



**HAL**  
open science

# Caractérisation de matériaux fonctionnels par nanoindentation électrique in situ MEB

Chaymaa Boujrout

► **To cite this version:**

Chaymaa Boujrout. Caractérisation de matériaux fonctionnels par nanoindentation électrique in situ MEB. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI015 . tel-03685265

**HAL Id: tel-03685265**

**<https://theses.hal.science/tel-03685265v1>**

Submitted on 2 Jun 2022

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

### Chaymaa BOUJROUF

Thèse dirigée par **Fabien VOLPI**, Maitre de Conférences,  
Université Grenoble Alpes  
et co-dirigée par **Marc VERDIER**, Directeur de recherche,  
Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des  
Matériaux et Procédés**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés,  
Production**

### Caractérisation de matériaux fonctionnels par nanoindentation électrique in situ MEB

### Characterization of functional materials by in situ SEM electrical nanoindentation

Thèse soutenue publiquement le **10 février 2022**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Roland FORTUNIER**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ISAE-ENSMA, Examineur

**Monsieur Frédéric HOUZE**

CHARGE DE RECHERCHE, GeePs, Centrale Supélec, Rapporteur

**Madame Anne KAMINSKI**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, IMEP-LAHC, Université Grenoble  
Alpes, Présidente du Jury

**Monsieur Christophe TROMAS**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Pprime, Université de Poitiers,  
Rapporteur

**Monsieur Marc VERDIER**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, SIMaP, CNRS, Co-directeur de thèse

**Monsieur Fabien VOLPI**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Grenoble INP, Directeur de thèse





# Remerciements

Avant toute chose, je souhaite remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Fabien VOLPI et Marc VERDIER de m'avoir soutenue continûment tout au long de ces trois années de thèse. Leurs conseils et motivation m'ont été d'une aide précieuse. Merci à eux pour tout ce qu'ils m'ont enseignée, pour leurs accompagnements ainsi que leur bonne humeur. J'ai beaucoup appris à leurs côtés et je leur adresse toute ma gratitude pour cela.

Ensuite, je remercie tous les membres du jury pour le temps investi dans l'évaluation de mon travail de thèse. Merci à eux pour les discussions enrichissantes le jour de la soutenance. Merci aux rapporteurs, Christophe TROMAS et Frédéric HOUZE pour leur lecture attentive de mon manuscrit et leurs remarques pertinentes.

Je remercie les équipes avec qui j'ai collaboré et qui m'ont fournies les échantillons. Merci à Solène IRUELA et Yannick CHAMPION avec l'entreprise METALOR. Mes remerciements vont aussi à Frédéric MERCIER et Raphael BOICHOT de l'équipe TOP au SIMaP. Je remercie également Rosine COQ-GERMANICUS, Eric HUG du laboratoire CRISMAT.

Je souhaite remercier toutes les personnes du Consortium des Moyens Technologiques Communs de Grenoble INP (CMTC) pour leur formation et accompagnement sur tous les équipements de caractérisation utilisés dans cette thèse. Je remercie infiniment Rachel MARTIN pour son aide, sa gentillesse, sa présence, sa patience et son soutien tant professionnel que personnel (même pendant le confinement). Un grand merci à Frédéric CHARLOT pour sa serviabilité, sa bonne humeur et toutes les expériences au FIB. Merci à eux, ainsi qu'à Francine ROUSSEL et Joëlle CALABRO pour leur aide précieuse durant les campagnes de nanoindentation *in situ* MEB. Merci également à Grégory BERTHOME pour les mesures XPS.

Je tiens à remercier tous mes collègues du SIMaP avec qui j'ai passé ces trois années passionnantes. Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes professeurs : Fabien VOLPI, Alexis DESCHAMPS, Guillaume PARRY et Rafael ESTEVEZ, d'abord pour tout ce qu'ils m'ont enseigné ainsi que leur grande sympathie, et par la suite pour la chance qu'ils m'ont donnée afin d'effectuer les vacances à PHELMA et à l'IUT, un grand merci à eux. Je tiens à exprimer ma gratitude à Patricia DONNADIEU qui m'a beaucoup soutenue, en particulier pendant la crise sanitaire et le confinement. Je remercie également toutes les équipes technique et administrative du SIMaP. Merci à Nadine VIDAL, Jean-Jacques FRANCIOSI et Magalie MORAIS de leur aide et leur gentillesse. Un spécial merci à Sylvie CHAMPAVIER pour sa présence, son aide et son pouvoir à nous faciliter toute difficulté administrative.

Un très grand merci à tous les doctorants, stagiaire et post-doctorants du laboratoire, en particulier du groupe PM pour leur sympathie, encouragements et surtout l'entraide entre tous. Merci d'abord à Zélie qui m'a accueillie chaleureusement au bureau avec une très bonne humeur. Merci également à Solène pour ses passages au bureau après la fin de sa thèse et ses explications et aide à chaque fois que j'en avais besoin. Merci à Melek, Mohammed et Damien de leur soutien, de tout les bons moments passés ensemble : tests des cuisines du monde, cafés, sorties, jeux... Merci à Lorenzo, Aseem, Angel, Thiam, Luiza, Florian, Charline, Lorenzo 2, Lucile, Léo, Matthieu, Maxence, Hélène, Thomas, Pierre, Déborah, pour leur sympathie et la

bonne ambiance dans le groupe. Un grand merci à Ali et Fatma pour leur gentillesse et leur écoute pendant les longues discussions. J'adresse aussi mes remerciements à Morgan avec qui j'ai partagé mon bureau durant ces 3 années et qui a toujours été là pour m'aider et m'a supporté (dans tous mes états), surtout pendant la rédaction. On a également travaillé ensemble, cela a été très agréable. Merci pour l'entraide, la gentillesse et le soutien (dont le tiroir de la bonne humeur). Je souhaite remercier chaleureusement Imad, qui m'a beaucoup aidée et soutenue, toujours ! même dans les moments les plus difficiles. Merci pour les encouragements et la bonne compagnie.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes amis qui m'ont infiniment soutenu et le sont toujours : Maryam, Soukaina, Mariam, Maha, Nourane, Oumayma, Hanane, Fati, Amélie, Oualid, Salamate ainsi que tous les autres.

Enfin et surtout, je tiens à remercier mes parents pour leur amour, confiance, soutien sur tous les plans, encouragements infinis, ... et encore, la liste est très longue. Pour résumer, sans eux je n'en serais jamais là. J'adresse également mes remerciements à ma petite sœur et mon frère pour leur soutien et leur douceur, ainsi qu'à toute ma famille : je suis très reconnaissante de vous avoir à mes côtés.

