

$$\sqrt{\frac{h}{k}} \frac{F_0}{T_0} < 1 \quad [28]$$

la fissuration du dépôt se poursuit avec l'augmentation du retrait et il se crée un système de platelets avant que ne commence une éventuelle décohesion. Cette situation est cohérente avec les observations expérimentales effectuées et nous nous plaçons désormais dans ce cas.

### C. Structure du modèle

Pour construire le modèle, nous supposons que les constantes  $k$  et  $h$  sont connues et fixes tandis que les fonctions  $F_0(x)$  et  $T_0(x)$  sont définies de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne  $F_0$  et  $T_0$  en respectant un écart-type donné. Le choix d'une détermination aléatoire des fonctions  $F_0(x)$  et  $T_0(x)$  peut rendre compte d'hétérogénéités dans la couche (épaisseur, stade de transformation...).

Le phénomène est régi par l'augmentation du retrait  $\alpha$ . Initialement, la force transmise par la couche vaut  $F(x) = k\alpha$ . La première rupture se produit donc au point où  $F_0(x)$  est minimum.

$F(x)$  et  $T(x)$  sont alors calculés de part et d'autre de la rupture au moyen des équations [26]. Si l'on définit deux indices  $\phi(x)$  et  $\tau(x)$  par

$$\phi(x) = \frac{F(x)}{F_0(x)} \quad \text{et} \quad \tau(x) = \frac{T(x)}{T_0(x)}$$

et en posant  $\phi_m = \sup_x[\phi(x)]$ ,  $\tau_m = \sup_x[\tau(x)]$  et  $\theta = \max(\phi_m, \tau_m)$ , le prochain événement se produira au point  $x$  correspondant à  $\theta$  et sera :

- une rupture si  $\theta = \phi_m$ , ce qui entraîne la création de nouveaux platelets,

- une décohésion si  $\theta = \tau_m$ , ce qui se traduit par une diminution de la partie collée des platelets en propageant un front de décohésion  $x_c$  tant que  $\tau(x) \geq 1$  (figure III.10).

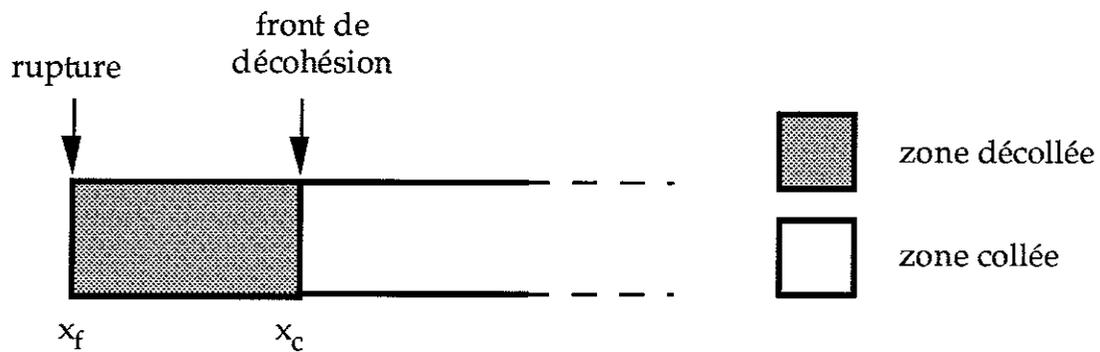
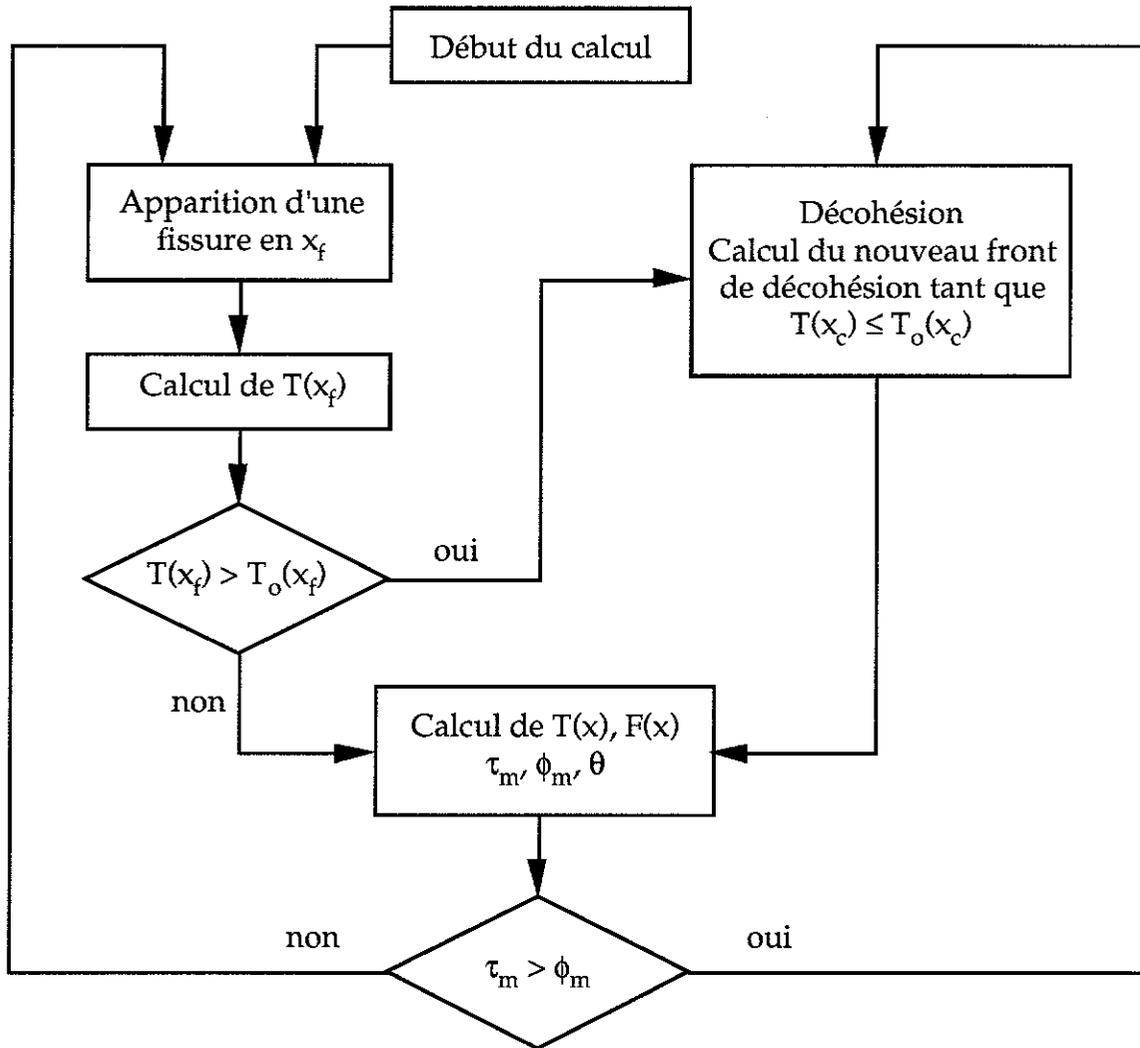


Figure III.10 : Représentation de la progression du front de décohésion pour un platelet.

Le front de décohésion est la rupture active dans la progression de la fissure interfaciale. La zone décollée de longueur  $|x_c - x_f|$  disparaît totalement du calcul.

L'algorithme du calcul décrivant l'évolution du système est décrit ci-après :



Il est, de cette manière, possible de calculer, pour une distribution  $F_o(x)$  et  $T_o(x)$  donnée, l'évolution du système fissure/décohésion.

La mise en oeuvre numérique permet de visualiser cette évolution sur micro-ordinateur.

La figure III.11 montre différentes étapes de la progression de la fissuration et du décollement d'une couche mince à partir de cette simulation. Les expériences numériques montrent la tendance suivante : si les valeurs des paramètres vérifient la condition [28], la couche va dans un premier temps se fissurer jusqu'à ce que les platelets atteignent une certaine longueur moyenne (qui dépend des valeurs des paramètres introduits) puis, dans un deuxième temps, la décohésion s'amorce.

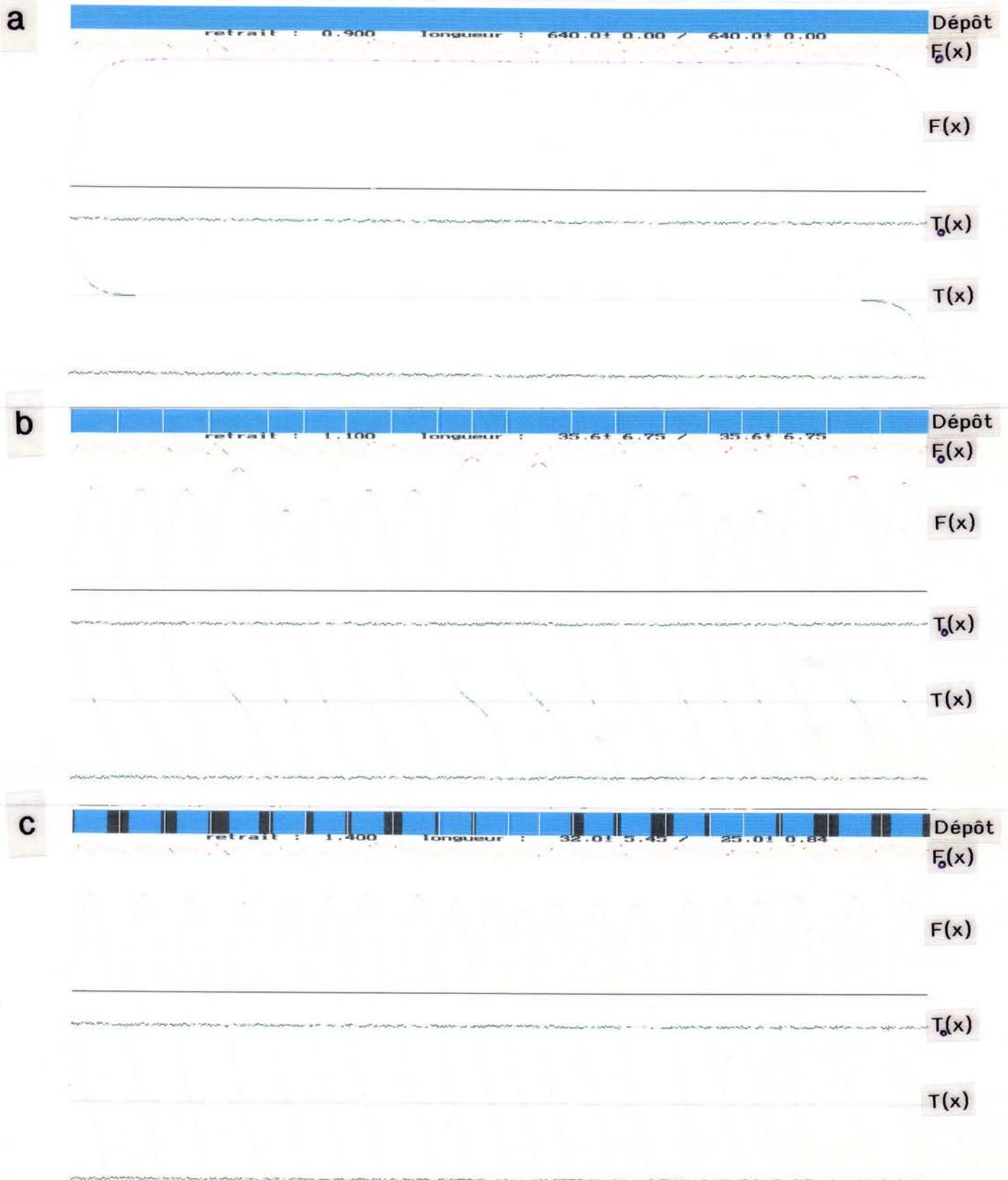


Figure III.11 : Simulation numérique de la fissuration et du décollement d'une couche mince fondée sur une modélisation monodimensionnelle du problème.

(a) Etat initial : le dépôt a une longueur finie, il est limité par une fissure à chaque extrémité,

(b) Etat fissuré,

(c) Etat fissuré et décollé (régions noires).

## **D. Conclusion**

Le modèle monodimensionnel proposé permet de réaliser une simulation des phénomènes de fissuration et de décollement d'une couche mince déposée sur un substrat.

Pour l'écrire, des hypothèses simplificatrices importantes ont été introduites, en particulier, le moteur du processus de fissuration est sans doute plus complexe qu'un simple retrait. En effet, les paramètres représentatifs des propriétés mécaniques de la couche (notamment  $k$  et  $h$ ) sont supposés constants alors qu'ils varient vraisemblablement au cours du chauffage (initialement polymère, le matériau se minéralise pour former une céramique). Dans une modélisation plus poussée, ce phénomène serait donc à prendre en compte en introduisant par exemple une loi d'évolution des paramètres  $k$  et  $h$ .

Néanmoins, cette simulation est cohérente avec la majorité des observations in-situ réalisées avec le dispositif de micro-pyrolyse pendant le traitement thermique. Nous retrouvons en effet la chronologie des étapes observées lors de la fissuration des dépôts : la fissuration cohésive intervient avant la fissuration adhésive. Toutefois, l'existence d'une épaisseur critique en deçà de laquelle le dépôt ne fissure pas ne peut pas s'expliquer à l'aide de la modélisation proposée. Dans le cas des problèmes de fissuration pour lesquelles la répartition des contraintes n'est pas constante dans l'épaisseur du dépôt, une modélisation bidimensionnelle peut rendre compte de son existence (A. Guinet, 1991). Pour nos dépôts, l'existence de cette épaisseur critique de fissuration peut s'expliquer par une autre démarche (voir chapitre IV).

### **III.5. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire de façon plus quantitative la fissuration cohésive et adhésive de nos dépôts.

Les observations en microscopie à force atomique nous ont montré que ceux-ci ont une faible rugosité (inférieure à 5 nm) sans porosité apparente. En revanche, le substrat de tungstène a une rugosité de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette différence entraîne des variations locales de l'épaisseur du dépôt de l'ordre de 5% à 10%.

Le retrait dû à la transformation du matériau au cours de la montée en température induit des contraintes de traction au sein du dépôt. Lorsque ces contraintes deviennent suffisamment importantes, des fissures cohésives se propagent si l'épaisseur de la couche est supérieure à une épaisseur critique. Ce résultat est décrit à la fois par nos observations expérimentales et par l'étude bibliographique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV lors de l'analyse finale des résultats. Ces fissures permettent une relaxation locale des contraintes de traction. L'observation du gonflement des bords des fissures illustre ce phénomène. La propagation des fissures cohésives peut aussi être abordée à l'échelle microscopique au moyen par exemple d'une simulation numérique à l'aide d'un réseau de ressorts.

La fissuration adhésive quant à elle peut être appréhendée à l'aide des équations du pelage. Cette approche énergétique permet de quantifier le décollement spontané des dépôts observé expérimentalement.

Cette description de la fissuration cohésive et adhésive de nos dépôts est complétée par la construction d'un modèle monodimensionnel simple. Il s'inscrit dans le cadre de la théorie de la rupture élastique fragile. La simulation issue de ce modèle est cohérente avec les observations in-situ du comportement de nos dépôts. Nous retrouvons la succession des événements expérimentaux, fissuration cohésive puis adhésive des dépôts.

## **CHAPITRE IV**

### **CARACTERISATION MECANIQUE**

## SOMMAIRE CHAPITRE IV

### CARACTERISATION MECANIQUE

IV.1. INTRODUCTION.....	83
IV.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE NANOINDENTATION .....	85
A . Description du dispositif de nanodureté utilisé .....	85
B . Mode de fonctionnement.....	88
IV.3. METHODE DE DEPOUILLEMENT DES ESSAIS.....	89
A . Calcul théorique de la dureté H et du module d'Young E.....	89
a) Détermination de H et E à partir des mesures statiques de la charge et de l'enfoncement.....	89
b) Calcul du module élastique E en mode vibrant, à partir de la mesure dynamique de la raideur .....	92
B . Défaut de pointe de l'indenteur.....	93
C . Evaluation de la profondeur réelle de l'empreinte.....	94
IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	98
A . Observation d'empreintes de nanodureté en microscopie à force atomique (AFM) .....	98
a) Contour des empreintes .....	99
b) Validation de la formule utilisée pour évaluer l'enfoncement de l'indenteur .....	99
c) Relaxation du matériau .....	102
B . Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de traitement thermique .....	102
C . Evolution de l'élastoplasticité en fonction de la température de traitement thermique .....	103
D . Evolution de la dureté en fonction de la température de chauffage du précurseur.....	106
E . Mesure du module élastique des dépôts.....	108
a) Détermination du module élastique des dépôts à partir des essais de nanodureté .....	108

b) Evolution du module en fonction de la température .....	113
IV.5. DISCUSSION - CONCLUSION .....	115
A . Synthèse des résultats des essais de caractérisations mécaniques.....	115
B . Analyse des résultats - Discussion .....	117

# CHAPITRE IV :

## CARACTERISATION MECANIQUE

### IV.1. INTRODUCTION

Les caractérisations chimiques des dépôts de carbonitride de silicium obtenus par pyrolyse d'un précurseur céramique (polysilazane), à des températures comprises entre 800°C et 1000°C, nous ont montré que l'environnement physicochimique influe fortement sur la composition chimique du matériau obtenu. Les observations optiques pendant tout le cycle thermique montrent une dépendance entre le comportement en fissuration (température et type de fissuration, taille des écailles) et cette même composition.

Après avoir fixé les conditions d'élaboration, notre objectif est maintenant de caractériser d'un point de vue mécanique les dépôts à l'état céramique mais aussi à des stades intermédiaires de leur transformation pour déterminer les paramètres principaux qui gouvernent leur rupture.

Au cours du traitement thermique de pyrolyse, le dépôt passe de l'état de polymère à l'état de céramique. Cette transformation du précurseur s'accompagne de façon évidente d'une modification de ses propriétés mécaniques.

Les faibles épaisseurs des dépôts (1 à 3  $\mu\text{m}$ ) nous ont conduits à choisir la nanoindentation (ou nanodureté instrumentée) comme moyen de caractérisation mécanique. En effet, une des difficultés majeures rencontrées lors des essais d'indentation à cette échelle est la détermination des dimensions des empreintes plastiques qui sont de l'ordre du micron. Il est nécessaire de les repérer sur l'échantillon et leur observation nécessite l'utilisation de techniques telles la microscopie électronique à balayage voire la microscopie à force atomique. La nanoindentation permet de réaliser les mesures des propriétés mécaniques sans nécessiter la visualisation des empreintes.

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution de la dureté et du module élastique du dépôt en fonction de la température à laquelle il a été soumis c'est-à-dire en fonction de l'état de transformation du matériau.

Dans une première partie, nous décrivons le dispositif expérimental de nanoindentation utilisé en précisant son mode de fonctionnement.

La méthode de dépouillement des essais est présentée dans une deuxième partie. Nous insistons en particulier sur la détermination de la surface réelle de contact. En effet, l'indenteur utilisé n'est pas parfait et présente un défaut de pointe qu'il faut prendre en compte.

Les résultats obtenus sont détaillés dans la troisième partie. Après avoir validé notre méthode d'évaluation de la surface de contact à l'aide d'observations en microscopie à force atomique (AFM), nous décrivons l'évolution des paramètres mécaniques étudiés en fonction de la température de transformation du précurseur. Pour la détermination du module élastique, nous proposons un modèle simple qui permet de tenir compte de l'influence du substrat.

En conclusion de ce chapitre, nous terminons par une discussion qui repose sur l'analyse et l'interprétation globale des différents résultats obtenus pour expliquer la fissuration des dépôts.

## **IV.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE NANOINDENTATION**

Le principe général des dispositifs d'indentation instrumentée repose sur l'enregistrement du déplacement relatif de l'indenteur par rapport à l'échantillon et de la force résultante. Les premiers dispositifs réalisaient la mesure discrète du déplacement en fonction de la force appliquée (R.F. Bishop 1945, R. Hill 1947). D'autres dispositifs permettent d'effectuer cette mesure de manière continue (dispositifs de A.G. Atkins 1965 ou de K.L. Johnson 1970, par exemple). Certains enfin permettent de réaliser la mesure du déplacement et de la charge résultante de manière continue et simultanée.

Ces dispositifs sont utilisés pour faire des mesures à différentes échelles.

Ils servent à la détermination des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique en considérant que le matériau est continu et homogène (D. Tabor, 1986). Des modèles permettent d'étendre ces mesures aux matériaux déposés en couches minces en tenant compte des propriétés du substrat (D. Lebouvier 1985, A.K. Batthacharya 1988a et 1988b).