Merci à tous ☺

Chaymaa





# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I – La nanoindentation : état de l’art .....</b>	<b>13</b>
I.1. La nanoindentation instrumentée .....	14
I.1.1. Historique et principe.....	14
I.1.2. Comportement mécanique des matériaux .....	16
I.1.3. Pointes de nanoindentation .....	23
I.1.4. Détermination des propriétés mécaniques par nanoindentation .....	26
I.2. La nanoindentation couplée aux mesures électriques NIE .....	31
I.2.1. Prérequis à la nanoindentation électrique NIE.....	31
I.2.2. Application de la nanoindentation électrique NIE.....	35
I.3. La nanoindentation <i>in situ</i> MEB ou MET.....	45
I.4. La nanoindentation couplée aux mesures électriques <i>in situ</i> MEB ou MET.....	47
I.5. La nanoindentation couplée à d’autres mesures .....	48
<b>Chapitre II – Les techniques expérimentales .....</b>	<b>51</b>
II.1. Nanoindenteur couplé à des mesures électriques <i>in situ</i> MEB-FEG.....	51
II.1.1. Fonctionnement du dispositif expérimental .....	51
II.1.2. Pointes de nanoindentation .....	59
II.2. Verrous techniques .....	62
II.2.1. Courant induit par le balayage du faisceau MEB .....	62
II.2.2. Effet du faisceau MEB pendant la nanoindentation <i>in situ</i> .....	63
II.2.3. Effet d’un dépôt carbone sur l’échantillon .....	67
II.2.4. Évolution des pointes.....	68
II.3. Techniques de caractérisation complémentaires .....	71
II.3.1. AFM.....	71
II.3.2. FIB .....	72
II.3.3. Analyse de surface par spectroscopie XPS.....	72
<b>Chapitre III – Etude d’un alliage métallique multiphasé par nanoindentation électrique <i>in situ</i> MEB .....</b>	<b>75</b>
III.1. Etat de l’art sur les alliages AgPdCu.....	76
III.1.1. Transformations de phases dans le système ternaire AgPdCu.....	76
III.1.2. Propriétés mécaniques des phases présentes dans les alliages AgPdCu .....	78



III.2. Matériaux et méthodes .....	80
III.2.1. Matériaux étudiés .....	80
III.2.2. Nanoindentation électrique appliquée aux métaux .....	82
III.2.3. Méthodologie .....	89
III.3. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage monophasé CuPd par nanoindentation instrumentée .....	91
III.3.1. Calibration de la géométrie des pointes .....	91
III.3.2. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage CuPd monophasé .....	94
III.4. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage multiphasé AgPdCu par nanoindentation électrique .....	98
III.4.1. Calibration électrique de la pointe .....	98
III.4.2. Nanoindentation électrique <i>in situ</i> MEB sur l'alliage multiphasé .....	102
III.5. Etude de l'effet d'une couche interfaciale isolante .....	110
III.5.1. Cartographies des propriétés mécaniques et électrique.....	110
III.5.2. Caractérisation des phases par nanoindentation électrique <i>in situ</i> MEB.....	113
III.5.3. Analyse de surface par XPS .....	117
<b>Chapitre IV – Etude d'un matériau piézoélectrique par nanoindentation électrique <i>in situ</i> MEB.....</b>	<b>127</b>
IV.1. Caractérisation des matériaux piézoélectriques : état de l'art.....	128
IV.1.1. Introduction à la piézoélectricité.....	128
IV.1.2. Caractérisation macroscopique et microscopique des matériaux piézoélectriques .....	130
IV.1.3. Caractérisation par nanoindentation de matériaux piézoélectriques.....	131
IV.2. Le nitrure d'aluminium : structures, propriétés et applications .....	134
IV.3. Cas d'étude : caractérisation par nanoindentation piézoélectrique <i>in situ</i> MEB de structures micrométriques de nitrure d'aluminium .....	136
IV.3.1. Les structures testées : îlots d'AlN sur des piliers de silicium.....	136
IV.3.2. Le montage expérimental : Nanoindentation piézoélectrique <i>in situ</i> MEB .....	139
IV.4. Réponse piézoélectrique d'AlN .....	141
IV.4.1. Caractérisation d'îlots d'AlN avec un poinçon plat.....	141
IV.4.2. Caractérisation d'îlots d'AlN avec une pointe Berkovich .....	147
IV.4.3. Caractérisation de film d'AlN avec une pointe Berkovich .....	151
<b>Chapitre V – Etude d'un système multicouche par nanoindentation électrique <i>in situ</i> MEB .....</b>	<b>155</b>
V.1. Sensibilité électrique à la dégradation mécanique d'un film diélectrique.....	156
V.1.1. Matériaux et méthode .....	156

V.1.2. Campagne 1 : Imagerie en temps réel de la dégradation mécanique d'un film fragile .....	157
V.1.3. Campagne 2 : sensibilité électrique à la dégradation mécanique .....	161
V.2. Effet d'une sous-couche ductile sur l'endommagement mécanique d'un film fragile .....	163
V.2.1. Essais de nanoindentation avec et sans couche ductile .....	163
V.2.2. Modélisation numérique du système Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si .....	166
V.2.3. Méthodologie.....	168
V.2.4. Résultats et discussions .....	170
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>179</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>183</b>
Perspectives liées au développement instrumental .....	183
Perspectives liées aux applications sur les matériaux .....	187
<b>Annexe A – Compléments sur l'étude d'AgPdCu.....</b>	<b>191</b>
A.1. Etude statistique .....	191
A.2. Cartographies mécaniques et électrique .....	191
A.3. Spectres XPS complémentaires .....	192
A.4. Préparation de surface initialement utilisée.....	193
A.5. Préparation de surface finalement utilisée.....	194
A.6. Préparation de surface par abrasion ionique.....	194
A.7. Nettoyage et préparation des pointes.....	195
A.8. Microdureté Vickers sur l'alliage monophasé CuPd.....	195
<b>Annexe B – Compléments sur l'étude d'AlN.....</b>	<b>196</b>
B.1. Réponse piézoélectrique d'îlots d'AlN avec une pointe Berkovich en carbure de tungstène.....	196
<b>Références .....</b>	<b>200</b>



# Introduction générale

Les matériaux sont omniprésents dans notre quotidien. Ils jouent un rôle très important dans notre société et couvrent tous les domaines (énergétique, bâtiment, automobile, industrie chimique, électronique, aéronautique, ...). Ainsi, pour répondre aux exigences croissantes des applications industrielles et technologiques, de nouveaux matériaux sont continuellement développés. Ces derniers doivent généralement combiner plusieurs propriétés : mécaniques, électriques, thermiques, optiques, magnétiques... Afin de connaître ces différentes propriétés, le couplage de techniques de caractérisation s'avère indispensable à l'enrichissement des relations élaboration-microstructure-propriétés. Par ailleurs, ces dernières décennies ont connu une course à la miniaturisation des systèmes comme dans le domaine de la microélectronique. Ceci nécessite la caractérisation des propriétés à des échelles micro/nanométriques. Parmi les techniques de caractérisation à petites échelles pouvant être couplées à d'autres mesures, la nanoindentation est devenue une technique standard.

La nanoindentation instrumentée est une technique permettant d'accéder aux propriétés mécaniques locales des matériaux (module élastique, dureté, ...), à des échelles micrométriques et sub-micrométriques [1]–[3]. Cet essai est relativement facile de mise en œuvre car il nécessite « seulement » la planéité et le bon état de surface de l'échantillon à caractériser. L'exploitation des résultats est cependant plus délicate que celle d'un essai de traction par exemple. Grâce à cette technique, les propriétés mécaniques de systèmes complexes peuvent être caractérisées comme des systèmes architecturés, des multicouches, des alliages multiphasés, etc. L'échelle à laquelle est sensible la nanoindentation permet également d'enrichir la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans un matériau sous chargement mécanique (plasticité, fissuration, ...) [4].

La nanoindentation peut être couplée à d'autres techniques comme à des mesures :

- électriques pour suivre l'aire de contact entre la pointe et le matériau ou encore être sensible à des mécanismes physiques comme les transformations de phase, l'effet piézoélectrique et l'endommagement [5], [6];
- à haute température afin d'étudier les mécanismes activés thermiquement à petite échelle [7].

En outre, l'intégration de ce type d'instruments dans des équipements de microscopie électronique permet la visée de zones sub-micrométriques et l'imagerie en temps réel des essais.

Récemment, un dispositif expérimental couplant un nanoindenteur avec des mesures électriques et pouvant être intégré dans un microscope électronique à balayage (MEB) a été développé au sein du laboratoire SIMaP. Le développement instrumental et les premières applications de cette technique ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Solène Comby-Dassonneville [8]. Le présent travail s'inscrit dans la continuité de ce projet. Il a pour but principal de tester la sensibilité et les limites du dispositif à travers la caractérisation multifonctionnelle de plusieurs classes de matériaux. Les systèmes étudiés dans ce manuscrit

couvrent de nombreux domaines d'application en « Science des matériaux », de la métallurgie à la microélectronique :

- des alliages métalliques composés d'argent, de cuivre et de palladium utilisés comme fils conducteurs pour les cartes de test des circuits intégrés ;
- des structures piézoélectriques de nitrure d'aluminium. L'objectif à long terme est d'utiliser ces systèmes par exemple dans les filtres à ondes acoustiques intégrés dans les téléphones portables ;
- des empilements de couches minces incluant un film de nitrure de silicium utilisé comme couche de passivation dans les puces électroniques.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres.

*Chapitre 1. La nanoindentation : état de l'art.* Ce chapitre rassemble la bibliographie sur les concepts de base de la nanoindentation ainsi que son couplage à d'autres mesures, en particulier les mesures électriques. L'état de l'art de l'intégration de cette technique dans des microscopes est également présenté.

*Chapitre 2. Les techniques expérimentales.* Ce chapitre décrit le dispositif de nanoindentation utilisé dans cette étude, les difficultés expérimentales rencontrées, ainsi que des techniques de caractérisation complémentaires.

*Chapitre 3. Etude d'un alliage métallique multiphasé par nanoindentation électrique in situ MEB.* Ce chapitre présente les résultats de la nanoindentation électrique *in situ* MEB sur un alliage métallique multiphasé dont les phases ont une taille micrométrique. Les propriétés mécaniques des phases individuelles ont été quantifiées grâce aux mesures électriques. L'effet d'une couche isolante en surface du matériau sur les mesures électriques est également étudié.

*Chapitre 4. Etude d'un matériau piézoélectrique par nanoindentation électrique in situ MEB.* Ce chapitre présente la nanoindentation électrique dédiée à la caractérisation d'un matériau piézoélectrique. Des échantillons sous forme d'îlots micrométriques et de film continu ont été étudiés avec des indenteurs de différentes géométries. Pour chacune d'entre elles, le coefficient piézoélectrique efficace a été estimé.

*Chapitre 5. Etude d'un système multicouche par nanoindentation électrique in situ MEB.* Ce chapitre présente la sensibilité électrique à la dégradation mécanique d'un film diélectrique. L'effet d'une sous-couche ductile sur l'endommagement mécanique d'un film fragile a été étudié avec l'appui de simulations numériques par la méthode des éléments finis.





# Chapitre I – La nanoindentation : état de l’art

La nanoindentation instrumentée est une technique initialement dédiée à la caractérisation mécanique de matériaux à une échelle micro/nanométrique. Cet essai consiste à faire pénétrer une pointe dure et rigide dans l’échantillon à caractériser en appliquant une charge mécanique  $F$  qui est enregistrée continûment en même temps que le déplacement  $h$  de la pointe. A partir des courbes  $F - h$ , des propriétés mécaniques locales peuvent être extraites comme la dureté, le module d’élasticité...[1]–[3]. Ceci fait que cette technique est très pertinente pour évaluer des échantillons complexes, tels que les films minces, les empilements multimatériaux, les alliages multiphasés, ...

La nanoindentation a fait l’objet de plusieurs études en l’associant avec d’autres techniques permettant d’avoir accès à des propriétés fonctionnelles [5], [6]. En effet, un nanoindenteur peut être couplé avec des mesures électriques, ce qui a donné naissance à la nanoindentation électrique NIE. Cette dernière est très puissante car elle permet d’être sensible à des phénomènes physiques comme la plasticité, les transformations de phase dans les semi-conducteurs, l’endommagement, la piézoélectricité, la ferroélectricité ou encore le suivi de l’aire de contact [6]. Les nanoindenteurs peuvent aussi être intégrés dans des équipements de microscopie afin de visualiser en temps réel des phénomènes physiques micro/nanométriques lors de l’indentation [5]. Cette intégration permet en outre de viser des architectures ou des phases ayant des tailles inaccessibles en *ex situ*.

A travers une étude bibliographique, ce chapitre introduit la nanoindentation et ses différents couplages avec d’autres mesures. La première section de ce chapitre présente les prérequis nécessaires à la compréhension d’un essai de nanoindentation d’un point de vue mécanique. Dans la deuxième section, les acquis pour la compréhension du contact électrique et de la NIE sont également présentés ainsi que de multiples applications de la NIE. La troisième section est dédiée aux études concernant la nanoindentation couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET). Des études complémentaires utilisant le couplage de la nanoindentation à d’autres mesures sont évoquées dans la dernière section.



## I.1. La nanoindentation instrumentée

### I.1.1. Historique et principe

Les premiers essais d'indentation ont été réalisés par des géologues afin de comparer la dureté de différents minéraux [9]. Au 19<sup>ième</sup> siècle (1822), F. Mohs définit une échelle qualitative permettant la classification de quelques minéraux suivant leur dureté obtenue par leur capacité à rayer [10]. Concernant les métaux, la mesure de leur dureté par indentation a débuté avec Brinell au 20<sup>ième</sup> siècle (1900) [11]. Le protocole de son essai consistait à appliquer une charge mécanique contrôlée avec une sphère de géométrie connue, appelée indenteur, en pressant la surface d'un échantillon métallique. La taille de l'empreinte résiduelle après essai était ensuite mesurée optiquement. La dureté Brinell, notée (HB), est ainsi définie en calculant le rapport de la force appliquée sur la surface de l'empreinte mesurée.

Ultérieurement, d'autres méthodes ont été établies, comme l'essai de dureté Rockwell en 1922, noté (HRC) pour un indenteur conique et (HRB) pour un indenteur sphérique, la dureté Vickers en 1925 notée (HV) utilisant un indenteur pyramidal à base carrée ou encore la dureté Knoop en 1939 avec un indenteur pyramidal à base losange. La norme ISO a introduit des unités spécifiques pour chaque essai [12]. Ces différents essais sont très simples à mettre en œuvre mais ont quelques limitations. En effet, la dureté mesurée n'est pas une grandeur intrinsèque au matériau étudié car elle dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé ainsi que des paramètres de l'essai à l'instar de la vitesse de chargement. De plus, l'échelle de caractérisation est macroscopique à cause de la détermination optique de la taille des empreintes qui font quelques millimètres à des dizaines de micromètres.

La nécessité de la caractérisation des matériaux à des échelles nanométriques, ainsi que le besoin de mesurer l'empreinte pendant (et pas après) l'essai d'indentation (pour le cas des matériaux dont l'empreinte de l'indent disparaît à cause de leurs propriétés physiques) ont principalement motivé le développement de l'indentation instrumentée aux échelles submicrométriques.

L'indentation est dite instrumentée quand la charge appliquée au matériau et le déplacement introduit dans le matériau sont continûment mesurés. Cet essai instrumenté destiné aux fines échelles a été introduit dans les années 80 notamment par Doerner et Nix et *al.* [1], Pethica et *al.* [2] et Loubet et *al.* [3].