A plus faible échelle, ils permettent l'étude de phénomènes liés à la physique des matériaux. Des études ont par exemple été réalisées sur l'influence de la taille des grains dans les céramiques (S.J. Bull, 1989) sur l'apparition de comportements viscoplastiques (A. Tonck, 1989) ou encore sur la mise en évidence de forces attractives type Van der Waals ou répulsives (J.N. Israelachvili, 1987). A ces échelles, l'interprétation des résultats nécessite la prise en compte des rugosités de surface et du défaut de pointe de l'indenteur (D.L. Joslin 1990, G.M. Pharr 1989).

Enfin, le développement de la microscopie à force atomique et des appareillages de mesure des forces de surface a permis la réalisation d'essais à l'échelle moléculaire (N.A. Burnham, 1989). Des études prenant en compte les phénomènes au niveau atomique sont effectuées (U. Landman, 1990).

### **A. Description du dispositif de nanodureté utilisé**

Pour les essais d'indentation, nous avons utilisé l'un des deux appareils développés au laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes par A. Tonck (1988, 1989) pour l'étude des propriétés mécaniques des surfaces et des interfaces. Il permet des mesures de forces de surfaces, de nanorhéologie, de micromouillage. Le dispositif utilisé dans le cadre de cette étude est en cours de développement et son objectif est d'accéder non seulement aux informations dans la direction normale à la surface (mesure de la force et du déplacement normal), mais aussi aux informations

dans les directions parallèles à la surface (force de cisaillement et de frottement par exemple). Par rapport au premier dispositif développé au laboratoire, des améliorations ont aussi été apportées concernant le système d'acquisition des données et le pilotage informatique.

Equippé d'un indenteur diamant, ce dispositif permet de réaliser des essais de nanodureté. Il possède des résolutions en force et en déplacement suffisantes pour permettre des mesures sur de très faibles profondeurs d'indentation (quelques centaines à quelques milliers d'Angstrom). Un schéma de principe de l'appareil est représenté figure IV.1.

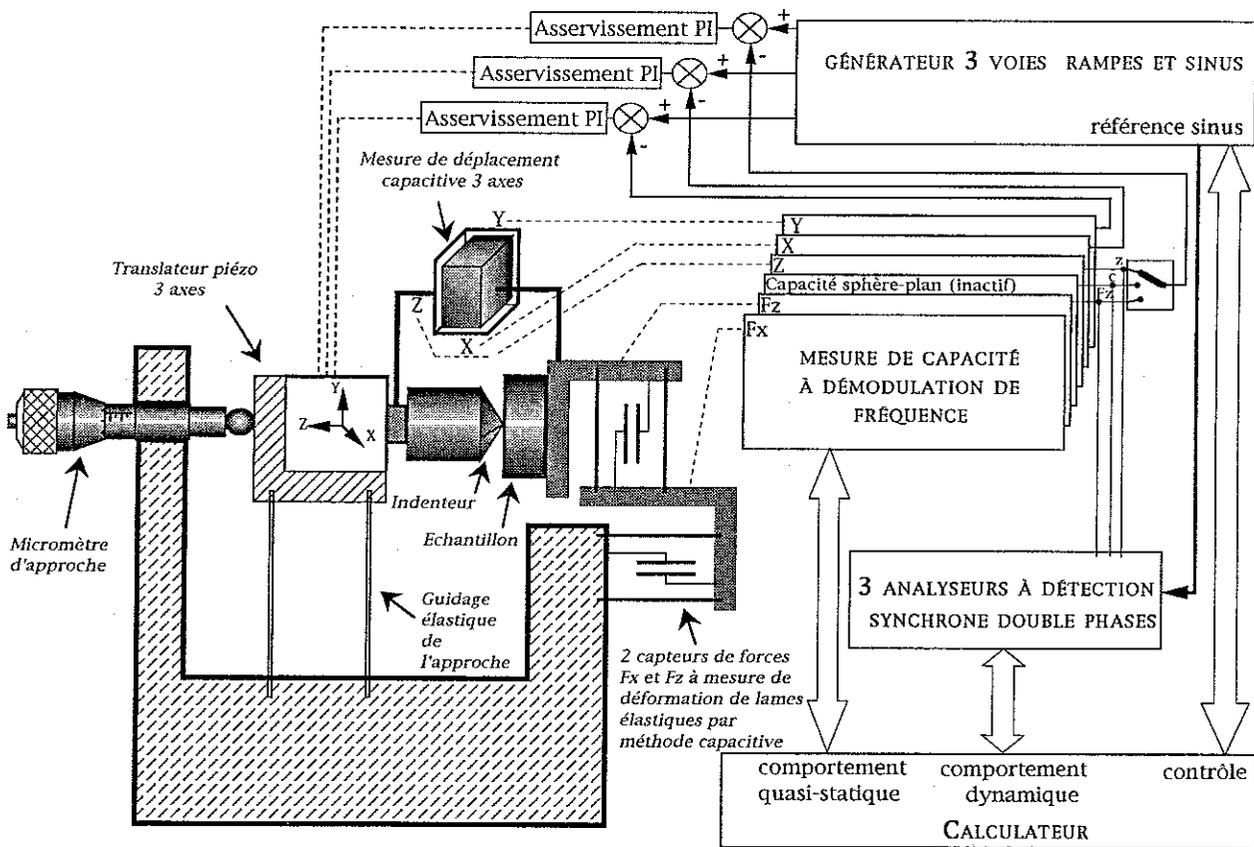


Figure IV.1 : Schéma de principe de l'appareillage de mesures de forces de surface, dit "3 axes", utilisé pour les essais de nanoindentation.

L'indenteur est fixé à un ensemble de translateurs piezoélectriques qui permettent les déplacements dans les trois directions. Ces éléments piezoélectriques permettent aussi de surimposer un mouvement vibratoire alternatif au déplacement de l'indenteur. Un capteur capacitif 3 axes permet la mesure du déplacement de l'indenteur dans les trois directions. Ces mesures sont utilisées comme signal de retour dans trois asservissements de position. L'échantillon est fixé sur un double système de parallélogrammes déformables. La force normale  $F_z$  et la force tangentielle  $F_x$  sont mesurées par l'intermédiaire de deux capteurs capacitifs qui mesurent la déformation élastique des deux parallélogrammes.

L'indenteur est fixé à un ensemble de 3 systèmes de positionnement piezoélectriques. Ils permettent des mouvements lents d'une amplitude de quelques microns (positionnement du diamant, indentation) et également des mouvements rapides de faible amplitude (mouvements vibratoires). Pour l'approche grossière (direction Z), le mouvement est obtenu par l'action d'un micromètre différentiel sur un guidage en translation réalisé par des lames élastiques. A proximité de la surface (quelques microns), le déplacement est possible dans les trois directions :

- X, Y parallèlement au plan de la surface,
- Z perpendiculairement à la surface.

Trois capteurs de déplacement de type capacitif sont utilisés pour mesurer la position réelle selon les trois axes X, Y et Z. Ces mesures sont utilisées comme signal de retour dans trois asservissements de position.

L'intérêt de ce système est, outre de fournir les mesures de déplacement, de s'affranchir des nonlinéarités et défauts de fonctionnement des piezoélectriques : dérives, couplages XYZ, qui sont inévitables en mode non asservi.

Pour limiter les problèmes dus aux dilatations thermiques et augmenter la fiabilité des mesures, les supports de l'indenteur et de l'échantillon font partie intégrante des capteurs de position.

La résolution de la mesure du déplacement obtenue avec ce dispositif est de l'ordre de 0,1 Å.

L'appareil est équipé de deux capteurs de force qui permettent la mesure de la force normale à la surface de l'échantillon  $F_Z$  et de la force tangentielle à la surface  $F_X$ . Pour les essais de nanoindentation, seule la mesure de la force normale est utilisée.

Le principe des capteurs de force repose sur la mesure, par une méthode capacitive, de la déformation de lames élastiques constituées de diaphragmes circulaires fixés à leurs circonférences sur un cylindre et en leurs centres sur un piston. Cette disposition présente une très bonne tenue face aux dilatations thermiques et une très grande rigidité dans les directions autres que celles de la mesure. La résolution en force de ces capteurs est de  $10^{-8}$  N.

Sur chaque capteur, un système de correction électromagnétique de raideur est installé. Il permet d'augmenter la raideur apparente des capteurs, sans intervention mécanique, ce qui autorise des essais à des charges relativement importantes, jusqu'à

30 mN dans notre cas, tout en conservant une faible déformation élastique des capteurs de force (avec la raideur maximale de 400 000 N/m, cette déformation est seulement de 75 nm pour une charge de 30 mN).

### **B . Mode de fonctionnement**

Le mode de fonctionnement classique est un fonctionnement à déplacement imposé. Les vitesses de rapprochement ou d'éloignement peuvent être choisies entre 0,1 Å/s et 1000 Å/s. Pour les essais d'indentation, la vitesse choisie est de 5 Å/s.

Outre les mesures quasi-statiques de forces et de déplacements, le dispositif permet de réaliser simultanément des mesures dynamiques de ces quantités. Pour cela, une petite modulation sinusoïdale de pulsation  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) est surimposée à la consigne de rapprochement. Les signaux dynamiques en force et en déplacement résultant de cette sollicitation sont analysés par deux amplificateurs à détection synchrone. Leurs composantes vibratoires en phase et en quadrature sont numérisées et permettent la détermination d'une fonction de transfert expérimentale du contact (rapport des mesures de la force dynamique et du déplacement dynamique). Ce calcul est explicité en annexe 1. Une détermination préalable de la fonction de transfert des capteurs et de la chaîne de mesure est nécessaire pour mener à bien le calcul. La partie réelle de la fonction de transfert du contact, notée K, représente la raideur du contact, sa partie imaginaire divisée par la pulsation  $\omega$ , le coefficient d'amortissement A. Pour les essais que nous allons présenter, la fréquence  $f = \omega/2\pi$  est fixée à 37 Hz avec une amplitude de 4 Å efficace.

Lors d'un essai, 9 mesures simultanées sont enregistrées toutes les secondes (2 mesures de forces, 3 de déplacements et les 4 amplitudes vibratoires). De ces mesures, nous extrayons quatre grandeurs, la charge P résultante sur l'indenteur et son déplacement vertical Z, issus des mesures statiques ainsi que la raideur du contact K et le coefficient d'amortissement A, issus des mesures dynamiques.

### IV.3. METHODE DE DEPOUILLEMENT DES ESSAIS

#### A. Calcul théorique de la dureté H et du module d'Young E

##### a) Détermination de H et E à partir des mesures statiques de la charge et de l'enfoncement

La figure IV.2 représente le type de courbe charge/enfoncement qui est obtenu lors d'un essai d'indentation instrumentée.

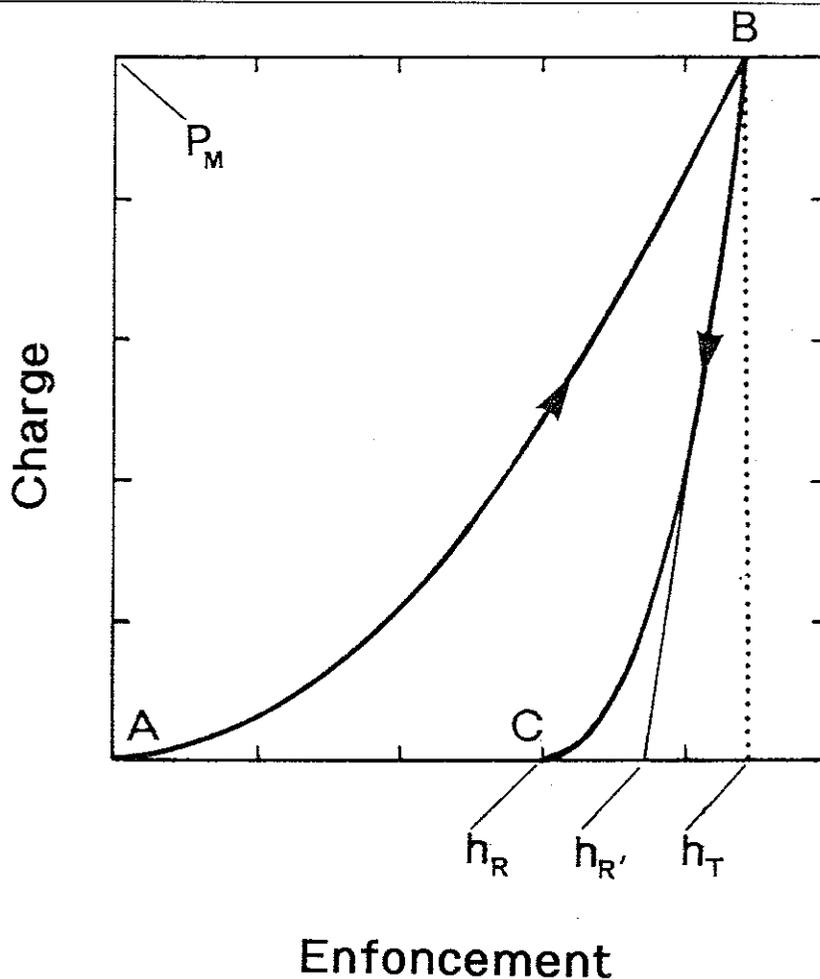


Figure IV.2 : Courbe d'indentation instrumentée.

AB est la courbe de charge

BC est la courbe de décharge

$P_M$  est la charge maximum appliquée pendant l'essai,

$h_T$  est l'enfoncement total correspondant à cette charge,

$h_R$  est la profondeur rémanente de l'empreinte plastique,

$h_{R'}$  s'obtient en traçant la tangente à la courbe de décharge au point d'enfoncement maximum. C'est la profondeur de pénétration plastique sous charge.

*a) Calcul de la dureté*

Par définition, la dureté  $H$  est le rapport de la charge appliquée  $P$  sur l'aire de l'empreinte rémanente  $A$  :

$$H = \frac{P}{A} \quad [1]$$

L'aire de l'empreinte rémanente  $A$  peut être reliée à la profondeur  $\delta$  de l'empreinte par la relation :

$$A = \frac{\delta^2}{\alpha} \quad [2]$$

où  $\alpha$  est lié à la géométrie de l'empreinte et  $\delta$  est la profondeur de l'empreinte avec un indenteur "idéal" parfaitement pointu.

En supposant la géométrie de l'empreinte identique à celle de l'indenteur,  $\alpha$  vaut alors :

$$\alpha = \frac{\text{tg}(X/2)}{2,25 \left[ \text{cotg} \left( \text{Arccos} \left[ 2/\sqrt{3} \sin(X/2) \right] \right) \right]^2} \quad [3]$$

avec  $X$  l'angle entre arêtes de l'indenteur.

Nous utilisons un indenteur trigonal d'angle  $X = 115,2^\circ$  d'où  $\alpha = 0,03646$ .

La dureté  $H$  est donc reliée à l'enfoncement  $\delta$  d'un indenteur parfait par la formule suivante :

$$H = 0,03646 \frac{P}{\delta^2} \quad [4]$$

*\beta) Calcul du module d'Young*

L'analyse des courbes d'indentation instrumentée permet de montrer que la tangente à la courbe de décharge peut être décrite par la loi d'un poinçon cylindrique à base plane s'appuyant sur un massif élastique (Loubet, 1984, 1986).

La relation liant la charge  $P$  à l'enfoncement  $h_e$  pour un poinçon cylindrique à base plane est :

$$P = \frac{2E}{1-\nu^2} a h_e \quad [5]$$

E est le module d'Young du matériau,

$\nu$  est le coefficient de Poisson,

a est le rayon de contact du poinçon plan.

Si l'on considère le poinçon plan équivalent à l'indenteur trigonal utilisé ( $X = 115,2^\circ$ ), on peut écrire la relation géométrique suivante :

$$2a = \frac{\delta}{\beta} \quad [6]$$

avec

$$\beta = \frac{1}{2} \left[ \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \left[ \cotg \left( \text{Arccos} \left[ \frac{2}{\sqrt{3}} \sin(X/2) \right] \right) \right]^2 \right]^{1/2} \quad [7]$$

Pour  $X = 115,2^\circ$ ,  $\beta = 0,1774$ .

Si l'on néglige la formation du bourrelet plastique autour de l'empreinte, on peut écrire :

$$h_e = h_T - h_R \quad [8]$$

Le module d'Young du matériau est donc donné par la formule suivante :

$$\frac{E}{1-\nu^2} = 0,1774 \frac{P}{\delta(h_T - h_R)} \quad [9]$$

Pour les matériaux de module élastique élevé, l'influence de la raideur du diamant n'est pas négligeable. Sa prise en compte dans le calcul du module élastique du matériau entraîne une correction et l'on a :

$$\frac{1 - \nu^2}{E_{\text{mat}}} = \frac{1 - \nu^2}{E} - \frac{1 - \nu_{\text{diam}}^2}{E_{\text{diam}}} \quad [10]$$

avec  $E_{\text{mat}}$  le module corrigé du matériau et  $E_{\text{diam}}$  le module du diamant (nous prendrons  $\frac{1 - \nu_{\text{diam}}^2}{E_{\text{diam}}} = 1000 \text{ GPa}$ ).

b) Calcul du module élastique E en mode vibrant, à partir de la mesure dynamique de la raideur

Nous avons vu que les mesures dynamiques étaient obtenues grâce à la surimposition d'une vibration sinusoïdale d'amplitude A et de pulsation  $\omega$  au mouvement continu de l'indenteur.

Chaque période de ce mouvement vibratoire d'amplitude  $\Delta h$  constitue un cycle de charge/décharge qui entraîne une variation  $\Delta P$  de la charge. Dans l'hypothèse d'un comportement purement viscoélastique (sans plasticité), l'analyse des composantes vibratoires  $\Delta P$  et  $\Delta h$  permet d'écrire la fonction de transfert correspondante :

$$\frac{\Delta P}{\Delta h} = K + i\omega K'' \quad [11]$$

K est la raideur de l'interface,  $K''$  est représentatif du comportement dissipatif de l'interface.

La déformation plastique du matériau introduit une non-linéarité dans le cas des essais en mode vibrant. Son effet sur la valeur de la raideur est détaillé dans l'annexe 1. Nous avons vérifié que les conditions expérimentales choisies (amplitude et fréquence vibratoires et vitesse de déplacement de l'indenteur) permettent de négliger l'erreur introduite par cette non-linéarité sur la valeur de la raideur ainsi déterminée [11].

La raideur de l'interface est la pente de la tangente à la courbe de décharge, soit en reprenant la formule du retour élastique du poinçon plan équivalent [5] :

$$K = \frac{2Ea}{1-\nu^2} \quad [12]$$

Pour l'indenteur trigonal utilisé on a donc :

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \beta \frac{K}{\delta} \quad [13]$$

La mesure dynamique de la raideur K pendant toute la durée de l'essai nous permet donc de déterminer le module élastique du matériau en continu pendant l'essai et non plus à une profondeur donnée (enfoncement maximum) comme dans le cas où seules les mesures statiques sont réalisées.

## **B. Défaut de pointe de l'indenteur**

L'observation en microscopie électronique à balayage de différents indenteurs montre que leurs pointes ne sont pas parfaites et que le défaut observé est plus important dans le cas des indenteurs à 4 faces (Vickers, Knoop) que dans le cas des indenteurs trigonaux. Lors du dépouillement d'un essai d'indentation, il faut tenir compte de ce défaut et donc en avoir préalablement déterminé la dimension.

Nous avons choisi pour cette détermination, propre à chaque pointe, une méthode expérimentale. Pour le diamant que nous avons utilisé pour tous nos essais (diamant trigonal d'angle  $115,2^\circ$  entre arêtes), nous la faisons sur un matériau de référence : un échantillon de silice amorphe de propriétés mécaniques a priori comparables à celles de dépôts pyrolysés.

La silice étant un matériau homogène, nous pouvons considérer que son module élastique est constant. Il existe alors, d'après la relation [13], une relation linéaire entre la raideur du contact  $K$  et l'enfoncement  $\delta$  de l'indenteur. La courbe expérimentale de la raideur  $K$  en fonction de la profondeur de pénétration, pour un essai d'indentation est représentée figure IV.3.