Dans la suite de cette partie, les principes de la nanoindentation instrumentée, l'interprétation et l'analyse des résultats avec différents modèles seront présentés.

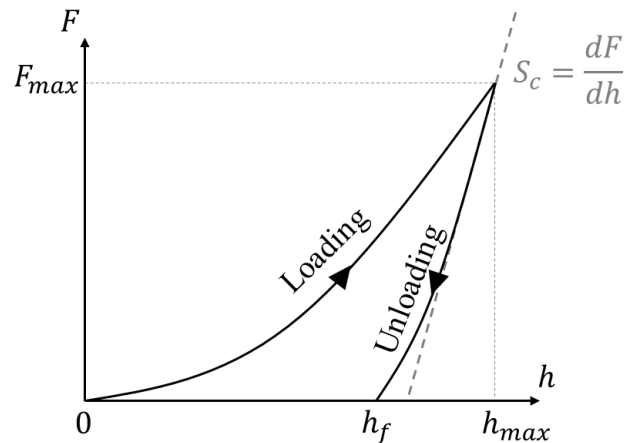


Figure I.1 – Représentation schématique d’une courbe force-déplacement obtenue par nanoindentation d’un solide élastoplastique.

La nanoindentation instrumentée est une technique consistant à faire pénétrer une pointe très rigide et dure dans le matériau à caractériser. Au cours de la pénétration de la pointe, trois grandeurs mécaniques sont extraites en continu :

- Le déplacement de la pointe  $h$ .
- La force  $F$  nécessaire à l’enfoncement qui, sur les dispositifs du laboratoire SIMaP, est imposée et contrôlée. La figure I.1 schématise une courbe de charge  $F - h$  typique pouvant être obtenue lors d’un essai de nanoindentation. Deux régimes peuvent y être distingués. Premièrement, la charge mécanique augmente au cours de la pénétration de la pointe dans l’échantillon, jusqu’à la force maximale (ou la profondeur maximale) définie en amont par l’utilisateur. Ceci correspond à l’étape de *chargement mécanique (loading)*. Deuxièmement, à partir de cette force/profondeur maximale, la pointe est retirée de la surface de l’échantillon, engendrant une diminution de la charge jusqu’à une valeur nulle (perte du contact entre la pointe et l’échantillon). Cette dernière étape porte le nom de *décharge mécanique (unloading)*. Il est à noter que la dernière profondeur mesurée à la décharge  $h_f$ , pour un niveau de charge nul, correspond à la profondeur de l’empreinte résiduelle après le retour élastique du matériau.
- La raideur de contact  $S_c$ . Cela correspond à la dérivée de la courbe  $F - h$  au point de force maximale à la décharge (cf. figure I.2.a) pour un comportement élastique. Historiquement, cette grandeur était mesurable seulement à la décharge. L’évolution de la raideur de contact au cours de l’enfoncement de la pointe n’était donc possible qu’en un nombre limité de points (un point par courbe de charge). Grâce aux travaux d’Oliver-Pharr [13] en 1992, la raideur peut également être mesurée en continu grâce à un mode dynamique appelé « Continuous Stiffness Measurement » (CSM). Ce mode consiste à appliquer une faible modulation de force dynamique autour de la valeur moyenne de force statique (cf. figure I.2.b). Ainsi, une succession de cycles de charge/décharge sont exercés sur des profondeurs de l’ordre du nanomètre. La raideur est alors mesurée à chacune de ces décharges.

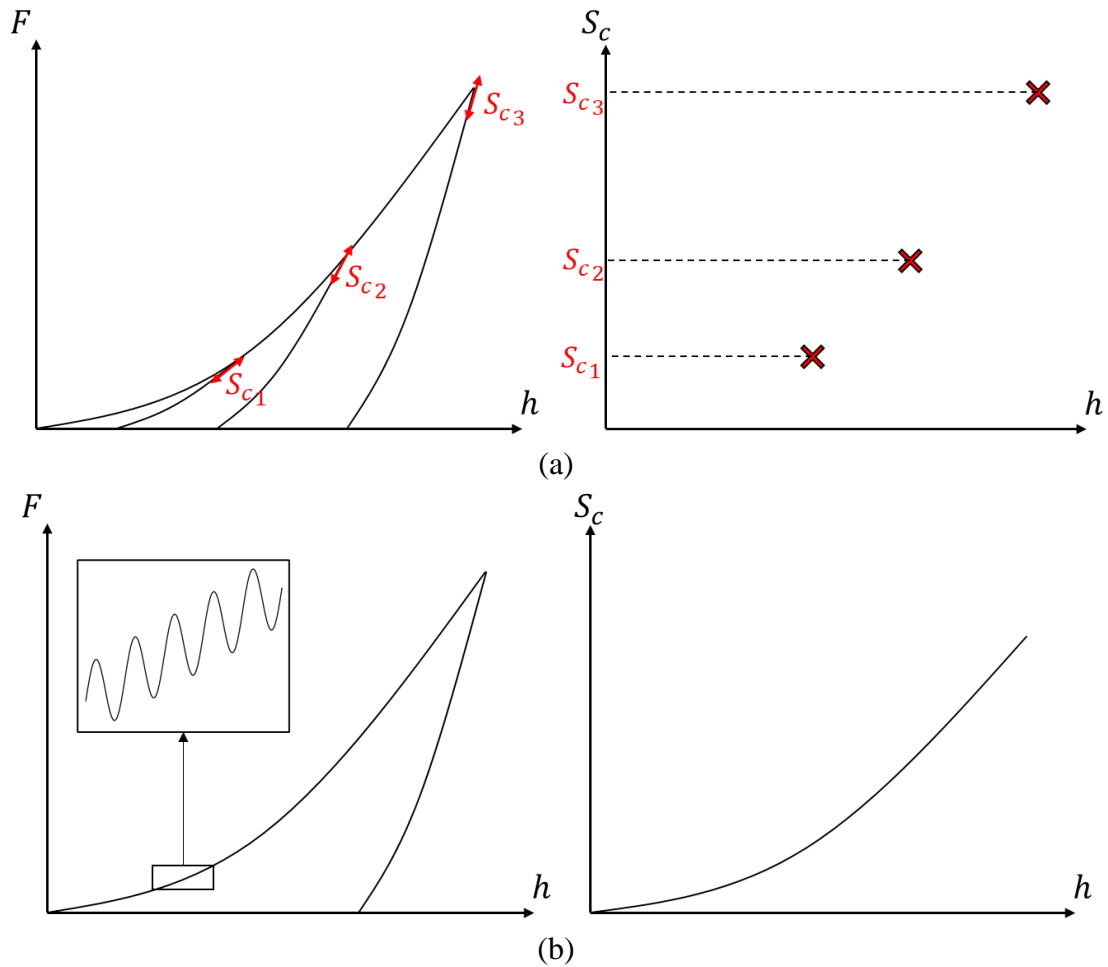


Figure I.2 – Illustration de courbes (a) de charge et de raideur de contact sans mode CSM, et (b) des courbes de charge et de raideur de contact avec le mode CSM.

### I.1.2. Comportement mécanique des matériaux

Lorsqu'un solide est soumis à des sollicitations mécaniques extérieures, les points de son état de référence vont subir un déplacement, conduisant ainsi à son état déformé. Le lien s'établissant entre le champ de déplacement au sein du corps et son champ de déformation (variation relative de déplacement des points du solide dans l'espace) est entièrement défini par des relations géométriques [14].

La déformation du solide ainsi générée va induire des contraintes internes. La relation entre déformations et contraintes dépend quant à elle du comportement mécanique du matériau constituant l'objet d'étude.

La figure I.3 récapitule les relations existantes entre le déplacement d'un solide, son état de déformation et son état de contrainte d'après la mécanique des milieux continus.

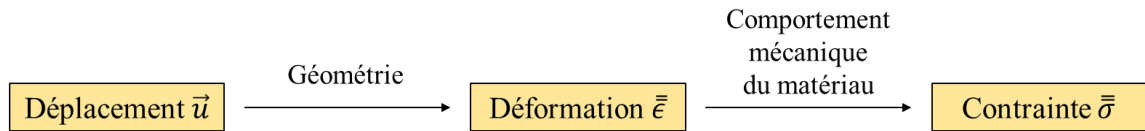


Figure I.3 – Relations entre le déplacement d’un solide, son état de déformation et son état de contrainte d’après la mécanique des milieux continus.

Caractériser le comportement mécanique d’un matériau revient alors à trouver des lois reliant déformations et contraintes, appelées *lois de comportement*, ainsi qu’à déterminer les paramètres de ces lois qui ne sont rien d’autre que les *propriétés mécaniques du matériau*. Cette section a pour but de présenter les principales phases de déformation d’un matériau, en termes de mécanismes physiques mais également de lois de comportement.

### I.1.2.1. Élasticité

Lorsqu’un matériau soumis à des sollicitations extérieures retrouve son état originel non déformé après le retrait de l’effort sans hystérèse  $F(h)$ , son comportement est dit *élastique*. Ce comportement se retrouve pour la grande majorité des matériaux lorsque leur état de déformation est « suffisamment faible ».

#### Origine physique

Comme un grand nombre de propriétés physiques, les liaisons interatomiques sont à l’origine de l’élasticité d’un matériau. La cohésion de la matière peut être modélisée par un potentiel interatomique  $U$  qui varie en fonction de la distance entre atomes  $r$ . La dérivée de ce potentiel par rapport à la distance entre atomes  $dU/dr$  est alors égale à la force interatomique  $F$ . La figure I.4 donne une allure classique de la dépendance du potentiel et de la force interatomique à la distance entre atomes [14].

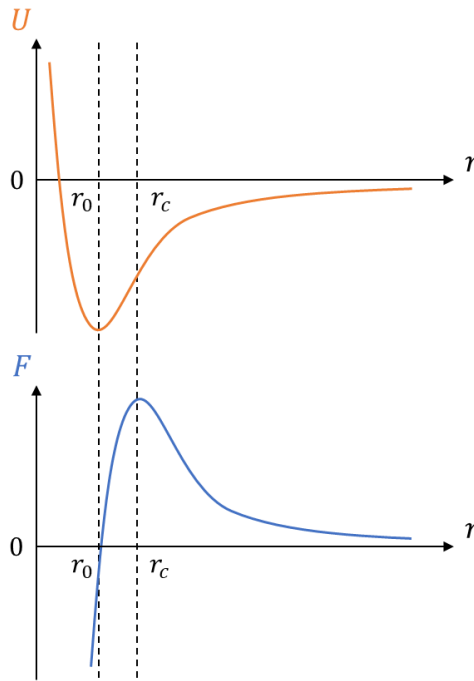


Figure I.4 – Allure classique de la dépendance du potentiel  $U$  et de la force  $F$  interatomiques à la distance entre atomes.

Lorsqu'aucune sollicitation extérieure n'est appliquée au matériau, les atomes sont distants d'une longueur au repos  $r_0$ , minimisant l'énergie de liaison. En éloignant deux atomes (sollicitation de traction), une force attractive s'établit. Elle peut avoir plusieurs origines en fonction de la nature de la liaison (coulombienne, mise en commun d'orbitales électroniques, dipolaire, ...). Au contraire, en rapprochant deux atomes (sollicitation de compression), une force de répulsion s'établit. Elle résulte du principe d'exclusion de Pauli stipulant dans ce contexte que les électrons d'un même système ne peuvent occuper le même état quantique.

Une autre grandeur pouvant être définie est la raideur de liaison  $S$ . Il s'agit de la dérivée de la force interatomique par rapport à la distance entre atomes  $dF/dr$ , soit la dérivée seconde du potentiel interatomique par rapport à la distance entre atomes  $d^2U/dr^2$ . Toujours sur l'appui de la figure I.4, la raideur de liaison est une fonction décroissante de la distance entre atomes et s'annule pour une longueur critique  $r_c$ , correspondant à la dissociation de la liaison. Par ailleurs, il peut être montré que le rapport de la raideur de liaison au repos  $d^2U/dr^2|_{r_0}$  par la distance au repos  $r_0$  est proportionnel au module d'élasticité microscopique. Le module d'élasticité macroscopique, propriété du matériau représentant sa rigidité mécanique, peut être déduit à partir du module microscopique.

### Loi de comportement

La loi de comportement décrivant le comportement élastique d'un matériau est la loi linéaire (faibles déformations, inférieures à quelques pourcents [14]). Les composantes des tenseurs de contraintes  $\sigma_{ij}$  et de déformations  $\epsilon_{kl}$  (tenseurs d'ordre 2) sont alors reliées linéairement par celles du tenseur de rigidité  $C_{ijkl}$  (tenseur d'ordre 4) comme écrit en équation I.1.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$$

Équation I.1

Dans le cas le plus général de cette loi (matériau élastique linéaire anisotrope) les 81 composantes du tenseur de rigidité sont réduites à 21 composantes indépendantes. Par ailleurs, si le milieu est considéré comme isotrope, 2 paramètres indépendants suffisent à décrire le tenseur de rigidité, en l'occurrence le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Cette loi élastique linéaire isotrope est appelée *loi de Hooke*. Dans ce manuscrit, la caractérisation des propriétés élastiques d'un matériau par nanoindentation reviendra donc à estimer une valeur de ces deux paramètres, en particulier le module élastique  $E$  qui représente la rigidité du matériau [14].

### I.1.2.2. Plasticité

A la suite du régime *élastique* pour lequel le matériau se déforme de manière réversible, un régime dit *plastique* s'établit. Dans ce dernier, la déformation que subit le matériau est irréversible, c'est-à-dire qu'il reste déformé même après le retrait de la sollicitation extérieure. La transition entre les régimes élastique et plastique a lieu pour une contrainte seuil appelée *limite élastique*, et notée  $\sigma_y$  (pour « yield strength ») [14].

#### Origine physique

Dans le cas des céramiques se déformant plastiquement, la limite élastique peut être approximée à la contrainte associée à la force de dissociation de liaison  $F(r_c)$  présentée sur la figure I.4. Cependant, bien que cette limite élastique théorique soit une bonne estimation pour les céramiques, elle surestime grandement celle des métaux. En effet, la plasticité dans les métaux cristallins est majoritairement due à la propagation de défauts structuraux appelés *dislocations*. Une dislocation est un défaut unidimensionnel qui peut être représenté comme l'insertion d'un demi-plan atomique dans une maille cristalline. La déformation du cristal est alors beaucoup moins coûteuse en énergie puisque la propagation de ce défaut nécessite seulement le mouvement de proche en proche de cette rangée atomique, et non celui de tous les atomes appartenant au plan de glissement de manière simultanée. La figure I.5 schématise une dislocation dans un réseau cristallographique et sa propagation sur un plan de glissement.