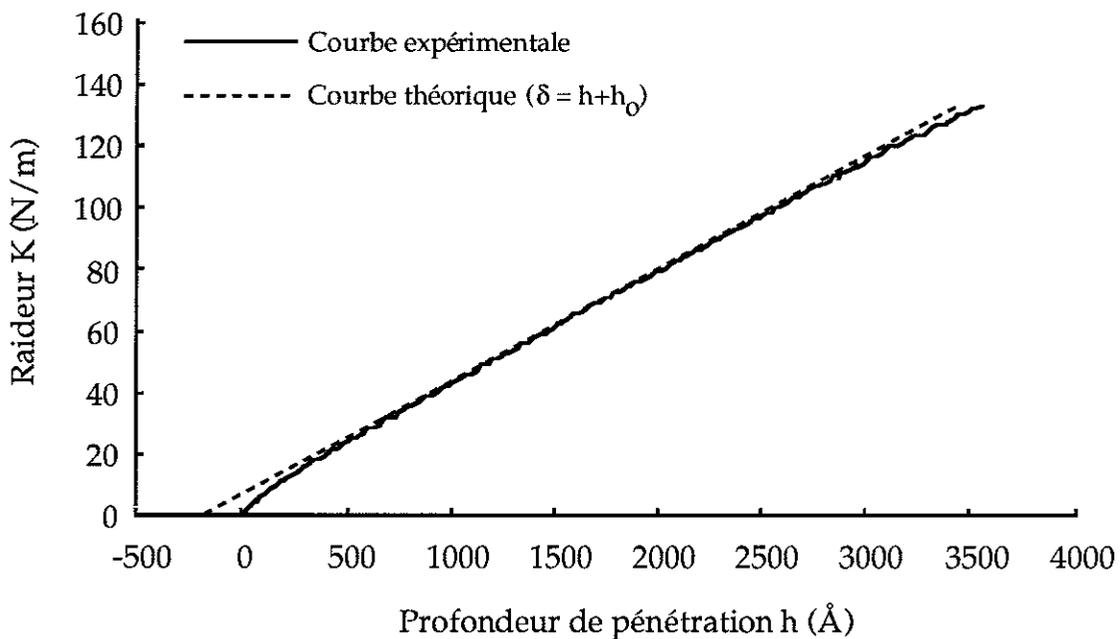


Figure IV.3 : Evolution de la raideur en fonction de la profondeur de pénétration pour un essai réalisé sur un matériau homogène (échantillon de silice amorphe).

Pour les enfoncements importants, on observe bien une variation linéaire de la raideur avec l'enfoncement. L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses nous donne le point de premier contact avec la surface dans le cas d'une pointe

idéale, sans défaut. Nous interprétons la différence entre cette origine théorique et l'origine expérimentale comme la profondeur équivalente à la dimension du défaut de la pointe utilisée. On obtient alors une profondeur équivalente de défaut d'environ 160 Å (figure IV.4).

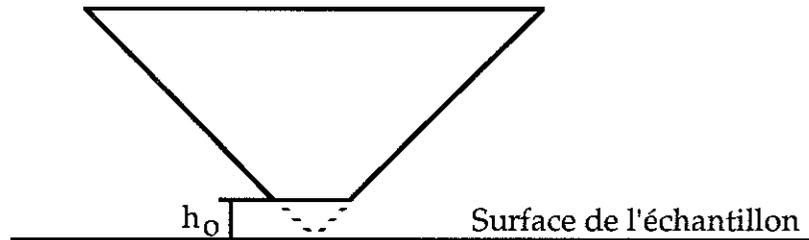


Figure IV.4 : Représentation schématique de la profondeur  $h_0$  équivalente à la dimension du défaut de pointe de l'indenteur.

L'existence de ce défaut perturbe les mesures de raideur et donc de module pour les faibles profondeurs d'indentation. D'après la figure IV.3, on constate que la courbe de la raideur diffère de la droite théorique pour les enfoncements inférieurs à 500 Å. Pour l'indentation d'un matériau massif homogène, le défaut  $h_0$  de 160 Å de notre pointe perturbe donc les mesures sur une profondeur de 500 Å environ.

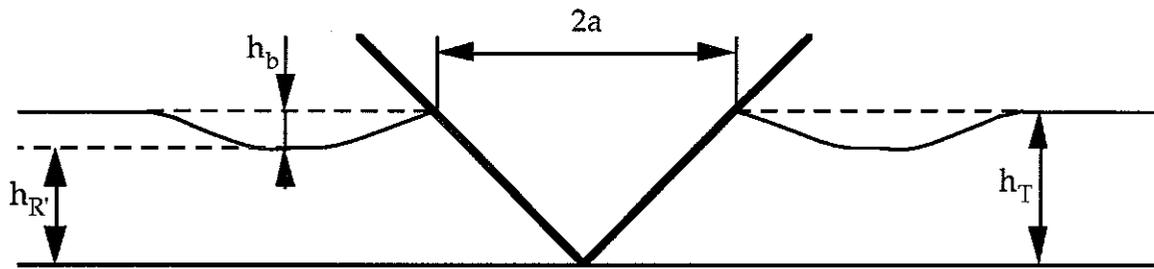
### C. Evaluation de la profondeur réelle de l'empreinte

Pour calculer la dureté et le module, il est nécessaire de connaître l'aire réelle du contact indenteur-matériau donc la profondeur réelle de l'empreinte,  $e$ . Le dispositif expérimental mesure l'enfoncement total,  $h_T$ , de la pointe (non parfaite) dans le matériau et nous donne aussi accès à la profondeur rémanente de l'empreinte plastique,  $h_R$ . Pour pouvoir utiliser les formules théoriques précédemment déterminées, il nous faut relier ces paramètres à l'enfoncement théorique,  $\delta$ , et tenir compte du défaut de la pointe.

Plusieurs hypothèses sont envisageables (M. Bauer, 1991) :

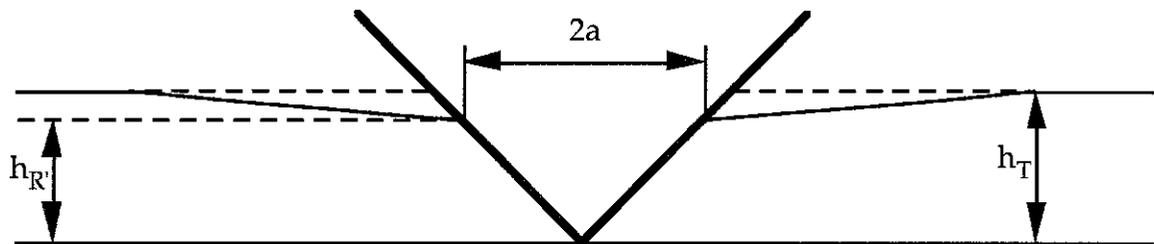
- Si l'on suppose que la déflexion élastique autour de l'empreinte est exactement compensée par la formation du bourrelet dû au phénomène d'écoulement plastique, l'enfoncement réel de la pointe dans le matériau,  $e$ , est alors égal à l'enfoncement total mesuré et il faut lui ajouter le défaut de pointe  $h_0$  pour avoir l'enfoncement théorique idéal

$$e = h_T \text{ et } \delta = h_T + h_o \quad [\text{H1}]$$



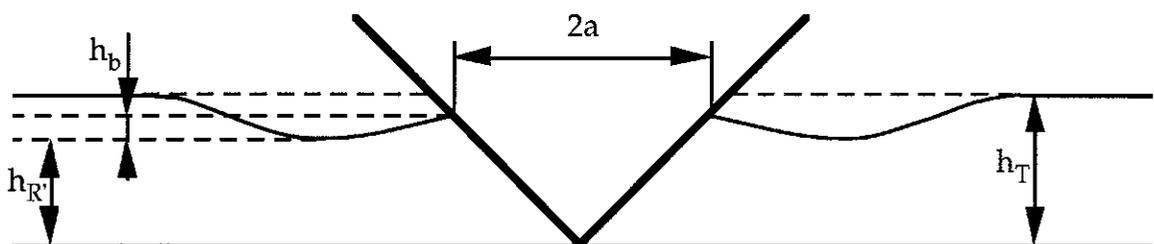
- Si maintenant, on néglige totalement la formation du bourrelet, on a

$$e = h_{R'} \text{ et } \delta = h_{R'} + h_o \quad [\text{H2}]$$



- Enfin si la déflexion élastique est supérieure à la hauteur du bourrelet, on peut écrire

$$e = h_{R'} + h_b \text{ d'où } \delta = h_{R'} + h_o + h_b = (1+b)(h_{R'} + h_o) \quad [\text{H3}]$$



avec  $h_b = b(h_{R'} + h_o)$  où  $b$  est un facteur de proportionnalité.

$h_b$  s'apparente alors à une hauteur de bourrelet.

A partir des essais que nous avons réalisés sur la silice, nous allons maintenant déterminer expérimentalement le modèle le mieux adapté à nos essais.

Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau suivant (les valeurs de module élastique sont données en tenant compte de la raideur du diamant).

Hypothèse de dépouillement	E (GPa)	H (GPa)
[H1] $\delta = h_T + h_o$	64	5,3
[H2] $\delta = h_R + h_o$	110	14,3

La littérature donne  $E = 94$  GPa pour le module d'Young de la silice et des essais réalisés avec un microduromètre classique (Shimadzu) à des charges comprises entre 0,25 N et 1 N nous donnent  $H = 9$  GPa pour l'échantillon étudié.

Aucune des deux hypothèses précédentes ne convient pour évaluer l'enfoncement  $h$  à prendre en compte. Il nous faut donc prendre en compte la formation du bourrelet dû à l'écoulement plastique et évaluer l'enfoncement par  $h = (1+b)(h_R + h_o)$  (hypothèse [H3]).

Le rapport des modules entre la valeur mesurée en considérant l'hypothèse  $h = h_R + h_o$  et la valeur théorique nous permet d'accéder au coefficient  $(1+b)$ . On trouve  $(1+b) = 1,17$ .

Le rapport des duretés entre la dureté mesurée en considérant l'hypothèse  $h = h_R + h_o$  et la valeur de référence permet quant à lui d'accéder au coefficient  $(1+b)^2$ . On trouve  $(1+b)^2 = 1,59$  soit  $(1+b) = 1,26$ .

En prenant la valeur moyenne  $b = 0,2$  soit  $h = (1+0,2)(h_R + h_o)$  pour évaluer l'enfoncement du diamant, on obtient donc pour la silice :

$$E = 90 \text{ GPa et } H = 9,9 \text{ GPa}$$

Ces valeurs sont comparables à celles attendues ( $E = 94$  GPa et  $H = 9$  GPa). Nous utiliserons donc cette hypothèse,  $\delta = (1+0,2)(h_R + h_o)$ , pour évaluer l'enfoncement lors de l'indentation de nos dépôts avec l'indenteur trigonal d'angle  $115,2^\circ$ .

Une autre étude présentant des résultats de nanodureté conduit à la même évaluation de l'enfoncement  $\delta = (1+0,2)(h_R + h_o)$  lors d'essais d'indentation sur du saphir avec une pointe de  $115,2^\circ$  (M. Bauer, 1991).

Les courbes donnant la dureté et le module en fonction de l'enfoncement, calculés à partir des trois hypothèses sont tracés figure IV.5.

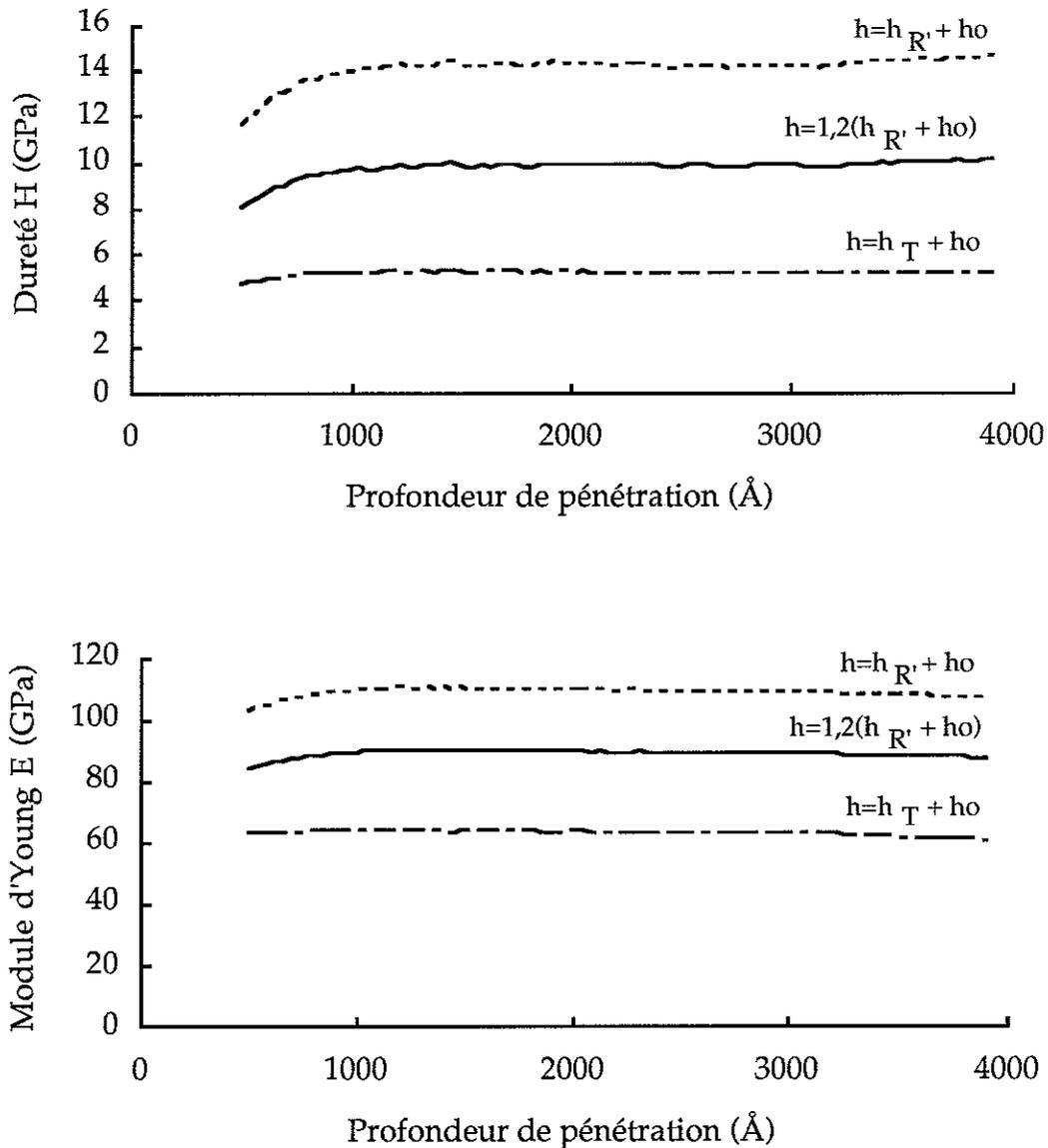


Figure IV.5 : Evolution de la dureté et du module d'Young de l'échantillon de référence (silice amorphe) en fonction de l'enfoncement pour les trois hypothèses de calcul.

Lors de la présentation des résultats expérimentaux, nous vérifierons sur des exemples de dépôts l'existence du bourrelet de déformation plastique autour de l'empreinte et comparerons les valeurs d'enfoncement calculées aux valeurs déterminées à partir de la mesure des dimensions des empreintes.

## **IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'évolution des propriétés mécaniques du précurseur en fonction de la température de traitement thermique. Les interprétations physiques et les conséquences sur le comportement du dépôt au cours du chauffage seront regroupées dans la dernière partie de ce chapitre.

L'étude est réalisée sur une série de cinq dépôts obtenus par trempage simultané des cinq barrettes de tungstène dans une solution de polymère précurseur de concentration 25%, l'un après enduction sans chauffage et quatre chauffés respectivement à 340°C, 540°C, 650°C et 1100°C sous  $10^{-2}$  mbars d'azote. Ces dépôts sont étudiés à la température ambiante. Les deux derniers dépôts (650°C et 1100°C) sont fissurés, le chauffage ayant été interrompu peu de temps après la fissuration pour le dépôt à 650°C.

Dans la mesure où cela est possible, nous comparons les résultats obtenus sur les dépôts aux résultats d'essais obtenus par microindentation instrumentée (description du dispositif, J.L. Loubet, 1986) sur des échantillons massifs. La méthode d'élaboration de ces échantillons est décrite dans le chapitre I. Nous rappelons que pour des températures de chauffage supérieures à 400°C, les échantillons obtenus sont très poreux à l'échelle macroscopique (bulles de plusieurs millimètres de diamètre), voire entièrement fragmentés. C'est sur des fragments de ces échantillons (quelques mm<sup>2</sup> de surface, quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur) que nous avons pu obtenir des résultats de microdureté. Nous avons ainsi testé des échantillons après chauffage à 200°C, 400°C, 500°C, 600°C et 800°C. Nous ajouterons les résultats obtenus sur ces échantillons à ceux obtenus sur les dépôts.

Toutefois, avant d'aborder les résultats concernant l'évolution des propriétés mécaniques, nous présentons d'une part une validation de notre méthode de dépouillement en nous appuyant sur l'observation d'empreintes de nanodureté en microscopie à force atomique (AFM), d'autre part des résultats concernant l'étude de l'épaisseur des dépôts après chauffage aux différentes températures.

### **A. Observation d'empreintes de nanodureté en microscopie à force atomique (AFM)**

Sur deux dépôts, 340°C (état polymère) et 1100°C (état céramique), nous avons retrouvé et observé les empreintes de nanodureté à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le principe du microscope est expliqué dans le chapitre III.

Ces observations permettent de vérifier les hypothèses que nous avons formulées sur la forme des empreintes et l'évaluation de l'enfoncement de l'indenteur. La figure IV.6 montre les photos de ces empreintes ainsi que leur profil rugosimétrique suivant une ligne passant par une des trois arêtes.

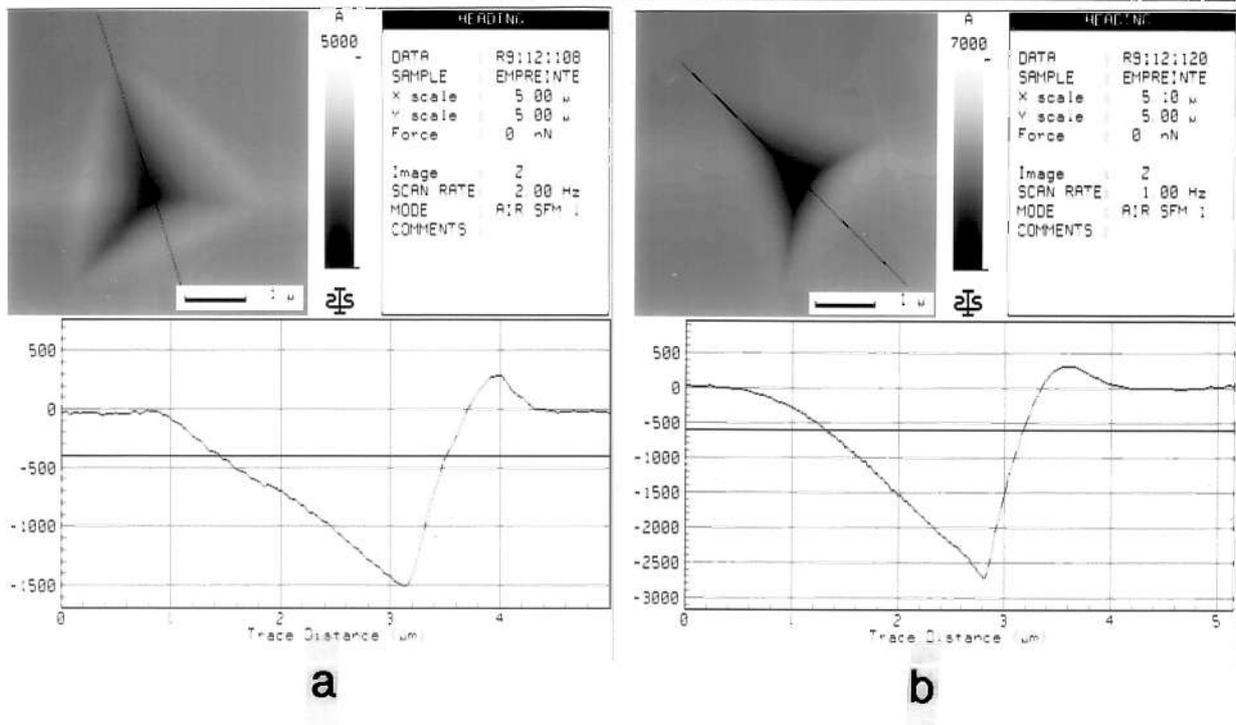


Figure IV.6 :Photos et relevés profilométriques des empreintes obtenus par AFM.  
 (a) Dépôt chauffé à 340°C.  
 (b) Dépôt chauffé à 1100°C.

#### a) Contour des empreintes

Sur les profils des empreintes, nous observons, pour les deux états du dépôt, la présence du bourrelet dû à la déformation plastique. La prise en compte de son existence pour déterminer l'enfoncement de l'indenteur lors du calcul de la dureté ou du module est donc justifiée. Néanmoins, la détermination de sa hauteur équivalente à partir de ces profils est trop imprécise.