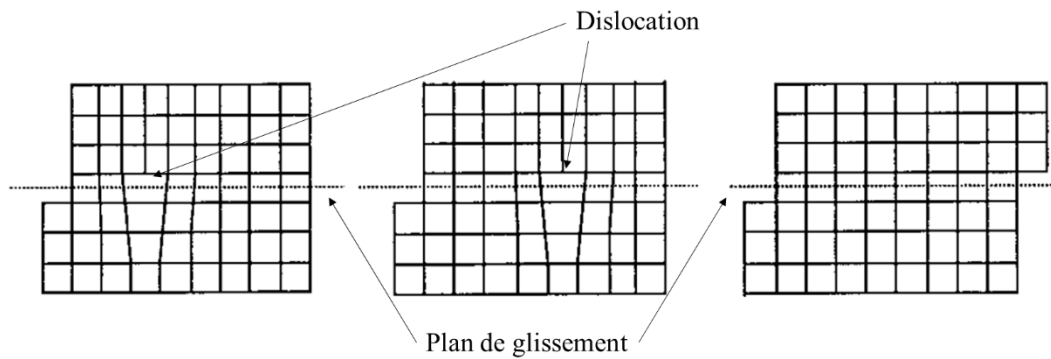


Figure I.5 – Schéma d’une dislocation dans un réseau cristallographique et de sa propagation sur un plan de glissement (de gauche à droite).

La déformation d’un matériau ductile peut être décrite en plusieurs étapes, au cours d’une sollicitation mécanique :

- 1 – Dans le domaine élastique, bien que des dislocations soient déjà présentes dans le matériau avant de lui appliquer une sollicitation mécanique, elles sont épinglées sur des défauts et ne se propagent pas à cause de la contrainte encore trop faible.
- 2 – Au voisinage de la limite élastique, quelques dislocations se propagent localement dans certains grains.
- 3 – A partir de la limite élastique, les dislocations se multiplient et se propagent dans tout le volume sollicité, déformant plastiquement le matériau. Il est à noter que les divers obstacles à la propagation des dislocations permettent de durcir le matériau. En effet, pour atteindre une déformation donnée, la contrainte nécessaire à la propagation des dislocations est plus grande lorsqu’elles sont épinglées sur des obstacles par rapport au cas où elles sont libres de se propager. Ces obstacles peuvent être de différentes natures comme des atomes de soluté, des précipités, des joints de grain, des dislocations elles-mêmes... L’augmentation de la limite élastique au cours de l’écoulement plastique s’appelle le durcissement par *écrouissage* [14].

### Lois de comportement

L’écrouissage peut être modélisé soit à partir de lois physiques (domaine de la plasticité cristalline) soit à partir de lois phénoménologiques basées sur la reproduction du domaine plastique observé sur les courbes contrainte-déformation issues des essais de traction. La physique de la plasticité n’étant pas le sujet de cette thèse, seulement des lois phénoménologiques de plasticité isotrope sont présentées ici.

Dans le cas où le matériau plastifie sans s’écrouir, la loi de comportement plastique est qualifiée de plastique parfaite (cf. équation I.2). Dans le cas contraire, plusieurs lois existent pour décrire au mieux la forme de la courbe d’écrouissage comme la loi d’écrouissage linéaire (cf. équation I.3) [14], la loi puissance de Ludwick-Hollomon [15], [16] (cf. équation I.4) ou encore la loi exponentielle de Palm-Voce [16] (cf. équation I.5). Il est à noter que toutes ces lois donnent une relation liant la contrainte d’écoulement (pour « flow stress »)  $Y_f$  du matériau et sa déformation plastique équivalente  $\epsilon_p^{eq}$ .

$$Y_f = \sigma_y \quad \text{Équation I.2}$$

$$Y_f = \sigma_y + E_T \epsilon_p^{eq} \quad \text{Équation I.3}$$

$$Y_f = \sigma_y + K_{LH} (\epsilon_p^{eq})^n \quad \text{Équation I.4}$$

$$Y_f = \sigma_s + (\sigma_y - \sigma_s) \exp(-K_{PV} \epsilon_p^{eq}) \quad \text{Équation I.5}$$

Dans ces quatre dernières équations,  $\sigma_y$  est la limite élastique (avant écrouissage) et les paramètres  $E_T$  (module tangent),  $K_{LH}$  (facteur d'écrouissage de Ludwick-Hollomon),  $n$  (coefficient d'écrouissage),  $K_{PV}$  (facteur d'écrouissage de Palm-Voce) et  $\sigma_s$  (contrainte seuil) sont des constantes qui représentent les propriétés plastiques isotropes du matériau. La figure I.6 récapitule les différents comportements élastoplastiques présentés dans cette section.

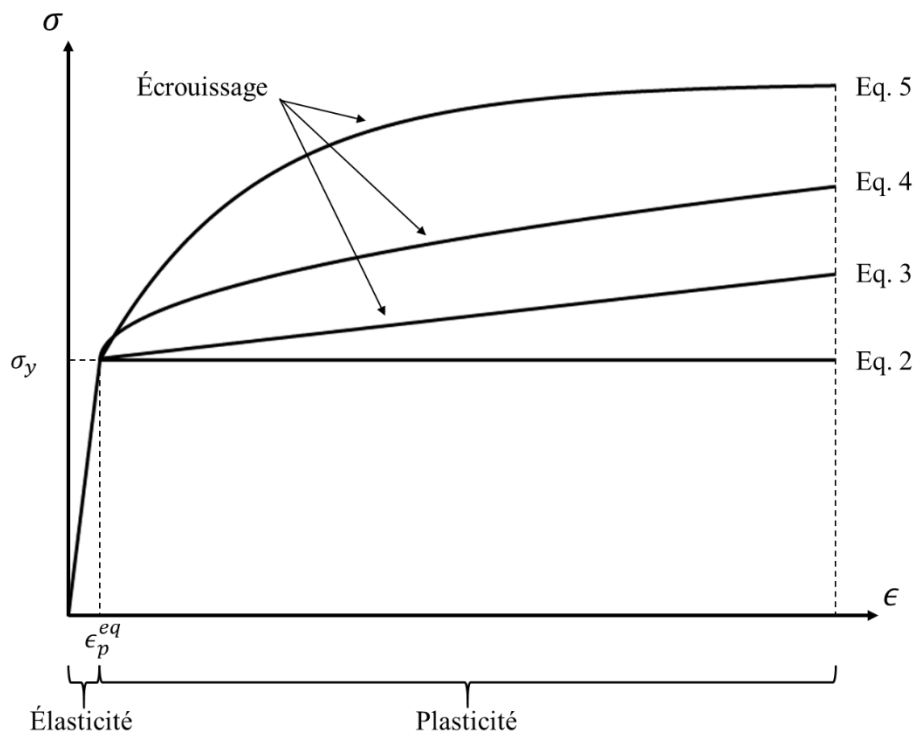


Figure I.6 – Tracé de différents comportements élastoplastiques de matériaux avec des lois de plasticité parfaite (équation I.2), d'écrouissage linéaire (équation I.3), de Ludwick-Hollomon (équation I.4), et de Palm-Voce (équation I.5).

### I.1.2.3. Endommagement

L'endommagement d'un matériau correspond à sa dégradation mécanique irréversible juste avant sa rupture, rupture intervenant pour une contrainte seuil appelée contrainte à rupture  $\sigma_f$  (pour « fracture stress »).

Dans le cas des matériaux dits *fragiles* (beaucoup de céramiques, les métaux cubiques centrés à basse température, ...), la rupture intervient pour des contraintes inférieures à la limite élastique. L'énergie élastique emmagasinée lors de la sollicitation mécanique est alors dissipée brutalement lors de la rupture. Le mécanisme d'endommagement de ces matériaux est



intimement lié à la taille des défauts préexistants dans la zone sollicitée (fissures, porosités, ...), au volume de la zone sollicitée, et au type de sollicitation (traction, compression, flexion, ...). Une approche statistique est donc couramment employée afin de quantifier la distribution des contraintes à rupture (modèle de Weibull).

Concernant les matériaux *ductiles*, la rupture a lieu après leur écoulement plastique. L'énergie élastique emmagasinée lors de la sollicitation mécanique est alors dissipée à la fois par la plasticité et par son endommagement. Le mécanisme d'endommagement de ces matériaux est lié à la germination et au développement de cavités dans la zone sollicitée, conduisant à la propagation de fissures et finalement à la ruine du matériau [14].

Dans ce manuscrit, la rupture des matériaux est évoquée dans le cadre de la nanoindentation d'empilements multicouches (cf. chapitre V). Pour ce type de systèmes et de sollicitation, l'endommagement mécanique correspond essentiellement à la fissuration des matériaux fragiles et/ou à la décohésion d'interface(s).

#### I.1.2.4. Visualisation du comportement mécanique des matériaux en nanoindentation

Les courbes force-profondeur obtenues à partir d'un cycle complet de charge et de décharge dépendent de la géométrie de la pointe d'indentation, mais également du comportement du matériau d'étude. A terme, ces courbes permettent de déterminer les propriétés mécaniques du matériau indenté (notamment son module élastique  $E$ , et sa dureté  $H$  [13]), mais peuvent également identifier sa loi de comportement mécanique.

Cependant, avant d'adopter ces approches quantitatives, une première approche qualitative peut être menée afin d'estimer le comportement du matériau, seulement en visualisant la forme des courbes de charge [17]. Quelques exemples typiques sont donnés ici. Il est à noter que le cas des comportements visqueux n'est pas décrit dans ce manuscrit car il n'a pas été rencontré lors de la thèse.

Lorsque la décharge mécanique est superposée à la charge, le matériau possède un comportement parfaitement élastique (cf. figure I.7.a).

Ensuite, un deuxième cas limite est lorsque la décharge s'effectue à profondeur fixée qui est égale à la profondeur maximale d'indentation  $h_{max}$  (cf. figure I.7.b). Le comportement du matériau est alors parfaitement plastique (sans écrouissage).

Enfin, lorsque la profondeur finale après décharge  $h_f$  est comprise entre 0 et  $h_{max}$ , alors le matériau a un comportement élastoplastique quelconque (cf. figure I.7.c). Une information supplémentaire peut être obtenue avec la valeur de  $h_f$ . En effet,  $h_f \ll h_{max}$  est la signature d'un rapport  $H/E$  du matériau élevé (avec  $H$  et  $E$  la dureté et le module du matériau testé respectivement) alors que  $h_f \sim h_{max}$  est la signature d'un rapport  $H/E$  faible.

Des sauts de déplacement au chargement (pilotage en force imposée) comme présentés sur la figure I.7.d (appelés « pop-in ») ou à la décharge comme illustrés sur la figure I.7.e (appelés « pop-out ») peuvent également être observés. Ces derniers sont manifestes de

phénomènes irréversibles prenant place dans le matériau d'étude tels que de la fissuration, du délaminage, de la germination (ou des avalanches) de dislocations, des transformations de phases, ...

Les développements de la nanoindentation dans une perspective de caractérisation nanomécanique sont présentés dans une revue par Oliver-Pharr [4].

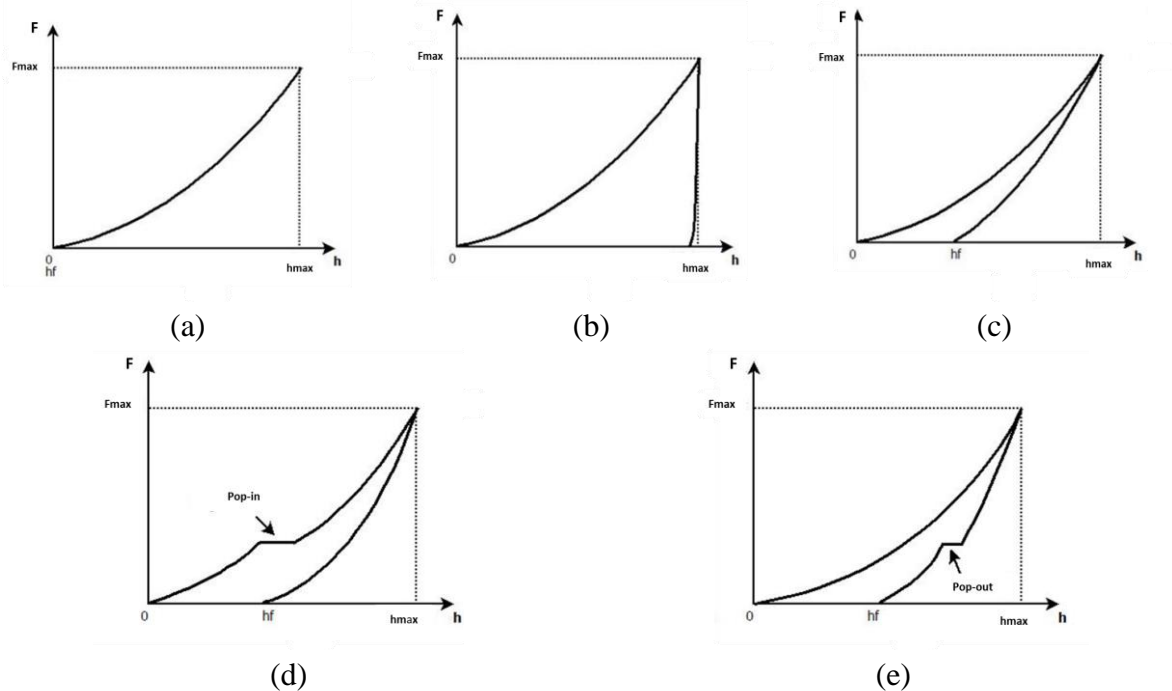


Figure I.7 – Courbes force-profondeur typiques d'un matériau (a) élastique parfait, (b) plastique parfait, (c) élastoplastique quelconque, (d) dans lequel un événement irréversible soudain se manifeste par l'apparition d'un pop-in, (e) dans lequel un événement irréversible soudain se manifeste par l'apparition d'un pop-out. [8], [17].

Les principaux comportements mécaniques des matériaux ainsi que leur visualisation sur des courbes force-profondeur de nanoindentation étant passés en revue, la prochaine section portera sur la présentation des pointes utilisées en nanoindentation.

### I.1.3. Pointes de nanoindentation

#### I.1.3.1. Matériaux et géométrie

Il existe différentes géométries et matériaux de pointes de nanoindentation. Le matériau utilisé pour un indenteur doit être le plus dur et rigide possible. Ces propriétés permettent d'avoir un indenteur qui ne se déforme pas ou très peu durant les tests d'indentation, et qui résiste très bien à l'usure au cours des différents essais. En pratique, les matériaux essentiellement utilisés pour les pointes de nanoindentation sont le diamant et le saphir en raison de leurs duretés ( $H_{\text{Diamant}} = 40 \text{ GPa}$  et  $H_{\text{Saphir}} = 30 \text{ GPa}$ ) ainsi que leurs modules élastiques ( $E_{\text{Diamant}} = 1140 \text{ GPa}$  et  $E_{\text{Saphir}} = 400 \text{ GPa}$ ) élevés [18]. Il est à noter que lorsque la

nanoindentation est couplée à d'autres mesures (destinées à la caractérisation de propriétés fonctionnelles par exemple), des matériaux de pointes différents peuvent être utilisés. Ces derniers seront vus dans la partie I.2.2.2.