#### b) Validation de la formule utilisée pour évaluer l'enfoncement de l'indenteur

A partir des photos des empreintes, nous pouvons mesurer la longueur moyenne des côtés de l'empreinte et déterminer ainsi l'enfoncement de l'indenteur. La relation géométrique qui lie le côté  $l$  du triangle formant l'empreinte à l'enfoncement  $\delta$  est la suivante :

$$1/\delta = \sqrt{3} \cotg \left[ \text{Arccos} \left( 2/\sqrt{3} \sin(X/2) \right) \right] \text{ avec } X \text{ l'angle entre arêtes.}$$

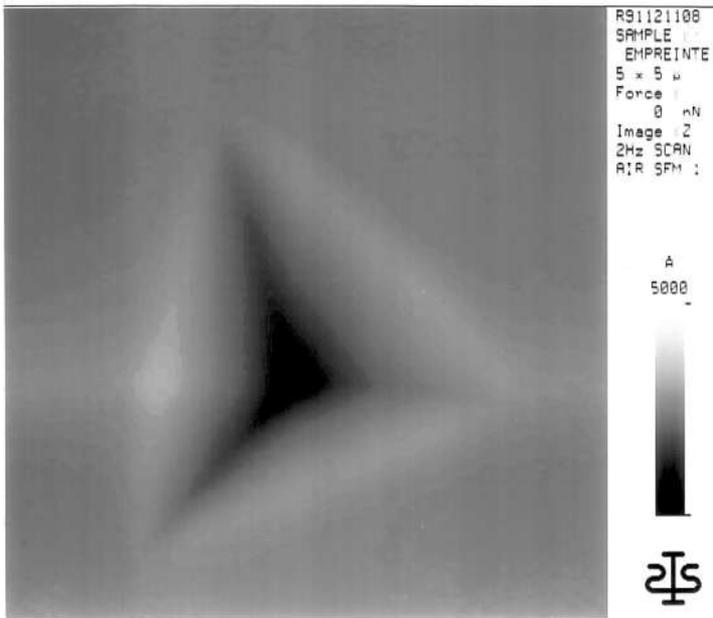
Pour l'indenteur utilisé,  $\chi = 115,2^\circ$ , donc  $\delta = \frac{1}{7,46}$

Cet enfoncement peut être comparé à celui obtenu par le calcul :

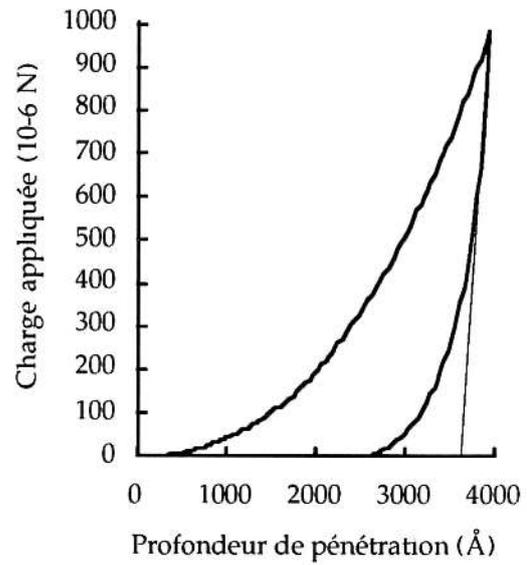
$$\delta = (1+0,2)(h_R+h_o)$$

Pour comparer les résultats des deux méthodes nous allons nous placer au point de charge et d'enfoncement maximum pour les deux essais, sans utiliser les mesures dynamiques :

Echantillon chauffé à 340°C (charge maximale pendant l'essai : 1 mN)

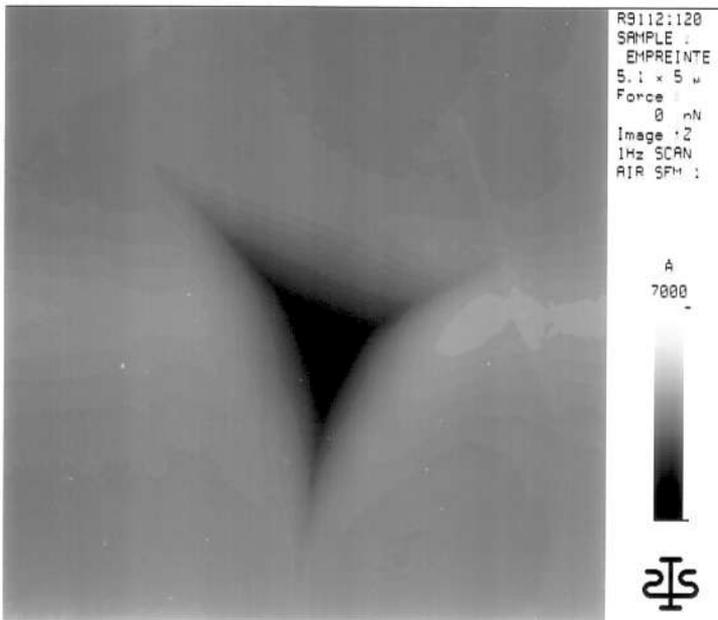


Longueur moyenne des côtés :  
 $l=3,34\mu\text{m}$  d'où  $h=l/7,46=4477\text{Å}$

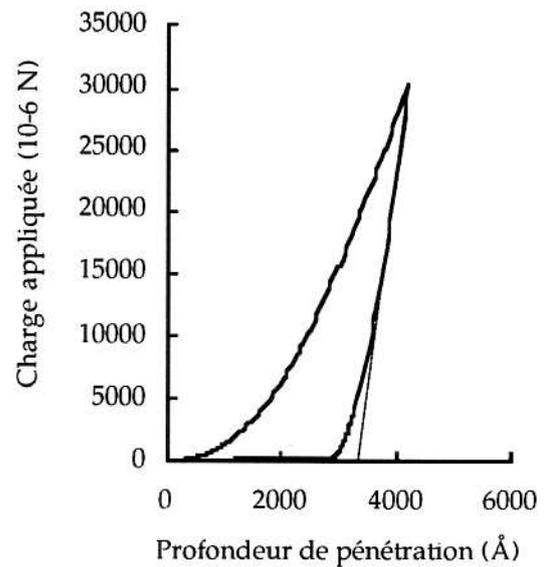


$h_R'=3634\text{Å}$  et  $h_0=160\text{Å}$   
 d'où  $h=1,2(h_R'+h_0)=4553\text{Å}$

Echantillon chauffé à 1100°C (charge maximale pendant l'essai : 30 mN)



Longueur moyenne des côtés :  
 $l=3,30\mu\text{m}$  d'où  $h=l/7,46=4424\text{Å}$



$h_R'=3440\text{Å}$  et  $h_0=160\text{Å}$   
 d'où  $h=1,2(h_R'+h_0)=4320\text{Å}$

Aux incertitudes de mesure près (dimension de l'empreinte ou tracé de la tangente), les deux méthodes donnent les mêmes valeurs pour la profondeur indentée.

### c) Relaxation du matériau

La profondeur de l'empreinte déterminée sur les relevés profilométriques est la profondeur de l'empreinte rémanente.

Pour le dépôt pyrolysé à 1100°C, on observe un bon accord entre la valeur mesurée à partir du profil de l'empreinte, soit 2700 Å, et la valeur de  $h_R$  déterminée à partir de la courbe d'indentation correspondant au même essai, soit 2845 Å.

Pour le dépôt chauffé à 340°C, il existe un écart important entre ces deux valeurs : la mesure à partir de l'observation AFM donne une profondeur d'empreinte de 1500 Å alors que la valeur de  $h_R$  déterminée sur la courbe d'indentation est 2542 Å. Cet écart s'explique par une relaxation du matériau au cours du temps. En effet, les observations AFM ont été effectuées un mois après les essais d'indentation et pendant l'intervalle de temps, le dépôt chauffé à 340°C, encore à l'état polymère, s'est relaxé. Cette relaxation fait ouvrir l'angle au sommet de l'empreinte sans changer sa surface apparente. Après un chauffage à 1100°C, le dépôt est complètement transformé et ne se relaxe donc plus.

### **B. Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de traitement thermique**

Pour étudier les propriétés mécaniques de dépôts, il est nécessaire de connaître leur épaisseur pour interpréter les essais. Dans un premier temps, nous avons donc déterminé l'épaisseur des dépôts aux différentes températures de chauffage et nous présentons des résultats sur l'évolution de cette épaisseur en fonction de la température à laquelle le dépôt a été soumis.

Pour réaliser ces mesures d'épaisseur, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage. La mesure de l'épaisseur est faite sur la tranche du dépôt après avoir coupé les barrettes de tungstène à mi-longueur. L'épaisseur est mesurée à 0,1 µm près.

Les résultats que nous présentons sur les mesures d'épaisseur concernent trois séries d'échantillons obtenus dans les conditions décrites précédemment. Pour les trois séries d'échantillons, nous avons tracé (figure IV.7) la variation d'épaisseur relative épaisseur du dépôt sur épaisseur enduite, en fonction de la température maximale atteinte lors du traitement thermique. Nous avons aussi reporté le point moyen de chaque ensemble de valeurs à une température donnée.

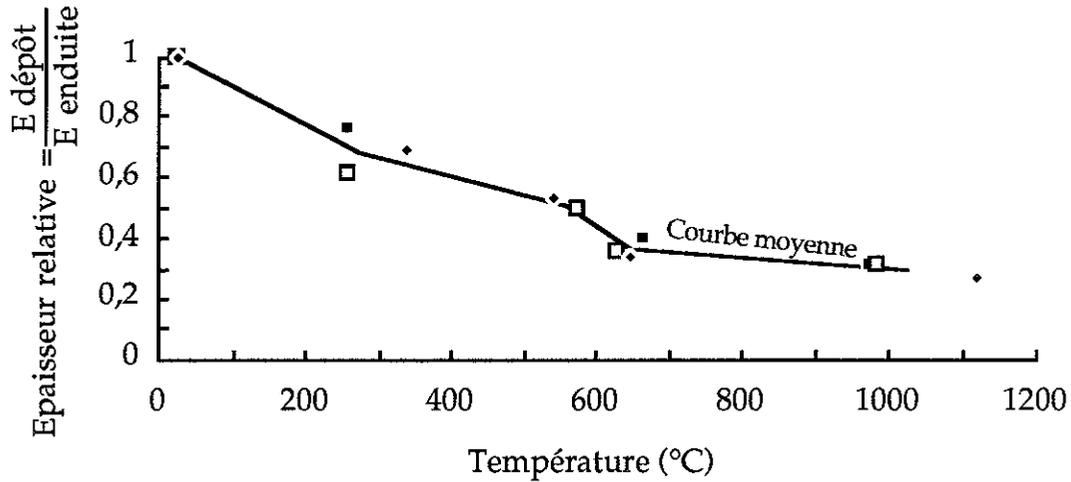


Figure IV.7 : Evolution de l'épaisseur relative,  $\frac{e_{\text{dépôt}}}{e_{\text{enduite}}}$ , en fonction de la température.

La plus forte diminution d'épaisseur relative se produit entre 560°C et 650°C environ. La déformation verticale  $\varepsilon_V$ , définie en grandes déformations par  $\varepsilon_V = \text{Log} \frac{\text{épaisseur du dépôt}}{\text{épaisseur enduite}}$ , est alors de -32% sur un intervalle de 90°C soit une déformation moyenne de -0,37%/°C alors qu'elle n'est que de -0,16%/°C sur l'intervalle 25°C/270°C, -0,09%/°C sur l'intervalle 270°C/560°C et -0,07%/°C sur l'intervalle 650°C/1000°C.

### C. Evolution de l'élastoplasticité en fonction de la température de traitement thermique

Nous avons reporté sur un même graphe (figure IV.8), les courbes de nanoindentation obtenues avec une charge maximum de 1mN sur les 5 dépôts étudiés. Nous observons que plus la température de chauffage est élevée, plus les courbes sont décalées vers les petits enfoncements, ce qui correspond à un accroissement de la dureté. Quatre de ces courbes (enduit, 340°C, 650°C, 1100°C) ont un aspect semblable traduisant un comportement élastoplastique du dépôt alors qu'à 540°C, le dépôt présente un comportement beaucoup plus élastique : les courbes de charge et de décharge sont presque parallèles. Les allures des courbes pour les échantillons massifs sont représentées figure IV.9.

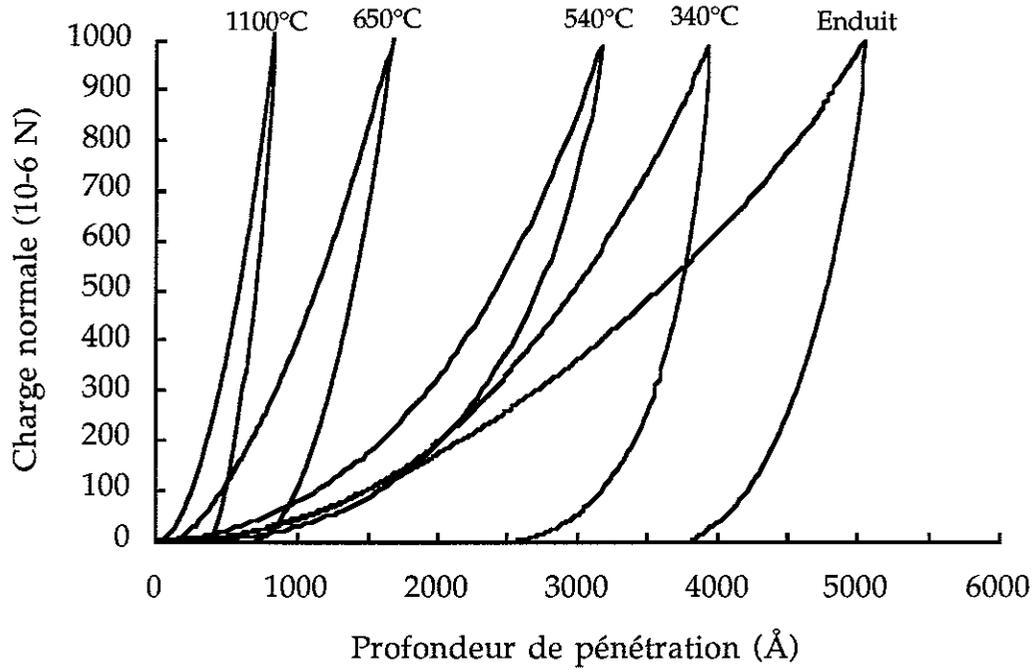


Figure IV.8 : Courbes de nanoindentation obtenues sur les dépôts (charge maximum appliquée 1mN).

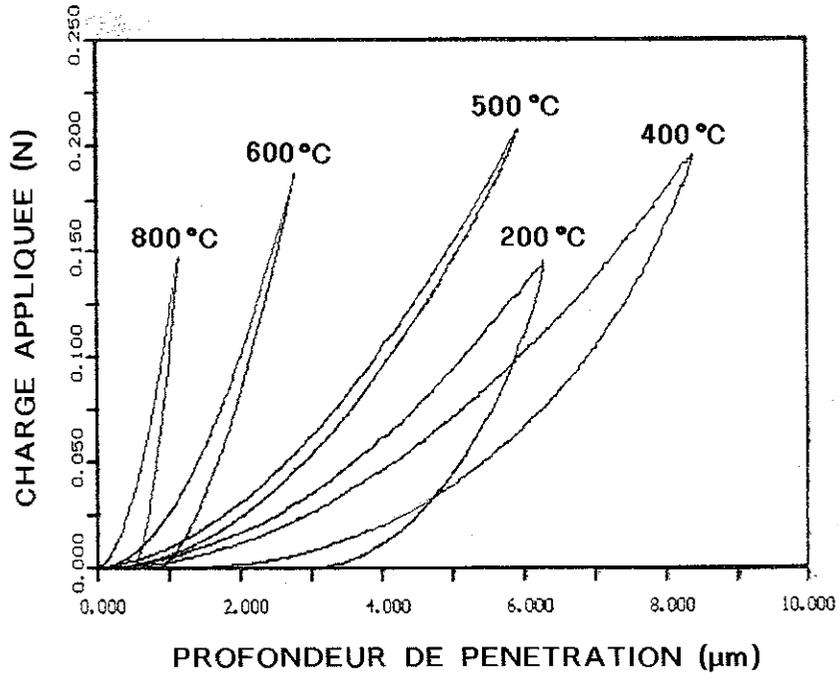


Figure IV.9 : Courbes de microindentation obtenues sur les échantillons massifs.

Pour quantifier l'élastoplasticité d'un matériau, nous utilisons un paramètre calculé à partir des courbes d'indentation : l'index élastoplastique,  $h_R/h_T$ , qui est le rapport enfoncement rémanent sur enfoncement total sous charge. Pour un matériau purement plastique,  $h_R = h_T$  et l'index élastoplastique vaut 1 alors que pour un matériau élastique pur,  $h_R = 0$  (pas d'empreinte résiduelle) et l'index vaut 0. Nous avons tracé figure IV.10 l'évolution de cet index en fonction de la température de chauffage du précurseur.

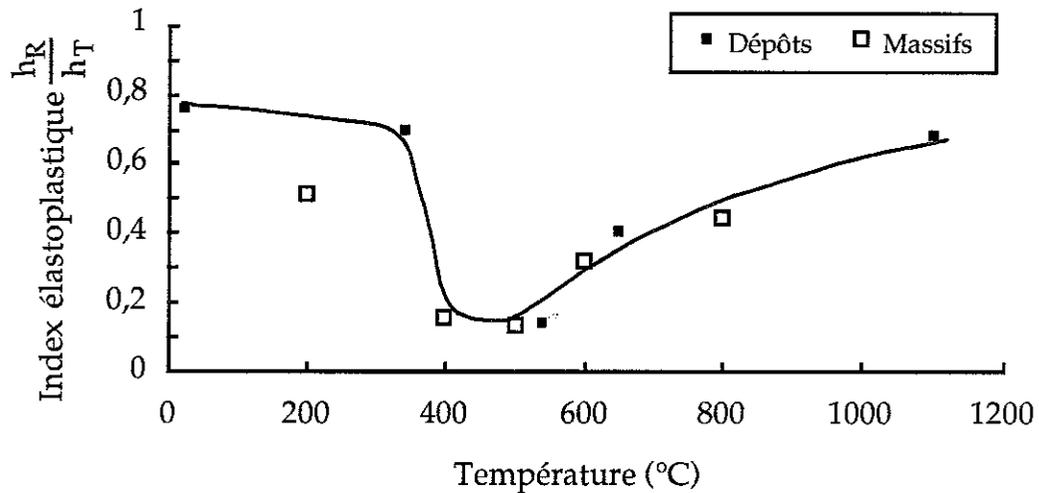


Figure IV.10 : Evolution de l'index élastoplastique  $h_R/h_T$  en fonction de la température finale de traitement thermique.

Entre 400°C et 550°C, la valeur de l'index élastoplastique du matériau baisse brutalement et devient très faible (inférieure à 0,15) ce qui traduit un comportement essentiellement élastique. Il est toutefois possible, par le calcul, de donner une valeur de dureté de ce matériau mais il ne s'agit pas de la dureté plastique, au sens déformation plastique du matériau (l'empreinte résiduelle se résume à ses diagonales), mais d'une valeur qui correspond à la résistance à la pénétration du matériau. Ce sont ces valeurs calculées que nous utiliserons dans la suite de cette étude. Pour les autres températures, inférieures à 400°C et supérieures à 550°C, le matériau présente un comportement élastoplastique. Au cours de la discussion, nous reviendrons sur l'interprétation physique de l'évolution de ce paramètre élastoplastique avec la température.

### D. Evolution de la dureté en fonction de la température de chauffage du précurseur

Le dispositif de nanodureté permet de mesurer la dureté en continu pendant toute la durée de l'essai d'indentation. Les courbes obtenues pour les 5 dépôts étudiés sont représentées figure IV.11.

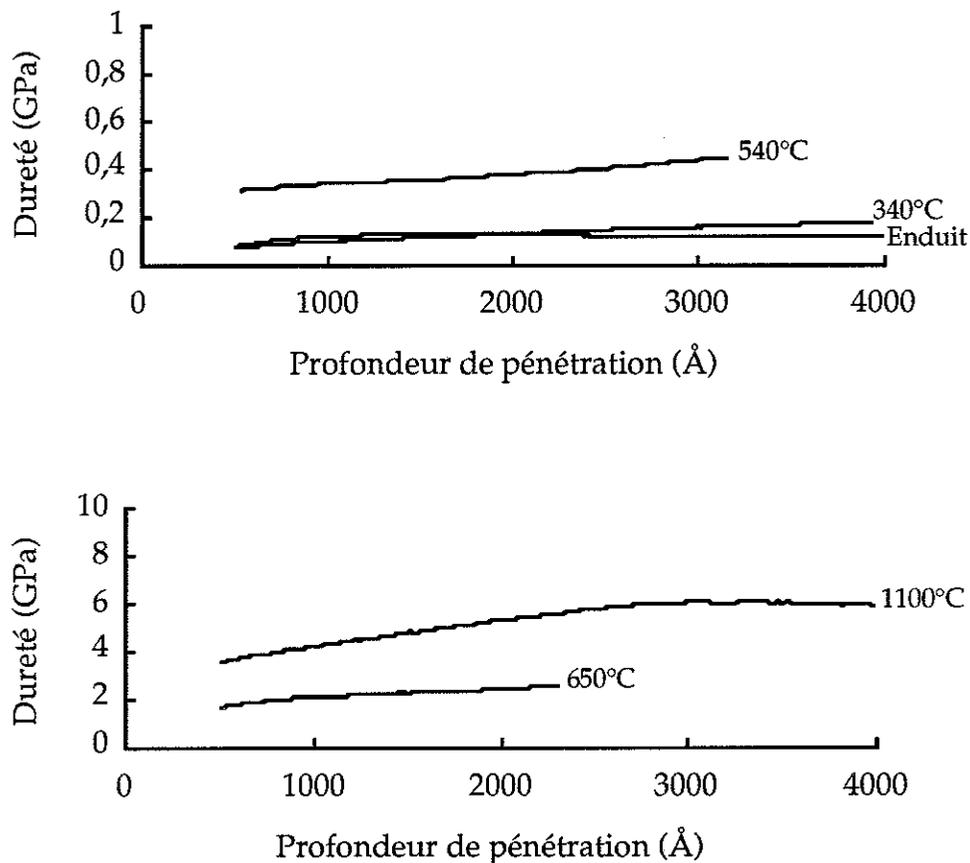


Figure IV.11 : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration pour les différentes températures de transformation du précurseur.

Nous avons tracé figure IV.12 l'évolution de la dureté du dépôt en fonction de la température de traitement thermique. Pour ne pas prendre en compte la dureté du substrat, les valeurs de dureté des dépôts sont les valeurs mesurées pour un enfoncement égal au dixième de l'épaisseur du dépôt, sauf pour l'échantillon chauffé à 1100°C pour lequel cet enfoncement (900 Å) correspond à la couche de surface oxydée. Pour cet échantillon, nous avons donc mesuré la dureté à une profondeur plus importante (3000 Å), profondeur à laquelle nous avons tenu compte de l'influence du substrat ( $H_V$  substrat  $\approx$  625 daN/mm<sup>2</sup>), en utilisant un modèle d'indentation de bicouche (Lebouvier, 1983).

Nous avons aussi placé sur cette courbe les valeurs de dureté obtenues par microindentation (Vickers) sur les échantillons massifs. Ces valeurs sont calculées à partir de la mesure optique des diagonales des empreintes (empreintes de grandes dimensions) alors que celles qui correspondent aux essais de nanodureté sont obtenues par le calcul de l'enfoncement. Nous avons vu précédemment que les deux méthodes sont cohérentes.

Nous avons observé pour tous les essais (différentes zones indentées) une très bonne reproductibilité des résultats sauf pour les échantillons chauffés à 600°C (massif) et 650°C (dépôt) pour lesquels les résultats présentent une importante dispersion. Cette dispersion peut être due à une hétérogénéité du matériau à ces températures, résultant d'un état de transformation du matériau plus ou moins avancé. Cette hétérogénéité se traduit sur les enregistrements de la force par l'apparition d'une force latérale  $F_x$  au niveau de l'indenteur, perpendiculaire à la direction d'indentation.

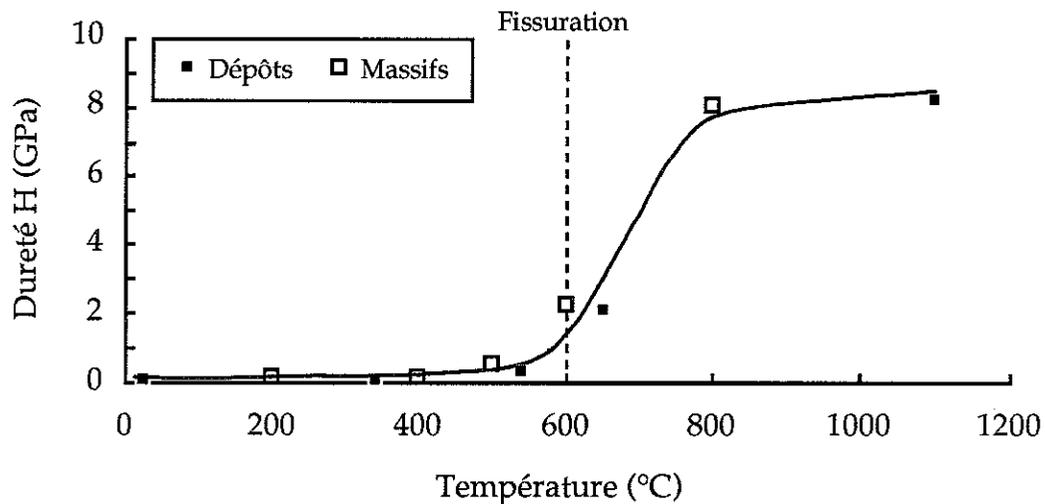


Figure IV.12 : Evolution de la dureté en fonction de la température de traitement thermique.

Cette courbe montre une augmentation brutale de la dureté du matériau entre 550°C/600°C et 700°C environ. C'est au moment où commence cette augmentation que l'on observe la fissuration des dépôts.

La dureté mesurée pour le dépôt céramique chauffé à 1100°C est de 8,5 GPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur de dureté mesurée par R. Riedel (1992) sur des massifs pyrolysés sous argon,  $H = 9,5$  GPa. La différence entre ces valeurs et les valeurs de dureté du SiC cristallisé ( $H = 27$  à  $30$  GPa) ou du  $Si_3N_4$  cristallisé ( $H = 18$  à  $20$  GPa) s'explique par le fait que la céramique formée est

amorphe. D'autres travaux décrivent la même différence entre les propriétés des matériaux amorphes et cristallins. M. Bauer (1992) réalise par implantation ionique une amorphisation superficielle de l'alumine monocristalline et observe une diminution de 70% de la dureté de la couche implantée par rapport à celle du saphir. A partir d'une modélisation de l'indentation d'un matériau amorphe et d'un matériau cristallin à l'aide de bulles de savon, la diminution de la dureté du matériau amorphe est évaluée à environ 60% (J.M. Georges 1986, J.L. Loubet 1986).

### E. Mesure du module élastique des dépôts

#### a) Détermination du module élastique des dépôts à partir des essais de nanodureté

La mesure en continu de la raideur dynamique du contact permet de déterminer le module d'Young réduit  $E/(1-\nu^2)$  en continu pendant l'essai. Les courbes obtenues pour les dépôts étudiés sont tracées figure IV.13

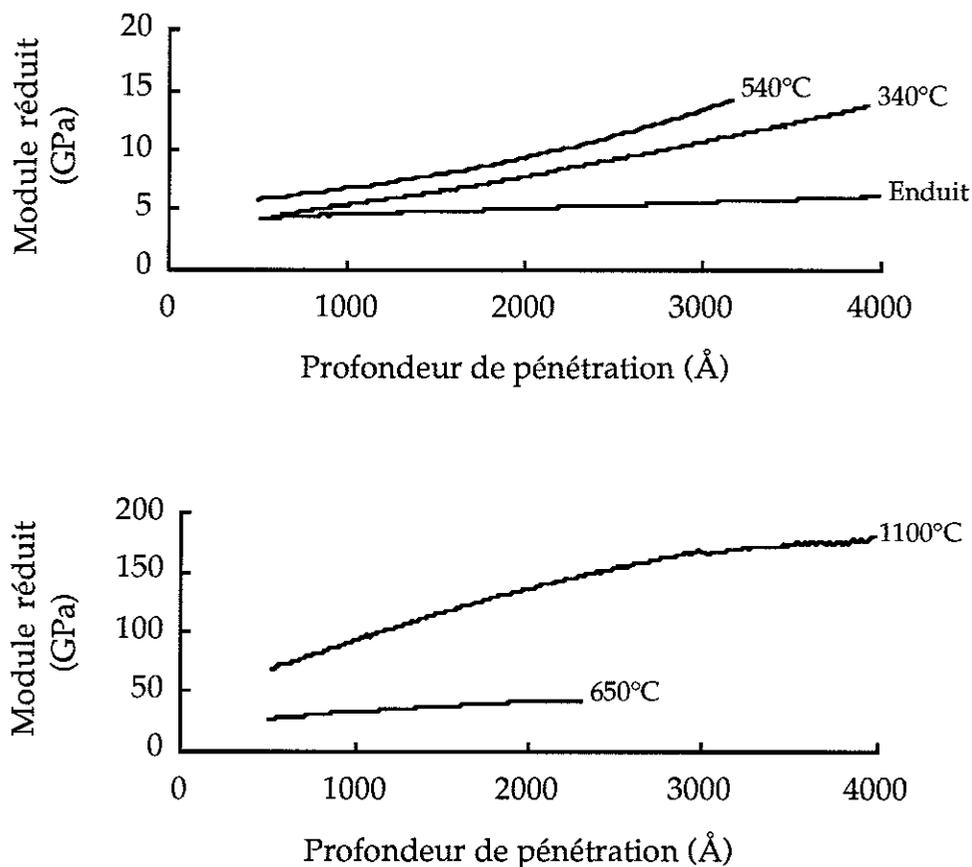


Figure IV.13 : Evolution du module réduit calculé à partir des mesures dynamiques de raideur en fonction de la température de traitement thermique pour différentes température de transformation du précurseur.

Contrairement aux mesures de dureté, nous observons que le module ainsi calculé croît avec la profondeur indentée. En effet, l'influence du substrat, dans notre cas de module plus élevé que le dépôt (module d'Young du tungstène : 440 GPa), est beaucoup plus importante et se manifeste plus tôt lors de la détermination du module que de la dureté. Cela peut s'expliquer si l'on compare le volume de matériau sollicité en déformation plastique et élastique lors d'une indentation. Ce volume représente une demi-sphère autour de l'empreinte. Son rayon vaut alors trois fois le rayon équivalent de l'empreinte pour les déformations plastiques alors qu'il vaut dix fois celui-ci pour les déformations élastiques (K.L. Johnson, 1985). Le module élastique mesuré lors des essais de nanodureté correspond donc à un module réduit apparent de l'ensemble dépôt sur substrat.

Notre objectif est d'évaluer le module élastique du matériau constituant le dépôt, il nous faut donc extraire cette valeur des mesures globales. Il existe dans la littérature des modèles qui proposent des solutions pour résoudre ce problème.

M.F. Doerner (1986) propose une relation qui permet de tenir compte de l'effet du substrat et exprime le module d'Young global  $E_g$  mesuré par l'expérience en fonction des modules du film  $E_f$  et du massif  $E_m$ . Le module d'Young équivalent pour l'ensemble massif/couche mince est alors donné par :

$$E_g = \left( \frac{1-\nu_f^2}{E_f} (1-e^{-\alpha t/h_{\text{eff}}}) + \frac{1-\nu_m^2}{E_m} e^{-\alpha t/h_{\text{eff}}} \right)^{-1} \quad [14]$$

avec  $h_{\text{eff}}$  l'enfoncement avec un indenteur idéal,  $t$  l'épaisseur de la couche et  $\alpha$  un coefficient d'ajustement de la décroissance des exponentielles. Ce coefficient est obtenu empiriquement par une série d'expériences. Dans le cas de l'indentation d'une couche mince de tungstène sur un substrat de silicium, la valeur  $\alpha = 0,25$  permet une bonne évaluation des modules.

La solution proposée par R.B. King (1987) repose sur du calcul numérique et des techniques d'intégration. Il construit numériquement des courbes pouvant servir d'abaques pour la détermination du rapport des modules d'Young de la couche et du substrat à partir du rapport des raideurs mesurées avec et sans la couche et du rapport entre le rayon de contact équivalent et l'épaisseur de la couche. Approfondissant le modèle proposé par M.F. Doerner (1986), il montre aussi que le coefficient correctif  $\alpha$  n'est pas constant mais dépend du rapport entre l'épaisseur de la couche et l'enfoncement (il est en revanche indépendant du rapport des modules de la couche et du substrat). Il donne les courbes d'évolution de ce paramètre en fonction de la géométrie de l'indenteur. Ce modèle est néanmoins mal adapté à

l'étude de films mous sur un substrat dur (les abaques sont très imprécises pour cette configuration). Il n'est de toute façon pas simple d'utilisation à cause de la dépendance entre le coefficient correctif  $\alpha$  et l'enfoncement.

Nous proposons une modélisation plus simple qui ne nécessite pas la mise en œuvre de méthodes numériques ni la détermination expérimentale d'un coefficient correctif. De plus, nous tenons compte de la contribution de la couche de manière plus réaliste en écrivant pour sa raideur l'expression issue du comportement d'une couche mince entre deux massifs rigides [16].

Considérons un film mince élastique homogène (module réduit  $E_f$ , raideur  $K_f$ ) d'épaisseur  $h_o$ , adhérent à un massif semi-infini lui aussi élastique et homogène (module réduit  $E_m$ , raideur  $K_m$ ). Si l'on appuie un poinçon cylindrique de rayon a grand devant l'épaisseur du film  $h_o$  (schéma figure IV.14), la raideur  $K_g$  du contact (raideur équivalente globale) est donnée par l'association en série des raideurs des deux matériaux (film et massif) et l'on a :

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} \quad [15]$$

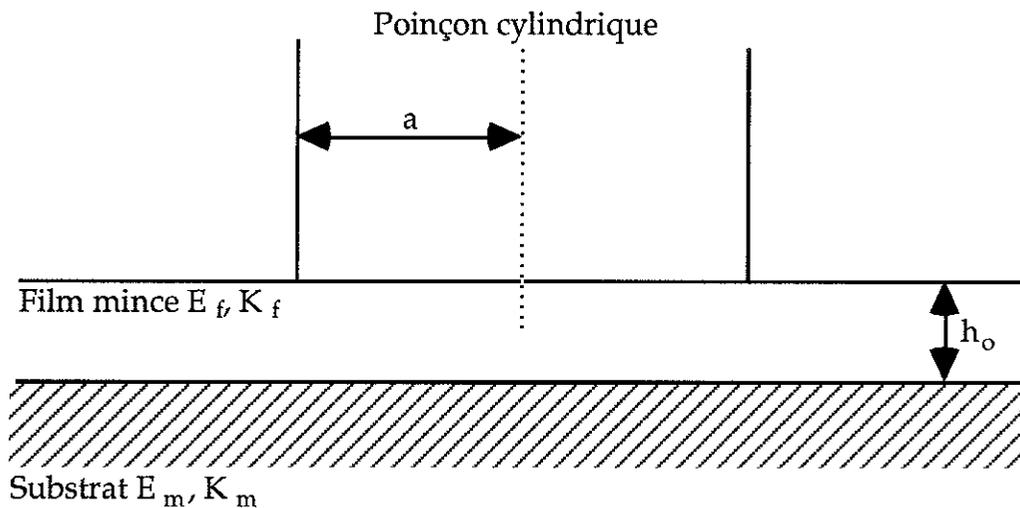


Figure IV.14 : Schéma du système utilisé pour la modélisation.

D'autre part, les raideurs  $K_f$  et  $K_m$  sont reliées aux modules d'Young réduits par les formules suivantes:

film mince ( $a > h_o$ ) 
$$K_f = \pi a^2 E_f / h_o \quad [16]$$

$$\text{massif semi-infini} \quad K_m = 2E_m a \quad [17]$$

Dans notre cas, l'épaisseur du dépôt n'est pas petite devant la dimension de l'empreinte. Nous ne pouvons donc pas appliquer directement ce résultat. Pour les grandes épaisseurs de dépôt ( $h_o \geq a$ ), le film tend à se comporter comme un massif semi-infini. Nous introduisons donc une fonction correctrice  $f_1(a)$ , polynomiale de la forme  $1 + \alpha a^n$ , dans l'équation [16] (expression concernant le film) qui devient alors  $K_f = f_1(a)\pi a 2E_f/h_o$ , afin d'assurer une transition continue film mince/film épais.

Cette transition est assurée si l'on prend

$$f_1(a) = 1 + \frac{2h_o}{\pi a} \quad [18]$$

D'autre part, si le module du film est égal au module du massif, la raideur équivalente globale doit être égale à la raideur du massif. Cette condition est satisfaite si l'on introduit de la même façon une deuxième fonction correctrice  $f_2(a)$  dans l'équation [17] (raideur du massif).

On a alors

$$\frac{1}{K_g} = \frac{h_o}{f_1(a)\pi a^2 E_f} + \frac{1}{f_2(a)2aE_m} \quad [19]$$

Et le calcul donne

$$f_2(a) = 1 + \frac{2h_o}{\pi a} \quad [20]$$

Les deux fonctions correctives introduites,  $f_1$  et  $f_2$ , sont égales.

La raideur équivalente globale,  $K_g$ , du film mince adhérent au massif semi-infini est donc donnée par

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{1 + 2h_o/\pi a} \left[ \frac{h_o}{\pi a^2 E_f} + \frac{1}{2aE_m} \right] \quad [21]$$

La raideur globale est ici exprimée en fonction du rayon  $a$  du poinçon plan cylindrique.

Nous avons établi (équation [6]) la relation géométrique qui permet de passer du poinçon plan à l'indenteur trigonal équivalent. Cette relation est la suivante :

$$2a = \frac{\delta}{\beta} \quad \text{avec } \beta = 0,1774 \quad (X = 115,2^\circ)$$

où  $\delta$  est l'enfoncement (nous prenons  $\delta = (1+0,2)(h_R+h_o)$ ).

A partir de la mesure en continu de la raideur globale dépôt/substrat, connaissant le module élastique du substrat ( $E_m = E(\text{tungstène})/(1-\nu^2) \approx 480 \text{ GPa}$ ) et en utilisant la relation géométrique [6] dans l'équation [21], nous pouvons calculer simplement le module réduit  $E_f$  du dépôt.

L'évolution en fonction de la profondeur de pénétration du module réduit  $E_f$  des dépôts calculé à partir de la raideur globale en utilisant le modèle précédent est tracée figure IV.15 pour les différentes températures de transformation.

Pour toutes les températures de chauffage, le module du dépôt ainsi calculé est à peu près constant avec l'enfoncement contrairement au module global dépôt/substrat mesuré (figure IV.13). Cette méthode nous permet donc d'avoir une bonne estimation du module moyen du dépôt. Dans le cas où l'on voudrait extraire le gradient de propriétés mécaniques du dépôt, s'il existe, une modélisation plus fine serait à mettre en oeuvre.

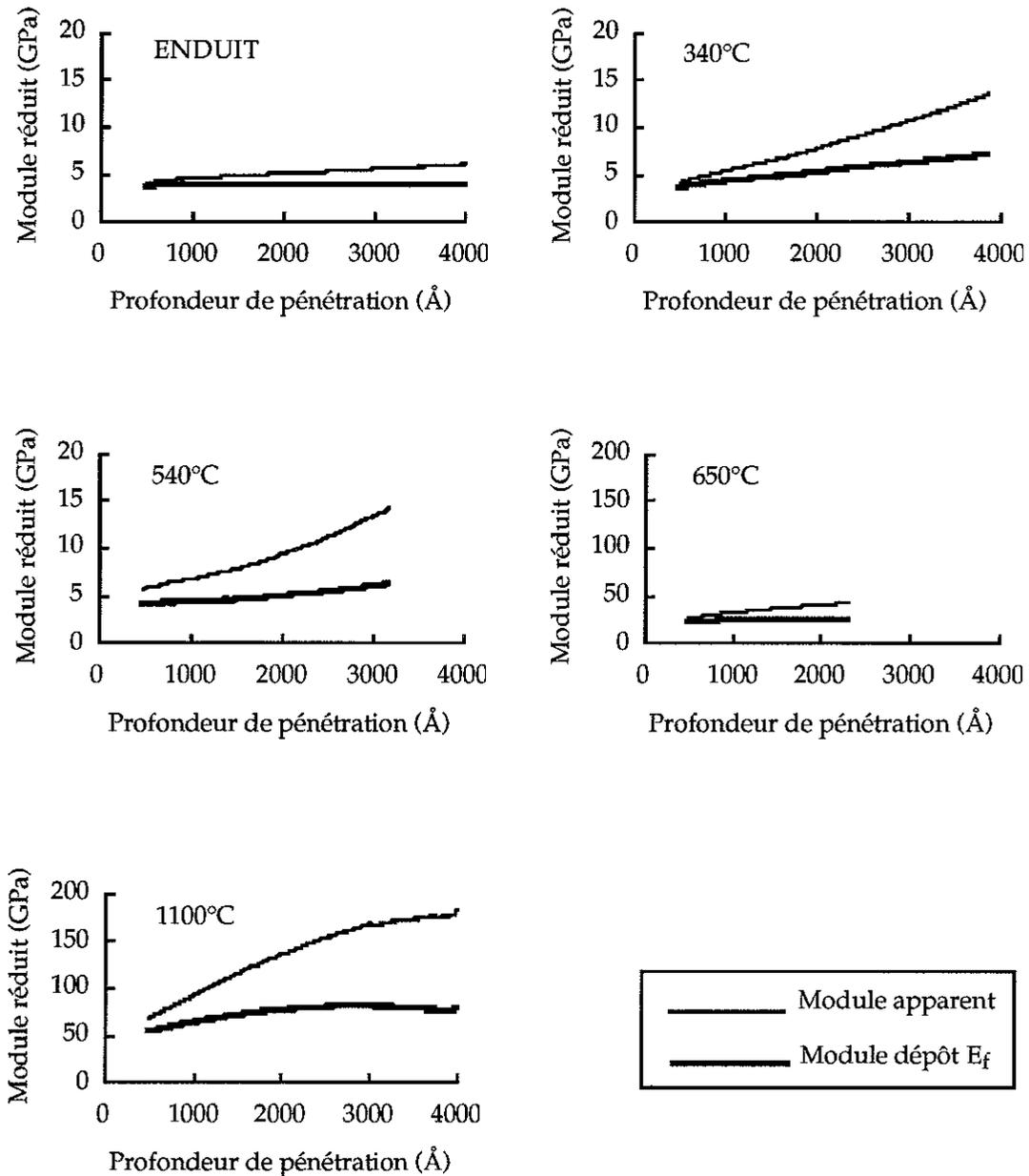


Figure IV.15 : Détermination du module réduit  $E_f$  des dépôts à partir de la raideur globale mesurée.

### b) Evolution du module en fonction de la température

Le modèle proposé nous a permis d'évaluer, pour chacun des dépôts étudiés, une valeur moyenne du module d'Young réduit. Nous avons reporté ces valeurs ainsi que les valeurs de module réduit obtenues par microindentation sur les échantillons massifs sur une même courbe en fonction de la température de chauffage (figure IV.16).

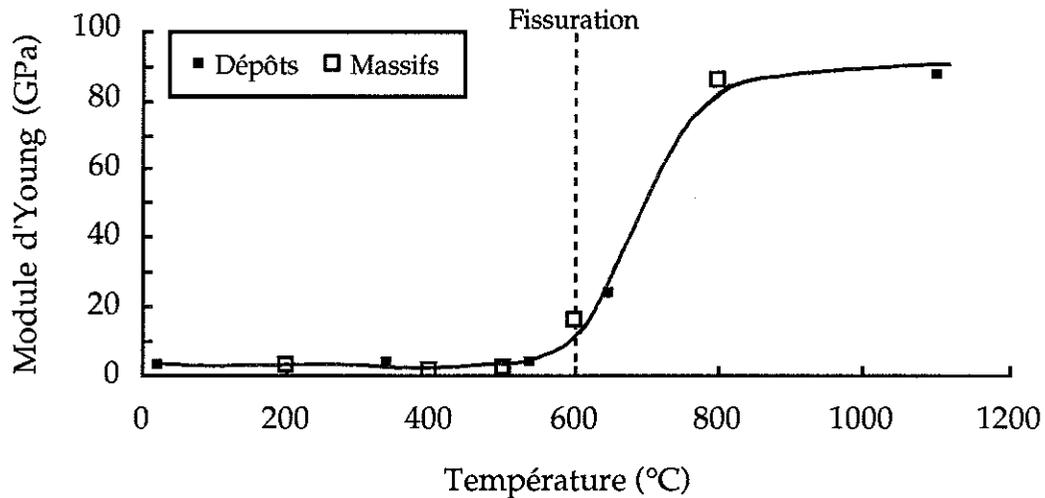


Figure IV.16 : Evolution du module réduit du dépôt en fonction de la température de chauffage.

Jusqu'à 550°C, le module réduit du matériau reste constant, 3 à 4 GPa, puis il croît brutalement jusqu'à 800°C environ où il atteint 85 GPa. La fissuration des dépôts (600°C environ) se produit au début de cette brutale augmentation de module.

On trouve, dans la littérature, des valeurs de modules élastiques déterminées pour des fibres céramiques issues de la pyrolyse de polysilazanes, sollicitées en traction. Les modules ainsi mesurés dépendent essentiellement du diamètre des fibres considérées mais aussi des précurseurs employés. Ils sont généralement compris entre 4 GPa et 260 GPa. B.G. Penn (1982) trouve expérimentalement une dépendance linéaire entre le logarithme du diamètre  $d$  de la fibre et de son module élastique en traction  $E$ . La relation est la suivante,  $E(\text{en GPa}) = 2.10^{13} d^{-2}$  ( $d$  en  $\mu\text{m}$ ). Pour des fibres de diamètre 9,9  $\mu\text{m}$  pyrolysées à 1200°C, le module mesuré est de 201 GPa alors qu'il n'est que de 4 GPa pour des fibres de 73,7  $\mu\text{m}$ . L'extrapolation de cette relation conduit à une valeur de module élastique de 690 GPa pour des fibres de 5,5  $\mu\text{m}$ ! Selon le précurseur employé, R.R. Wills (1983) mesure un module élastique compris entre 60 GPa et 200 GPa. Les valeurs de modules les plus élevées, 240 GPa à 260 GPa sont obtenues pour des fibres céramiques de diamètre 10 à 15  $\mu\text{m}$  issues de la pyrolyse de l'hydridopolysilazane (G.E. Legrow 1987, R.M. Salinger 1988).

Compte-tenu des variations importantes observées en ce qui concerne le module élastique des fibres céramiques, suivant les précurseurs et suivant la dimension des fibres, il nous paraît très difficile de comparer ces valeurs au module que nous mesurons pour nos dépôts. En effet, la géométrie est très différente ainsi que le mode de sollicitation (indentation et non traction).

## **IV.5. DISCUSSION - CONCLUSION**

Avant de conclure ce chapitre par la synthèse et l'analyse des essais de caractérisations mécaniques (nanodureté essentiellement), rappelons que ces essais ont été effectués à la température ambiante alors que la fissuration des dépôts est observée à chaud (température moyenne de 580°C) pendant la montée en température. Il est généralement admis que les propriétés mécaniques d'un matériau à chaud sont différentes de celles à température ambiante. Cette différence est surtout sensible dans le cas des polymères (matériaux viscoélastiques) faiblement réticulés. Elle l'est d'autant moins dans notre cas que la transformation du précurseur est avancée. Il est montré, pour un polymère, que plus il est réticulé, plus le plateau de température pendant lequel il est à l'état caoutchoutique est grand et plus son module à l'état caoutchoutique est élevé et se rapproche du module à l'état vitreux. (I.M. Ward, 1971). Pour une céramique, la chute des propriétés mécanique ne devient importante que pour une température supérieure à la moitié de sa température de fusion (D. Tabor, 1970). La caractérisation mécanique que nous avons effectuée nous donne donc un bon ordre de grandeur des propriétés du matériau lors du phénomène critique de fissuration des dépôts.

### **A. Synthèse des résultats des essais de caractérisations mécaniques**

L'étude de l'évolution de l'index élastoplastique  $h_R/h_T$  du matériau en fonction de la température de transformation  $\theta_f$  montre une première transition brutale dans le comportement global du matériau. A  $\theta_f=400^\circ\text{C}$ , le matériau présente un comportement essentiellement élastique et non plus élastoplastique (voir figure IV.10). Cette transition apparaît aussi clairement si l'on regarde l'évolution du rapport  $H/E$  (dureté sur module élastique) du matériau en fonction de l'avancement de sa transformation. Si l'on calcule le rapport  $H/E$ , on observe que jusqu'à  $\theta_f=400^\circ\text{C}$ , il vaut environ 0,035 à 0,04 alors qu'à partir de  $400^\circ\text{C}$ , il augmente brutalement pour atteindre 0,09 environ, valeur qui reste stable pour les températures de transformation plus élevées. Il apparaît donc une première température de transition du matériau qui se situe aux alentours de  $400^\circ\text{C}$ . Entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , aucune autre transition n'apparaît ( $h_R/h_T$  reste inférieur à 0,15). Sur le plan des étapes de la transformation chimique du matériau, cette zone de températures ( $400^\circ\text{C}/500^\circ\text{C}$ ) correspond à un important dégagement d'ammoniac, phénomène qui accompagne la réticulation thermique du précurseur (création de liaisons Si-N). Le précurseur est toujours à l'état de polymère (sa densité est toujours faible,  $d = 1,3$  environ) mais il est réticulé : c'est à ce moment que le réseau est le plus lié. A cette étape de la

transformation, le matériau peut être décrit comme un ensemble de ressorts souples (le module élastique du dépôt est encore faible,  $E = 3$  GPa environ) liés entre eux.

L'étude de l'évolution de l'épaisseur, de la dureté et du module élastique du dépôt en fonction de la température met en évidence une seconde température clef de la transformation du précurseur, aux alentours de  $550^{\circ}\text{C}/600^{\circ}\text{C}$ . Cette température est particulièrement marquée si l'on trace l'évolution des variations relatives de ces paramètres en fonction de la température (figure IV.17).

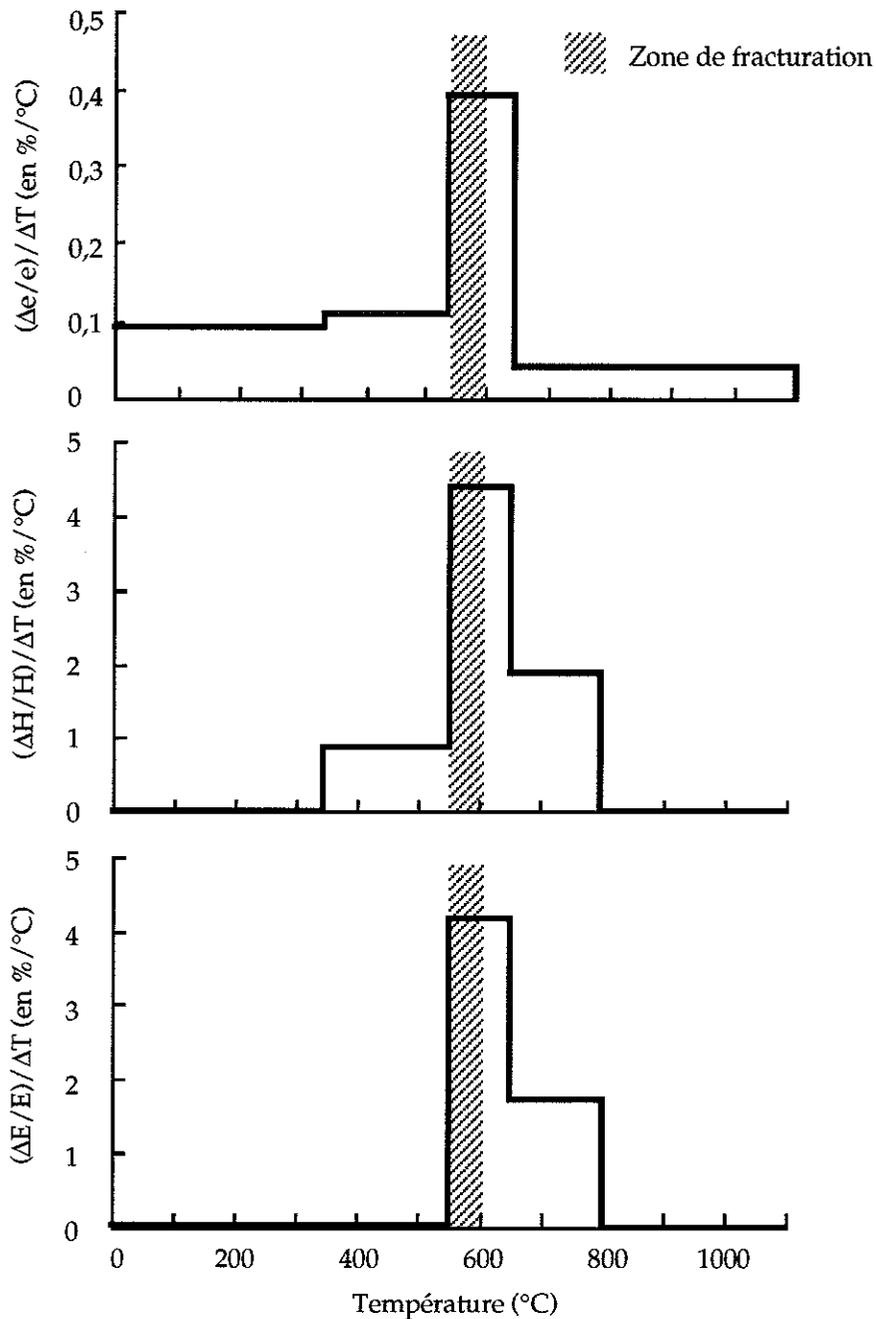


Figure IV.17 : Evolution des variations relatives de l'épaisseur  $e$ , de la dureté  $H$  et du module élastique  $E$  en fonction de la température de transformation.

On observe nettement sur ce graphe que la région de température 550°C/600°C est une zone de température critique pour le matériau : dans cette région, la variation relative des propriétés mécaniques du dépôt (dureté, module élastique) ainsi que le taux de déformation verticale sont les plus élevés. La fissuration des dépôts se produit dans cette région de température ( $\theta_f = 580^\circ\text{C}$ ).

### **B . Analyse des résultats - Discussion**

L'observation en microscopie optique des dépôts pendant le traitement thermique nous a montré que la fissuration des dépôts est de type fragile. Dans le cadre de la mécanique de la rupture fragile, nous avons vu dans le chapitre III que la rupture intervient par la propagation d'une fissure (défaut) préexistante, de taille caractéristique  $a$ , dans le matériau sous l'action d'une contrainte  $\sigma$ . Un des critères de rupture utilisés dans le cadre de la mécanique de la rupture fragile est le facteur d'intensité de contrainte  $K$ . Il est défini par  $K = \sigma\sqrt{\pi a}$ . La rupture se produit quand le facteur d'intensité de contrainte  $K$  atteint une valeur critique  $K_C$  appelée ténacité (H.D. Bui, 1978).

Nous avons vu (chapitre III) que dans le cas de la propagation de fissures cohésives dans un film mince d'épaisseur  $h$ , le facteur d'intensité de contrainte en mode I est indépendant de la longueur de la fissure. Il est donné par (G.Gille 1984, M.S. Hu 1988) :

$$K_I = \Omega_C(\Sigma)\sigma\sqrt{h} \quad [22]$$

M.S. Hu (1988) propose pour  $\Omega_C(\Sigma)$  une valeur comprise entre 1 et 5. Cette valeur dépend de la contrainte relative dans le film  $\sigma/Y$  et du rapport des modules élastiques du film et du substrat  $\Sigma$ . Dans notre cas, nous avons  $\Omega_C(\Sigma) \approx 1,5$ . De cette expression de  $K_I$ , il est possible d'extraire une épaisseur critique  $h_c$  en dessous de laquelle le dépôt ne se fissure pas ou pour laquelle la propagation de la fissure s'arrête (schéma figure IV.18 et photo figure II.7 chapitre II) :

$$h_c = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma}\right)^2 \frac{1}{\Omega_C(\Sigma)^2} \quad [23]$$

$K_{Ic}$  est la ténacité du matériau constituant la couche.

A partir de cette expression, nous allons déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur critique pour nos dépôts.

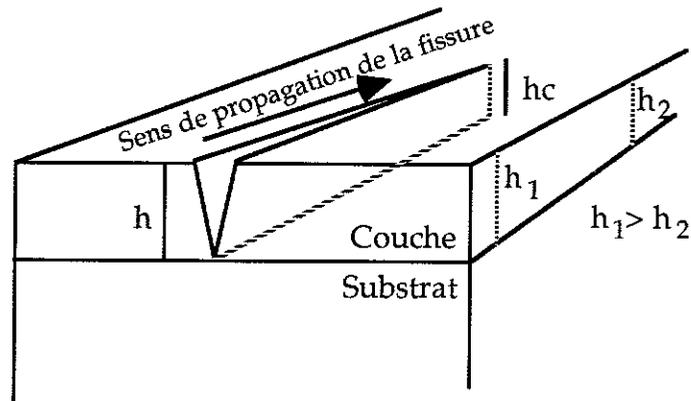


Figure IV.18 : Schéma de la propagation d'une fissure dans une couche mince d'épaisseur variable.  $h_c$  est l'épaisseur critique de la couche pour laquelle la fissure s'arrête.

Les valeurs de ténacité des polymères et des céramiques sont inférieures à  $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  (figure IV.19, M.F. Ashby, 1980). Nous prendrons pour le calcul  $K_{Ic} = 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Cette approximation conduit à surestimer l'épaisseur critique que nous calculons.

Matériau	$G_c/\text{kJ m}^{-2}$	$K_{Ic}/\text{MN m}^{-3/2}$
Métaux purs ductiles (ex : Cu, Ni, Ag, Al)	100-1000	100-350
Acier à rotors (A533; Discalloy)	220-240	204-214
Acier pour réservoir sous pression (HY 130)	150	170
Acier à haute résistance (HSS)	15-118	50-154
Acier doux	100	140
Alliages de titane (Ti-Al6V4)	26-114	55-115
PRFVs	10-100	20-60
Bois usuels, fissure $\perp$ au grain	8-20	11-13
Fibre de bore/époxyde	17	46
Acier à moyenne teneur en carbone	13	51
Polypropylène	8	3
Polyéthylène (faible densité)	6-7	1
Polyéthylène (haute densité)	6-7	2
ABS/polystyrène	5	4
Nylon	2-4	3
Béton armé	0,2-4	10-15
Fonte	0,2-3	6-20
Polystyrène	2	2
Bois usuels, fissure // au grain	0,5-2	0,5-1
Polycarbonate	0,4-1	1,0-2,6
Cermets carbure de tungstène/cobalt	0,3-0,5	14-16
PMMA	0,3-0,4	0,9-1,4
Epoxydes	0,1-0,3	0,3-0,5
Granit	0,1	3
Polyester	0,1	0,5
Nitride de silicium, $\text{Si}_3\text{N}_4$	0,1	4-5
Beryllium	0,08	4
Carbure de silicium, SiC	0,05	3
Magnésic, MgO	0,04	3
Béton (non armé)	0,03	0,2
Calcite (marbre, calcaire)	0,02	0,9
Alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02	3-5
Schiste	0,02	0,6
Verre sodique	0,01	0,7-0,8
Porcelaine électrique	0,01	1
Glace	0,003	0,2*

\*Valeurs à température ambiante s'il n'y a pas d'astérisque.

Figure IV.19 : Valeurs de ténacité  $K_{Ic}$  et d'énergie de rupture  $G_c$  pour différents matériaux (d'après Ashby et Jones, 1980).

D'autre part, il faut pour ce calcul évaluer les contraintes dans le dépôt. Pour cela, la première étape consiste à déterminer les déformations du dépôt. La seule mesure de déformation accessible par l'expérience est celle liée au retrait perpendiculaire au plan de la couche.

Jusqu'à  $\theta_f = 250^\circ\text{C}$  environ, nous pouvons attribuer le retrait vertical à la fusion du polymère. Ce retrait n'engendre pas, dans le dépôt, de déformations génératrices de contraintes. En effet, des analyses thermomécaniques\* entre  $23^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  (essais de traction alternée avec une déformation de 0,2% à une fréquence  $f$  de 1 Hz) ont été effectuées sur des revêtements épais ( $50\ \mu\text{m}$  environ) de précurseur, déposés sur un film thermostable de Kapton®. Elles montrent une transition du précurseur pour une température de  $153^\circ\text{C}$ . D'autre part, la tangente de l'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ ) est constante entre  $180^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{tg}\delta = 0,03$ , d'où un temps de relaxation du polymère ( $\tau = 1/2\pi f \text{tg}\delta$ ) égal à 5 secondes environ. Ce temps de relaxation est suffisamment court par rapport à la vitesse de montée en température pour permettre la relaxation des contraintes.

Au delà, la déformation verticale  $\varepsilon_v$  observée est due à la transformation du précurseur. Nous sommes dans la situation d'un état de contrainte plane. En effet, la contrainte dans la direction perpendiculaire à la surface du dépôt (surface libre) est nulle. Si nous supposons que le matériau est tel que son coefficient de Poisson  $\nu$  est égal à zéro, la déformation dans le plan du dépôt  $\varepsilon$  est alors identique à la déformation verticale. Si maintenant le coefficient de Poisson est  $\nu \neq 0$ , la relation entre la déformation verticale  $\varepsilon_v$  et horizontale  $\varepsilon$  est donnée par :

$$\varepsilon_v = \varepsilon \left( 1 + \frac{2\nu}{1-\nu} \right) \quad [24]$$

Nous allons nous placer dans ce cas en prenant  $\nu = 0,5$  (matériau incompressible). L'équation [24] nous donne alors  $\varepsilon_v = 3\varepsilon$ . Pour évaluer les déformations subies par le dépôt, parallèlement au plan de sa surface, nous considérons des grandes déformations :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_v}{3} = \frac{1}{3} \text{Log} \left( \frac{\text{épaisseur finale}}{\text{épaisseur initiale}} \right) \quad [25]$$

---

\* Essais réalisés par Y. Giraud et D. Bonvin, Centre de Recherches des Carrières, Rhône-Poulenc.

Si le dépôt est adhérent au substrat, ces déformations sont génératrices de contraintes  $\sigma$ , données dans le cas d'une loi de comportement élastique par :  $\sigma = Ee$  (E module d'Young). Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des déformations et des contraintes ainsi calculées pour différentes températures dans la zone critique de températures.

Température (°C)	Module d'Young (GPa)	Déformation dans le plan de la couche	Contrainte (GPa)
540	4,3	0,21	0,9
600	16,5	0,28	4,5
650	24	0,36	8,5

Tableau IV.1 : Evaluation de la contrainte dans le dépôt.

L'augmentation du retrait cumulée à l'augmentation brutale du module d'Young (multiplié par 6) entre 540°C et 650°C conduit à un très net accroissement de la contrainte dans le dépôt (multipliée par 10).

A partir des évaluations de la contrainte dans le dépôt aux différentes températures, nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur critique à ces mêmes températures. Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le tableau IV.2 ainsi que, pour comparaison, l'épaisseur mesurée du dépôt à ces températures.

Température (°C)	Contrainte (GPa)	Epaisseur critique ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur mesurée ( $\mu\text{m}$ )
540	0,9	9	1,7
600	4,5	0,4	1,4*
650	8,5	0,1	1,1

\*Valeur estimée en supposant le retrait linéaire entre 540°C et 650°C

Tableau IV.2 : Estimation de l'épaisseur critique du dépôt et comparaison avec l'épaisseur mesurée.

Cette estimation montre que vers 600°C, l'épaisseur de la couche devient inférieure à l'épaisseur critique de fissuration. Ceci permet d'expliquer par une analyse mécanique, la fissuration brutale des dépôts observée dans cette zone de température.

Une analyse complémentaire, sur le plan énergétique, permet d'aboutir à la même conclusion. L'énergie emmagasinée dans la couche par unité de surface,  $G$ , s'exprime en fonction du module élastique  $E$  et du facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  par  $G = K_I^2/E$  (H.D. Bui, 1978). L'expression [21] permet d'écrire :

$$G = \frac{\Omega^2(\Sigma) \sigma^2 h}{E} \quad [26]$$

Le calcul nous donne pour les températures précédentes (en prenant toujours  $\Omega(\Sigma) = 1,5$ ) :

- $\theta = 540^\circ\text{C}$        $G = 720 \text{ J/m}^2$
- $\theta = 600^\circ\text{C}$        $G = 3870 \text{ J/m}^2$
- $\theta = 650^\circ\text{C}$        $G = 7450 \text{ J/m}^2$

Cette estimation de l'énergie élastique par unité de surface montre qu'elle augmente au fur et à mesure de la transformation du dépôt qui passe de l'état polymère à l'état céramique. Or, l'énergie de rupture des céramiques est inférieure à celle des polymères (figure IV.19 M.F. Ashby, 1980) et les valeurs que nous avons estimées pour  $G$  sont supérieures à celle des céramiques. C'est donc à la fois la transformation du matériau, passage polymère/céramique (augmentation des propriétés mécaniques), et l'augmentation des contraintes liée au retrait du matériau qui provoque la fissuration des couches.

Ces analyses montrent que l'épaisseur du dépôt est un paramètre critique de la fissuration. Il existe une épaisseur en dessous de laquelle, la couche ne se fissure pas. Ce point a été observé expérimentalement en réalisant des dépôts à partir de solutions de précurseur plus diluées (2% en polymère). Dans ce cas, seuls les bords des dépôts, plus épais, sont fissurés.

L'autre paramètre sur lequel intervenir est la contrainte dans le dépôt. Pour la réduire, il est possible d'agir sur le retrait ou sur la variation du module élastique. Par exemple, l'utilisation d'un matériau précurseur formé de deux constituants (au moins) dont les températures de transformation sont différentes permettrait d'étaler sur l'échelle de température, la variation des propriétés mécaniques. B. Arkles (1986)

compare les pertes de masse pendant la pyrolyse de deux précurseurs  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}]_3$  et  $[\text{SiCH}_3\text{H-NCH}_3]_3$  et du copolymère formé à partir des deux précédents soit  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}]_2[\text{SiCH}_3\text{H-NCH}_3]_2$ . La pyrolyse du copolymère conduit à un rendement en céramique (50-55%) très supérieur à ceux des polymères pyrolysés individuellement, 5 à 10% pour  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}]_3$  et 15 à 20% pour  $[\text{SiCH}_3\text{H-NCH}_3]_3$ , mais surtout la perte de masse est moins brutale dans le cas du copolymère (elle est répartie sur plusieurs centaines de degrés) que dans le cas des polymères seuls (figure IV.20).

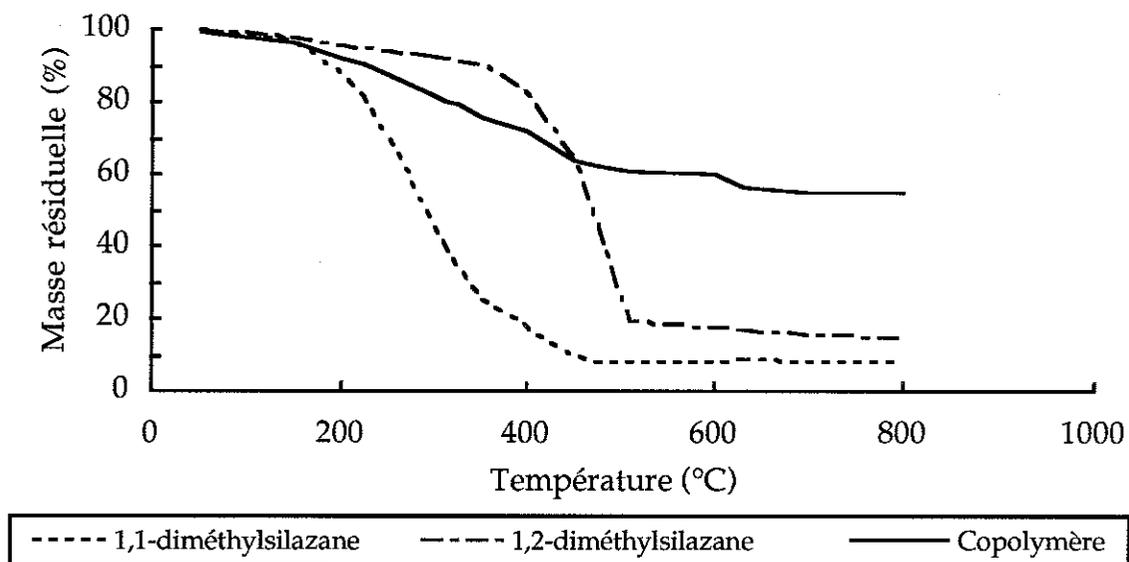


Figure IV.20 : Comparaison des courbes de perte de masse pour différents précurseurs : deux polymères et un copolymère formé à partir des deux polymères (d'après B. Arkles, 1986).

En prenant un deuxième constituant inerte en fonction de la température (inclusions solides), on obtiendrait aussi une minimisation du retrait. D. Seyferth (1984b) a utilisé un mélange de poudre SiC et de précurseur polysilazane en solution et a obtenu par pyrolyse des petits massifs cylindriques de céramique avec un faible retrait (16%) ainsi que des fibres céramiques flexibles. Combiné au frittage, ce type de mélange est aussi utilisé pour l'élaboration de composites  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  (Riedel, 1989). R. Riedel pyrolyse à 1000°C sous argon un mélange constitué d'un polymère précurseur de carbure de silicium liquide contenant de la poudre de nitrure de silicium avant de réaliser un frittage du composé à 1850°C. Cette pyrolyse préalable permet d'éviter l'apparition des contraintes dues à la différence de comportement des deux composants lors d'un frittage classique.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est la compréhension des phénomènes de fissuration spontanée lors de la transformation par pyrolyse d'un film mince de polymère précurseur (polysilazane) en céramique de type "SiCN".

Deux aspects principaux sont développés : l'analyse du comportement des dépôts lors de leur élaboration par micro-pyrolyse et leur caractérisation mécanique par nanodureté instrumentée.

Une étude bibliographique préliminaire nous permet de décrire les transformations chimiques globales de ce précurseur. Deux points essentiels liés à la fissuration des dépôts sont à retenir : les départs de gaz et d'oligomères pendant le chauffage ainsi que le retrait lié à la densification du matériau. De plus, il faut noter l'extrême sensibilité du polymère à l'oxygène, élément nuisible pour la résistance de la céramique finale à haute température. Cela impose un contrôle de l'atmosphère lors de la fabrication des céramiques.

L'analyse du comportement en fissuration des dépôts lors de leur élaboration est réalisée au moyen d'un dispositif de micro-pyrolyse que nous avons développé spécifiquement pour cette étude. Son originalité est de permettre la visualisation de la surface du dépôt au cours du traitement thermique. Il autorise le contrôle de l'atmosphère. La température de transformation est mesurée en continu pendant l'essai. Le dépôt du polymère est effectué à partir du précurseur en solution semi-diluée.

L'observation de la surface des dépôts de polysilazane pendant le traitement thermique sous atmosphère d'azote ou d'argon, nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes au cours de la transformation du polymère en céramique. Dans un premier temps, le polymère passe par une étape de fusion (vers 140°C). Elle permet la relaxation des contraintes dues à l'enduction initiale. Aux alentours de 580°C, les dépôts se fissurent brutalement (fissuration cohésive) et forment des platelets qui se rétractent pendant la suite de la montée en température. Ils se décolle ensuite partiellement du substrat (fissuration adhésive). Nous n'avons pas observé de modification de l'aspect des dépôts lors du refroidissement. Suivant la nature physicochimique de l'atmosphère dans l'enceinte, nous avons mis en évidence différents types de comportements, en particulier une variation de la température de

fissuration des dépôts. La caractérisation chimique des céramiques finales montre que lorsqu'elles sont élaborées sous azote ou argon, elles sont essentiellement constituées de silicium, d'azote, de carbone et d'oxygène. Elles sont très oxydées en surface sur une épaisseur inférieure à 1000Å. De plus, nous montrons que les différents comportements en fissuration observés correspondent à des compositions chimiques différentes. Par exemple, pyrolysés en présence de vapeur d'eau, les dépôts sont constitués de silice.

Une description des mécanismes de fissuration est effectuée à l'aide de modélisations mécaniques issues dans un premier temps de la littérature. Le retrait dû à la transformation du matériau induit des contraintes de traction au sein du dépôt. Lorsque ces contraintes deviennent suffisamment importantes, des fissures cohésives se propagent si l'épaisseur de la couche est supérieure à une épaisseur critique. La fissuration adhésive quant à elle peut être appréhendée à l'aide des équations du pelage pour quantifier le décollement spontané des dépôts. Dans un deuxième temps, cette description de la fissuration cohésive et adhésive est complétée par la construction d'un modèle monodimensionnel simple, inscrit dans le cadre de la théorie de la rupture élastique fragile. La simulation issue de ce modèle est cohérente avec les observations in-situ du comportement de nos dépôts.

Les essais de caractérisation mécanique par nanodureté instrumentée, interprétés en tenant compte de l'influence du substrat, nous permettent de quantifier les évolutions de la dureté et du module élastique des dépôts en fonction de la température de transformation du précurseur. La température de fissuration s'avère être la température fondamentale de la transformation du polymère en céramique. Une variation brutale des propriétés mécaniques est constatée dans cette zone de température (550°C-650°C). L'augmentation brutale du module d'Young (multiplié par 6) couplée à l'augmentation du retrait (40% d'augmentation relative) conduit à un très fort accroissement de la contrainte dans le dépôt (multipliée par un facteur 10). La traction devient alors suffisante pour provoquer la fissuration du dépôt. Ces résultats prouvent que la fissuration résulte de la transition polymère/céramique.

La maîtrise de cette transition est une des clefs pour l'obtention de couches minces céramiques sans défaut. Par exemple, une réduction du retrait dans cette zone critique peut être obtenue avec un précurseur chargé en inclusions solides. Ou encore, l'utilisation d'un mélange de polymères dont les températures de transformation seraient différentes permettrait d'étaler la transition polymère/céramique sur une plus grande plage de température.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amano T., Hirai T., Izaki K., 1989, *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A*, **34** [2], 171-185.
- Arkles B. (January 1986), *J. Electrochem. Soc.*, 233-234.
- Ashby M.F. and Jones D.R.H. (1980), in "Mechanical Properties of Engineering Materials", Pergamon Press, Oxford.
- Atkins A.G. Tabor D. (1965), *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 149-164.
- Barô A.M., Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Stoll E., Baratoff A., Salvan F. (1984), *Phys. Rev. Lett.*, **52** [15].
- Barrenblatt G.I. (1962), *Adv. Mech.*, **7**, p 55.
- Batthacharya A.K., Nix W.D. (1988a), *Int. J. Solids Structures*, **24** [9], 881-891.
- Batthacharya A.K., Nix W.D. (1988b), *Int. J. Solids Structures*, **24** [12], 1287-1298.
- Bauer C.L., Farris R.J. (1987) in "Polymers for High Technology", American Chemical Society, Washington DC, chap.23, 270-278.
- Bauer C.L., Farris R.J., Vratsanos M.S. (1988), *J. Coatings Technol.*, **60** [760], 51-55.
- Bauer M., Kapsa Ph., Loubet J.L., Ramos S.M.M., Canut B., Gea L., Thevenard P. (1992), *Tribology International*, accepté pour publication Août 92.
- Bauer M. (1991), Thèse Ecole Centrale de Lyon n°91-28.
- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. (1982), *Phys. Rev. Lett.*, **49**, p 57.
- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. (1983), *Phys. Rev. Lett.*, **50**, p 120.
- Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. (1986), *Phys. Rev. Lett.*, **56** [9], 930-933.
- Bishop R.F., Hill R., Mott N.F. (1945), *Proc. Phys. Sci.*, **57**, part 3, 147-159.
- Blum Y.D. (1989), *J. Mater. Sci.*, **24**, 1707-1718.
- Bui H.D. (1978), "Mécanique de la rupture fragile", Masson, Paris.
- Bull S.J., Page T.F., Yoffe E.H. (1989), *Philosophical Magazine Letters*, **59** [6], 281-288.
- Burkhard C.A. (1949), *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963-964.
- Burnham N.A., Colton R.J. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A7* [4], 2906-2913.

- Burns G.T., Angelotti T.P., Hanneman L.F., Chandra G., Moore J.A. (1987), *J. Mater. Sci.*, **22**, 2609-2614.
- Burns G.T. and Chandra G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [2], 333-37.
- Croll S.G. (1980), *J. Coatings Technol.*, **52** [665], 35-43.
- Croll S.G. (1981), *J. Coatings Technol.*, **53** [672], 85-92.
- Delverdier O. (1991), Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour n°98.
- Doerner M.F., Nix W.D. (1986), *J. Mater. Res.*, **1** [4], 601-609.
- Georges J.M., Meille G., Loubet J.L., Tolen A.M. (1986), *Nature*, **320** [27], 342-344.
- Georges J.M., Loubet J.L., Albérola N., Meille G., Bourgognon H., Hoornaert P., Chapelet G. (1991), *Lubrication Science*, **3** [2], 83-93.
- Drory M.D., Thouless M.D., Evans A.G. (1988), *Acta Metall.*, **36** [8], 2019-2028.
- Gille G. (1984), *Thin Solid Films*, **110**, p 219.
- Griffith A.A. (1921), *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, p 221.
- Guinet A. (1991), Thèse Ecole Centrale de Lyon n°91-41.
- Hill R., Lee E.H., Tupper S.J. (1947), *Proc. Roy. Soc. A.*, **188**, part 4, 273-290.
- Hoffman R.W. (1974), in *Physics of Nonmetallic Thin Films*, Eds. C.H.S. Dupuy and A. Cachard, Plenum Press, 273-352.
- Hsueh C.H., Evans A.G. (1985), *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [5], 241-248.
- Hsueh C.H. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [7], 1646-1649.
- Hu M.S., Thouless M.D., Evans A.G. (1988), *Acta Metall.*, **36**, p 1333.
- Irwin G.R. (1960), in "Fracture Mechanics, Strut. Mech.", Pergamon Press.
- Israelachvili J.N. (1987), *Acc. Chem. Res.*, **20**, 415, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **84**, 4722.
- Johnson K. L. (1985), in "Contact Mechanics", Cambridge University Press, Cambridge.
- Johnson K. L. (1970), *J. Mech. Phy. Solids*, **18**, 115-126.
- Joslin D.L., Oliver W.C. (1990), *J. Mater. Res.*, **5** [1], 123-126.
- K. Kendall (1975a), *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **8**, 1449-1452.
- K. Kendall (1975b), *Proc. R. Soc. Lond. A*, **344**, 287-302.
- King R.B. (1987), *Int. Solids Structures*, **23** [12], 1657-1664.
- Laine R.M. (1988), *Platinum Metals Rev.*, **32** [2], 64-71.

- Landau L., Lifchitz E. (1967), *Théorie de l'élasticité*, Editions Mir, Moscou, Chapitre 2.
- Landman U., Luedtke W.D., Burnham N.A., Colton R.J. (1990), *Science*, **248**, p454.
- Lavedrine A. (1991), Thèse Université de Limoges n°33-1991.
- Lebouvier D. (1983), Microthèse de DEA, Ecole Nationale des Mines de Paris, Valbonne, France.
- Lebouvier D., Gilormini P., Felder E., (1985), *Journal of Physics, D*, **18**, 199-210.
- Lebouvier D., Gilormini P., Felder E., (1985), 4<sup>ème</sup> Congrès Européen de Tribologie EUROTRIB 85, Ecully, France, Ed. La Société Française de Tribologie, Elsevier, vol. 2 articles 5-3-7.
- Legrow G.E., Lim T.F., Lipowitz J., Reaoch R.S. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [2], 363-367.
- Lenz J. (1983), *Ceramic Forum International*, **60** [7], 237-243.
- Loubet J.L., Georges J.M., Marchesini O, Meille G. (1984), *Trans. ASME, J. of Tribology*, **106**, 43-48.
- Loubet J.L. (1986), Thèse d'état Ecole Centrale de Lyon n°86-49.
- Loubet J.L., Georges J.M., Meille G. (1986), in *Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*, ASTM STP 889, J.P. Blau and B.R. Lawn , 72-89.
- Mantese J.V., Micheli A. L., Hamdi A. H. (October 1989), *Vest R. W., MRS Bulletin*, 48-58.
- Maugis D. (1977), *Le Vide*, **186**, 1-19.
- Meakin P. (1987), *Thin Solid Films*, **151**, p 165.
- Meakin P. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **130**, Materials Research Society, 243-248.
- Mezin A., Lepage J., Pacia N., Paulmier D. (1989), *Thin Solid Films*, **172** [2], 197-209.
- Mezin A., Chambard J-P., Lepage J., Nivoit M. (1990), *Thin Solid Films*, **185**, 57-69.
- Mocaer D. (1991), Thèse Université de Bordeaux.
- Nix W.D. (1989), *Metallurgical Transactions*, **20A**, 2217-2245.
- Okamura K. (1987), *Composites*, **18** [2], 107-120.
- Penn B.G., Ledbetter III F.E., Clemons J.M., Daniels J.G. (1982), *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3751-3761.
- Perera D.Y. (1984), *J. Coatings Technol.*, **56** [716], 111-118.

- Pharr G.M., Oliver W.C. (1989), *J. Mater. Res.*, **4** [1], 94-101.
- Riedel R., Strecker K., Petzow G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [11], 2071-77.
- Riedel R., Passing G., Schönfelder H., Brook R.J. (February 1992), *Nature* **355**, 714-717.
- S. Roux, H.J. Hermann (1990), "Statistical Models for the Fracture of Disordered Media", H.J. Hermann et S. Roux Eds., Elsevier Science Publishers B.V. (North Holland).
- Salinger R.M., Barnard T.D., Li C.T., Mahone L.G. (1988), *SAMPE Quaterly*, **19** [3], 27-30.
- Sarid D. (1991), *Scanning Force Microscopy With Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Oxford University Press.
- Seyferth D., Wiseman H.G., Prud'Homme C. (1983), *J. of Am. Ceram. Soc.*, **66** [1], C13-C14.
- Seyferth D., Wiseman H.G. (1984a), *Polym. Prepr.*, **25** [1], 10-12.
- Seyferth D., Wiseman H.G. (1984b), *J. of Am. Ceram. Soc.*, **67**, C132-C133.
- Skjeltorp A.T., Meakin P. (1988), *Nature*, **335**, 424-426.
- Skjeltorp A.T., Meakin P. (1990), in "Statistical Models for the Fracture of Disordered Media", H.J. Hermann et S. Roux Eds., Elsevier Science Publishers B.V. (North Holland), 139-154.
- Stock A., Somieski K. (1921), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 740-748.
- Stringer J., Wood G.C. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **119**, 185-203.
- Tabor D. (1970), *Rev. Phys. Technol.*, **1**, 145-179.
- Tabor D. (1986), in *Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*, ASTM STP 889, J.P. Blau and B.R. Lawn, 129-159.
- Tonck A., Georges J.M., Loubet J.L. (1988), *J. of Colloid and Interface Science*, **126** [1], 150-163.
- Tonck A. (1989), *Thèse Ecole Centrale de Lyon n°89-12*.
- Verbeek W. (1973), *US Patent 3 853 567*.
- Wachtman J.B., L.M. Sheppard (1989), *Ceramic Bulletin*, **68** [1], 91-95.
- Walker B.E., Rice R.W., Becher P.B., Bender B.A., Coblenz W.S. (1983) *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** [8], 916-923.

Ward I.M. (1971), in "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley Interscience, London.

Wills R.R., Markle R.A., Murkherjee S.P. (1983), Am. Ceram. Soc. Bull., 62 [8], 904-915.

Wynne K.J. (1988), in Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials : Design and Activation, R. M. Laine Ed., 89-96.

## **ANNEXE**

## ANNEXE :

# MESURE DE RAIDEUR EN MODE VIBRANT

Après l'inversion du mouvement du diamant lors d'un essai d'indentation, la courbe de décharge est dans un premier temps linéaire, ce qui témoigne d'un comportement élastique du matériau à aire de contact constante. Cette propriété est utilisée pour déterminer le module d'Young du matériau indenté (J.L. Loubet, 1986). Par rapport à ces essais "classiques", l'intérêt des indentations en mode vibrant est de permettre la mesure des propriétés élastiques, voire viscoélastiques en continu pendant l'indentation.

La coexistence de phénomènes plastiques, élastiques et éventuellement visqueux peut poser des problèmes d'interférences dans la mesure des propriétés du matériau. L'objectif de cette annexe est de proposer une méthode de mesure et un critère sur les conditions opératoires (vitesse d'indentation, fréquence et amplitude du mouvement vibratoire) qui permet d'évaluer et de minimiser les erreurs introduites par les différentes réponses simultanées.

Dans une première partie, nous présenterons l'analyse des mesures dynamiques en faisant l'hypothèse d'un comportement localement linéaire (sans plastification). Dans un second temps, nous prendrons en compte dans les calculs la non-linéarité due à la déformation plastique du matériau.

### **I. Analyse linéaire des mesures dynamiques**

Le comportement dynamique du contact pointe-plan est obtenu à partir des composantes dynamiques de la force et du déplacement. Elles sont mesurées par deux démodulateurs synchrones à double phase, synchronisés sur la fréquence d'excitation. Les composantes en phase et en quadrature des deux signaux sont ensuite numérisées et une fonction de transfert expérimentale est calculée. Par le filtrage fréquentiel que permettent les démodulateurs synchrones, la résolution en déplacement est accrue. En dehors d'éventuelles raies de fréquence dues à des perturbations vibratoires extérieures, la résolution est alors simplement limitée par le bruit électronique de la mesure.

Du fait que la fréquence d'excitation n'est pas toujours beaucoup plus petite que la fréquence de résonance (variable) du capteur de force, nous devons dans un premier temps étudier sa propre fonction de transfert. Elle nous servira ensuite pour déduire le comportement du contact à partir des mesures effectuées.

Soit  $x$  le déplacement du plan par rapport à un référentiel galiléen et  $h$  le déplacement relatif de l'indenteur et du plan. L'équation du mouvement plan est :

$$mx'' + C_2x' + kx + C_1h' + F_z(h, h') = 0 \quad [A1]$$

où  $m$  représente la masse du plan et de son support.

$C_2$  et  $C_1$  sont respectivement les amortisseurs associés aux capteurs capacitifs mesurant les déplacements  $x$  et  $h$ .  $k$  est la raideur équivalente du capteur de force (réglable par l'action de la contre-réaction électromagnétique).  $F_z(h, h')$  représente les forces qui s'exercent entre la pointe et le plan.

En utilisant la transformation de Laplace, l'équation [A1] devient :

$$p^2mX(p) + pC_2X(p) + kX(p) + pC_1H(p) + F(p) = 0 \quad [A2]$$

En régime sinusoïdal établi, et dans l'hypothèse où l'amplitude de l'excitation harmonique est suffisamment petite pour considérer l'équation non-linéaire [A2] comme une équation localement linéaire, on obtient la relation fréquentielle :

$$\frac{F(j\omega)}{H(j\omega)} = \frac{X(j\omega)}{H(j\omega)} [\omega^2m - k - j\omega C_2] - j\omega C_1 \quad [A3]$$

$\frac{F(j\omega)}{H(j\omega)}$  est la fonction de transfert des interactions que nous voulons trouver,

$\frac{X(j\omega)}{H(j\omega)}$  est la fonction de transfert mesurée expérimentalement.

$$\frac{X(j\omega)}{H(j\omega)} = a_m + jb_m \quad [A4]$$

L'expression de la fonction de transfert des interactions pointe-plan est alors, en utilisant [A3] et [A4] :

$$\frac{F(j\omega)}{H(j\omega)} = a + jb \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} a &= b_m \omega C_2 + a_m (\omega^2 m - k) \\ b &= b_m (\omega^2 m - k) - \omega C_2 a_m - \omega C_1 \end{aligned} \quad [A5]$$

Les paramètres  $m$ ,  $k$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont déterminés expérimentalement lors de la procédure d'étalonnage.

La relation [A5] est utilisée en particulier lors des essais à fréquence constante et relativement basse. Pour les essais en fréquence sur toute la gamme (10 - 500 Hz), nous utilisons la fonction de transfert réelle du capteur de force, de préférence à son expression théorique représentée par  $\omega^2 m - k - j\omega C_2$  dans la relation [A3].

La fonction de transfert du capteur de force et de son électronique est identifiée par l'application d'une force harmonique de référence au moyen d'une bobine et d'un aimant. Celle de l'électronique de mesure du déplacement relatif est déterminée par l'application d'un déplacement fictif au moyen d'une diode de capacité variable.

Comme en configuration sphère-plan, le comportement mécanique peut être analysé à partir de la fonction de transfert (A. Tonck, 1989). Dans le cas d'un matériau élastique, la partie réelle de la fonction de transfert représente la raideur du contact. Pour un matériau viscoélastique, la partie dissipative du comportement est donnée par la partie imaginaire.

## **II. Prise en compte de la non-linéarité plastique**

L'analyse précédente est applicable dans le cas d'un comportement linéaire (relation linéaire entre la force  $F_z$  et le déplacement  $h$ ). Dans les essais de nanoindentation en mode vibrant, deux sources de non-linéarité viennent compliquer cette analyse.

La première source est la courbure de la relation force-déplacement (généralement en  $h^2$ ). Elle est facilement contournée en diminuant l'amplitude de l'excitation dynamique jusqu'à ce que la réponse puisse être considérée comme localement linéaire. En pratique, l'amplitude choisie est voisine de la résolution en enfoncement désirée. Dans les essais présentés, cette résolution est de 5 Å et l'amplitude vibratoire est de 4 Å efficace.

La seconde source de non-linéarité est plus spécifique aux essais d'indentation en mode vibrant : elle est liée à la déformation plastique du matériau. En effet, la sollicitation dynamique en déplacement a pour effet de décrire des petits cycles de charge-décharge non linéaires.

Le but est ici d'analyser l'incidence de cette non-linéarité et surtout de mettre en évidence les paramètres permettant de réduire ses effets sur la mesure recherchée : la raideur du contact et ensuite le module d'Young du matériau.

On peut obtenir simplement la fonction de transfert globale de la non-linéarité et des détecteurs par le calcul du premier terme de la décomposition en série de Fourier du signal non-linéaire  $Fz(t)$  résultant d'une entrée  $h(t)$  sinusoïdale croissante. Le premier terme est en fait le premier harmonique (encore appelé fondamental). Son expression est :

$$N(A, \omega) = \underbrace{\frac{1}{\pi A} \int_0^{2\pi} Fz(t) \sin \phi d\phi}_{\text{partie réelle du gain complexe}} + \underbrace{\frac{1}{\pi A} j \int_0^{2\pi} Fz(t) \cos \phi d\phi}_{\text{partie imaginaire}} \quad [A6]$$

$\omega$  est la pulsation et  $A$  l'amplitude du signal d'entrée.

En adoptant comme hypothèse simplificatrice une non-linéarité à seuil simple, le signal  $Fz(t)$  peut être construit géométriquement à partir du signal  $h(t)$  et de la non-linéarité (figure 1). Cette construction géométrique montre que le gain complexe équivalent est gouverné par un seul paramètre :  $\frac{V}{fA}$

$V$  est la vitesse de progression quasi-statique,

$f$  est la fréquence d'excitation,

$A$  est l'amplitude d'excitation maximum (amplitude crête).

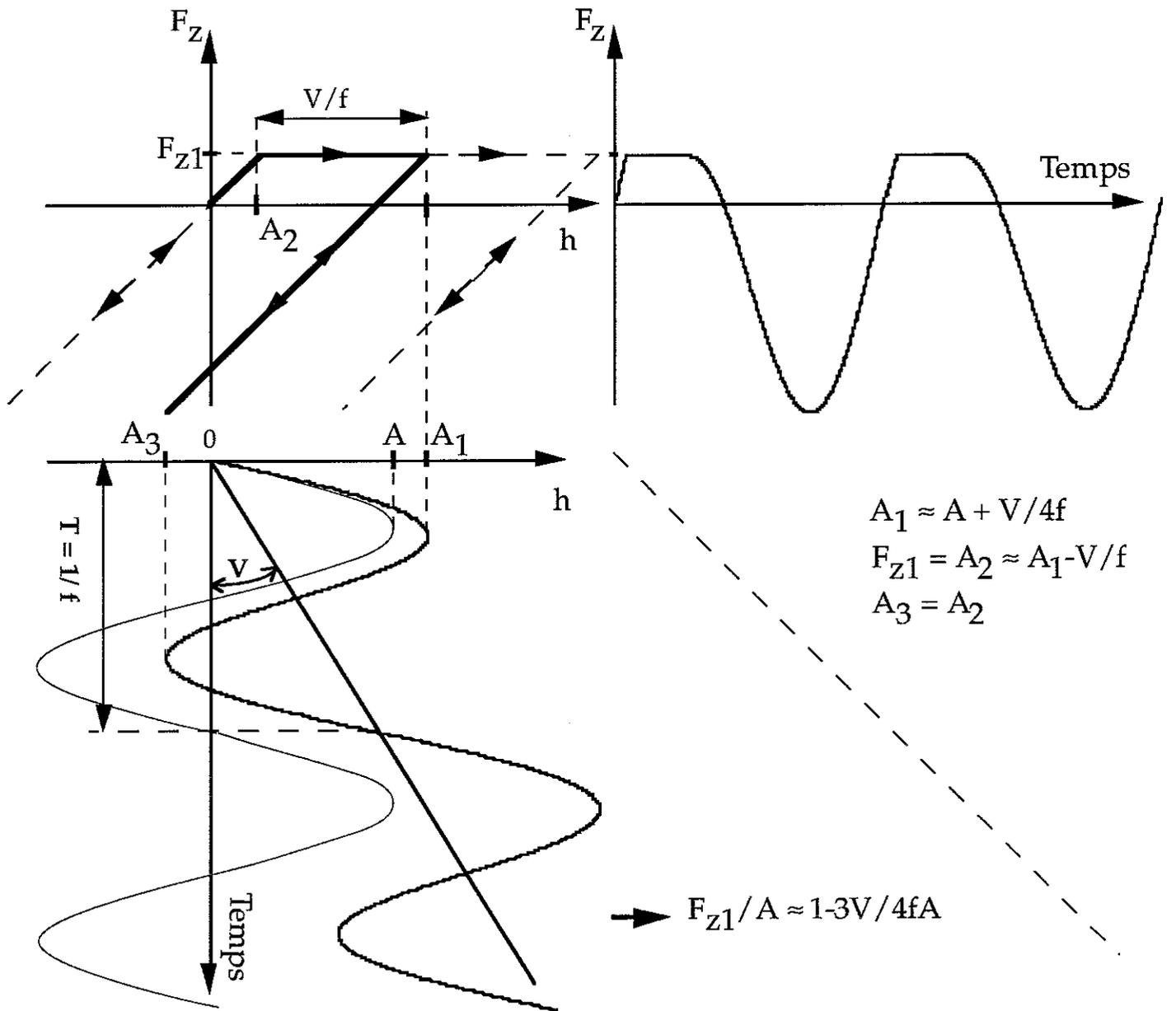


Figure 1 : Construction géométrique du signal  $F_z(t)$  en fonction du signal  $h(t)$  et de la non-linéarité.

L'intégration numérique de  $F_z(t)$  a été effectuée en fonction de ce paramètre  $\frac{V}{fA}$ . La figure 2 montre l'évolution du module de la fonction de transfert obtenue. Elle indique que pour  $\frac{V}{fA} < 0,1$  (domaine dans lequel nous nous situons), la correction à faire pour prendre en compte la non-linéarité est inférieure à 1% ce qui peut être négligé. Le calcul montre également que la non-linéarité introduit un déphasage. Son argument,  $0,36^\circ$ , est constant avec  $\frac{V}{fA}$  et peut être négligé compte-tenu de sa faible valeur.

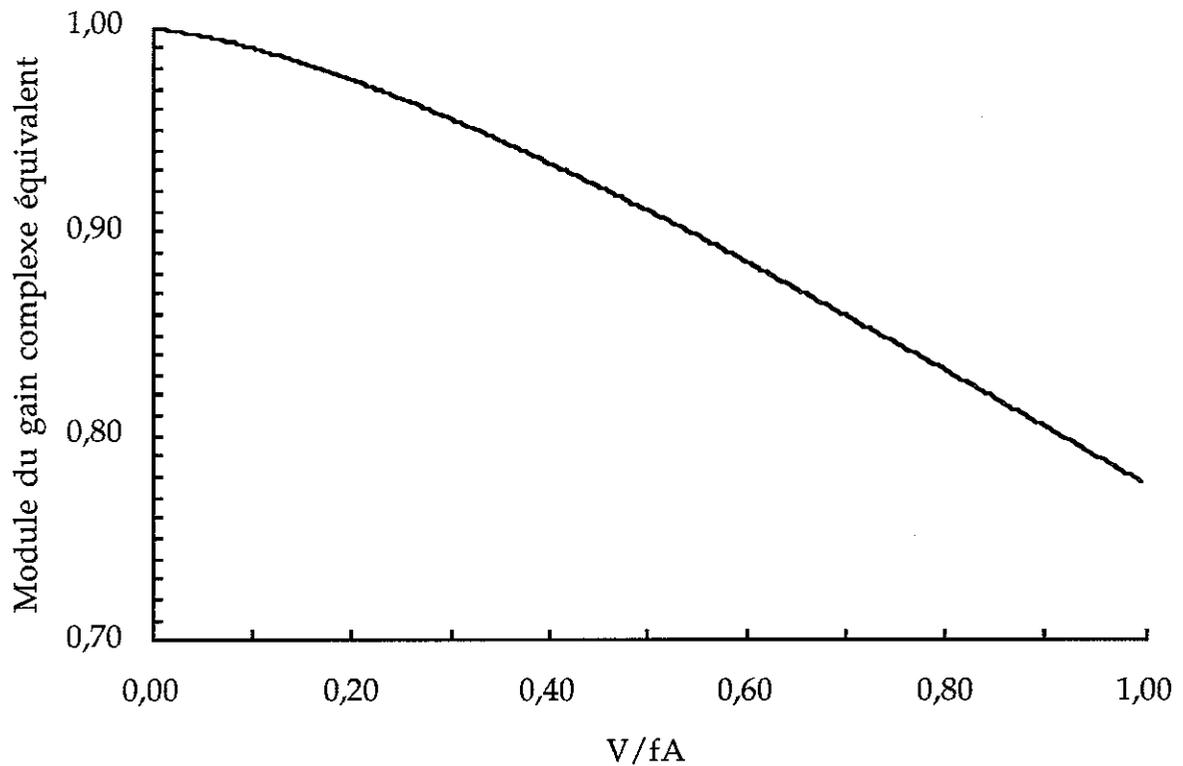


Figure 2 : Représentation du module de la fonction de transfert obtenue par intégration numérique de la fonction  $Fz(t)$  en fonction du paramètre  $\frac{V}{fA}$ .

### Conclusion

Pour éviter la première source de non-linéarité, l'amplitude vibratoire doit être réduite. Mais cette réduction doit aussi être modérée pour permettre de négliger les effets de la seconde source de non-linéarité. En résumé, la procédure adaptée pour tenir compte de ce compromis est la suivante :

- La résolution en profondeur recherchée fixe l'amplitude vibratoire maximum  $A$ .
- La fréquence  $f$  et la vitesse de progression quasi-statique  $V$  doivent ensuite vérifier la relation  $\frac{V}{fA} < 0,1$ , ce qui assure une erreur inférieure à 1% sur la mesure de la raideur.

dernière page de la thèse

## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 Juillet 1984, modifié par l'arrêté du 21 Mars 1988 et l'arrêté du 23 Novembre 1988,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Mr J.L. LOUBET Chargé de Recherche CNRS - Tribologie et Dynamique des Systèmes - E.C.L.,

et les rapports de

Mr G. FANTOZZI Professeur - GEMPPM, bât. 502 - INSA DE LYON - 69621 VILLEURBANNE Cedex,

Mr J.F. JOANNY Professeur - INSTITUT CHARLES SADRON (CRM-EAHP) - 67083 STRASBOURG Cedex,

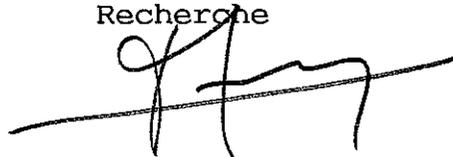
**Madame BEC née ALBA Sandrine**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention  
du titre de DOCTEUR

**Spécialité : MECANIQUE**

Fait à Ecully, le 4 décembre 1992

P/Le Directeur de l'E.C.L.  
Le Directeur  
de l'Administration de la  
Recherche



F. LEBOEUF

## RESUME

La pyrolyse d'un polymère précurseur permet de réaliser des dépôts céramiques. Comparé aux méthodes classiques (CVD, PVD), le principe est simple mais la réalisation pose des problèmes importants. On ne parvient pas à élaborer de cette façon des revêtements d'une épaisseur supérieure à environ 0,5 micromètres non fissurés et adhérents. L'objectif de cette étude est la compréhension des phénomènes de fissuration spontanée lors de la transformation par pyrolyse d'un film mince de polysilazane en céramique "SiCN".

Dans un premier temps, l'analyse du comportement de dépôts pyrolysés sous différentes atmosphères est effectuée avec un dispositif de micro-pyrolyse spécialement développé pour cette étude. Il permet d'observer en microscopie optique la surface du dépôt en continu pendant le traitement thermique. Nous mettons ainsi en évidence plusieurs phénomènes pendant le chauffage. En particulier, nous montrons que la fissuration des dépôts se produit pendant la montée en température, vers 580°C sous azote ou sous argon. Des caractérisations chimiques montrent que dans ces conditions, les dépôts sont du type SiCNO avec une couche oxydée (SiO<sub>2</sub>) en surface (épaisseur 100 nanomètres environ).

Des modélisations mécaniques issues de la littérature, puis la construction d'un modèle monodimensionnel simple nous permettent de décrire la fissuration et le décollement des dépôts de manière plus quantitative.

La dernière partie de ce travail consiste en la détermination des paramètres principaux qui gouvernent cette fissuration. La caractérisation mécanique des dépôts à différents stades de la transformation du précurseur est effectuée par nanoindureté. Nous montrons que la fissuration des dépôts coïncide avec un brutal accroissement des propriétés mécaniques du matériau (dureté et module d'Young) entre 550°C et 650°C, couplé à une augmentation importante du retrait à ces températures. Nous en déduisons que la fissuration résulte de la transition polymère/céramique.

*Mots clés : Dépôt céramique, fissuration, nanoindentation, dureté, module d'Young, adhérence, pyrolyse, polymère précurseur.*

## ABSTRACT

Polymer pyrolysis is one method to make ceramic coatings. Compared to classical methods (CVD, PVD), the principle is simple but there are important problems in its implementation. With this technique, uncracked and adhering coatings thicker than 0.5 micrometers cannot be obtained. The aim of this study is to understand spontaneous cracking phenomena during the transformation by pyrolysis of a thin polysilazane film into "SiCN" ceramic.

First, the analysis of the behaviour of coatings pyrolysed under various atmospheres is done with a micro-pyrolysis apparatus, constructed specifically for this study. It allows in-situ observation of the surface by optical microscopy during pyrolysis heat treatment. The changes during heating are demonstrated. In particular, we show that cracking during heating occurs at around 580°C under nitrogen or argon atmosphere. Chemical characterization shows that in these conditions, the coatings are SiCNO ceramic with an oxydized layer (SiO<sub>2</sub>) at their surface (around 100 nanometers thick).

Mechanical modelling from literature precedents and the construction of a simple monodimensionnal model allow us to describe the cracking and decohesion phenomena more quantitatively.

The last part of this study consists of the determination of the principal parameters which control these cracking phenomena. Mechanical characterization of coatings at different stages of the pyrolysis treatment is done by nanoindentation. We show that the cracking occurs simultaneously with a large increase of the material's mechanical properties (hardness and Young's modulus) between 550°C and 650°C, coupled with an important shrinkage at these temperatures. This shows that the cracking is due to the polymer/ceramic transition.

*Keywords : Ceramic coating, fracturation, nanoindentation, hardness, Young's modulus, adhesion, pyrolysis, polymeric precursor.*