La figure I.8 présente différentes géométries de pointes de nanoindentation qui sont couramment utilisées. Ces géométries de pointes sont soit sous forme pyramidale (à l'instar de la géométrie type Vickers avec une base carrée, Berkovich et cube-coin avec des bases triangulaires et Knoop avec une base losange), soit sphérique, ou conique ou encore plate (cylindre) dit poinçon plat.

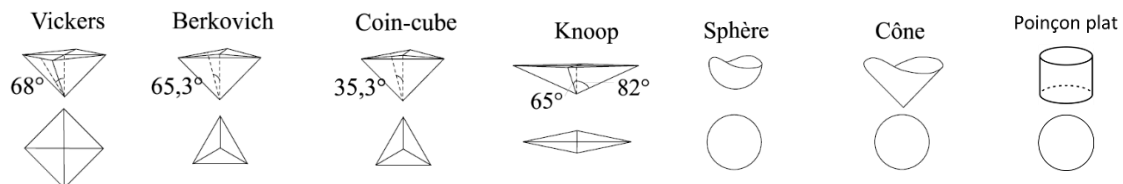


Figure I.8 – Géométrie de différentes pointes d'indentation [19].

Le choix de la géométrie de l'indenteur dépend de la nature de l'échantillon à tester, son matériau et ses propriétés.

Les pointes pyramidales à quatre faces (Vickers par exemple) sont difficiles à élaborer en pratique à cause des défauts dus au polissage, qui induisent des erreurs importantes lors de l'indentation à des petites échelles. Les pointes pyramidales à base triangulaire (Berkovich ou cube-coin) sont les plus communes grâce à leur facilité de polissage. De plus, une pointe Berkovich a la même fonction d'aire qu'une pointe Vickers, soit la même relation liant l'aire de contact projetée  $A_c$  et la profondeur de contact  $h_c$ . Larsson *et al.* [20] ont vérifié en 1996 que l'indentation d'un matériau avec l'une ou l'autre de ces géométries (Vickers ou Berkovich) aboutissait à la mesure d'une même dureté.

Dans ce travail de thèse, trois géométries de pointes ont été utilisées et sont donc décrites ici : des pointes pyramidales à base triangulaire Berkovich et cube-coin, et un poinçon plat.

Les pointes les plus largement utilisées en nanoindentation sont des pointes dites autosimilaires. Les géométries Berkovich et cube-coin font partie de cette famille d'indenteur. Par définition, une pointe est autosimilaire si l'aire de sa section transverse  $A_c$  est proportionnelle au carré de sa hauteur  $h_c$  à partir de l'apex ( $A_c = LT \cdot h_c^2$  avec  $LT$  le coefficient de proportionnalité nommé « Lead Term », pour une pointe assimilable à un cône). Cela revient à une relation linéaire entre le rayon équivalent de la pointe  $r_c$  et sa hauteur  $h_c$ . L'intérêt de cette propriété géométrique porte sur son implication quant à la distribution des champs de déformation et de contrainte mécaniques dans le matériau au cours de l'indentation. En effet, dans le cas de l'indentation d'un matériau homogène (élastique ou élastoplastique) par une pointe autosimilaire, les champs de déformation et de contrainte en son sein sont géométriquement similaires, et ce quelle que soit la profondeur d'indentation. Un avantage de cette propriété est qu'elle rend plus simple l'établissement de modèles analytiques permettant l'exploitation des essais de nanoindentation.

L'angle d'ouverture de la pointe Berkovich est de  $65,27^\circ$ , alors que celui de la pointe cube-coin est de  $35,26^\circ$ . A partir de ces angles, il est possible de calculer les coefficients  $LT$

pour chacune des pointes, soit 24,5 pour une géométrie Berkovich et 2,6 pour une cube-coin. Il est à noter que la géométrie cube-coin étant beaucoup plus pointue que la Berkovich, elle permet d'atteindre des niveaux de déformation du matériau indenté plus importants pour une même charge. Ceci peut être compris grâce à la notion de « déformation représentative »  $\epsilon_r$  introduite par Tabor [21], qui dans le cas d'un cône (et par extension aux géométries autosimilaires type Berkovich ou cube-coin) s'exprime par :

$$\epsilon_r \sim 0,2 \cot(\theta) \quad \text{Équation I.6}$$

avec  $\theta$  le demi-angle d'ouverture équivalent du cône (soit  $70,3^\circ$  pour une Berkovich et  $42,3^\circ$  pour une cube-coin) . La déformation représentative d'un cône est donc constante au cours de l'indentation et vaut environ 7 % pour une pointe Berkovich et 22 % pour une cube-coin. Concernant les indenteurs sphériques, la déformation représentative s'écrit :

$$\epsilon_r \sim 0,2 \frac{a}{R} \quad \text{Équation I.7}$$

avec  $a$  le rayon de contact et  $R$  le rayon de courbure de la pointe. Il est remarqué que contrairement au cas des indenteurs autosimilaires, la déformation représentative des sphériques dépend du rayon de contact, et donc augmente au cours de l'indentation. La sphère permet alors de solliciter élastiquement le matériau aux « faibles » profondeurs d'indentation avant de le solliciter de manière élastoplastique, alors que pour un cône parfait la plasticité est initiée dès les premiers instants. Il est à noter que les concepts de déformations représentatives font l'objet de discussions. En effet, il existe d'autres définitions plus récentes comme celle de Kermouche et *al.* [22] qui est basée sur le rapport  $H/E$ .

Ces pointes ont cependant au moins deux inconvénients pour les travaux ayant été effectués dans cette thèse. Le premier est qu'elles comportent des singularités géométriques (arêtes et apex) qui induisent de la plasticité et/ou de l'endommagement mécanique dans le matériau d'étude dès les premiers instants de l'essai. Le second est que l'aire de contact entre la pointe et le matériau indenté évolue au cours du chargement, et n'est pas forcément aisée à estimer de manière continue sur des systèmes complexes (îlots sur piliers micrométriques par exemple). Les poinçons plats permettent alors de s'affranchir de ces difficultés en effectuant des essais de nanocompression.

Le tableau I.1 récapitule les relations géométriques entre l'aire de contact projetée  $A_c$  et la profondeur de contact  $h_c$  pour les pointes utilisées dans cette étude, en considérant leur forme idéale.

<b>Berkovich</b>	<b>Cube-coin</b>	<b>Poinçon plat</b>
$A_c = 24,5 \cdot h_c^2$	$A_c = 2,6 \cdot h_c^2$	$A_c = \text{constante}$

Tableau I.1 – Relations liant l'aire de contact projetée  $A_c$  et la profondeur de contact  $h_c$  pour les pointes Berkovich, cube-coin et poinçon plat, en considérant leur forme idéale.

### I.1.3.2. Défauts de pointe

La géométrie des pointes de nanoindentation (par exemple les indenteurs pyramidaux) n'est jamais parfaite, notamment au voisinage de l'apex [23]. Qu'elle soit peu ou beaucoup

usée, le défaut de pointe est à prendre en compte. Deux types de défauts sont généralement présents (cf. figure I.9) :

- Le défaut noté  $h_0$  qui représente la partie manquante à l'apex de la pointe. Cette partie représente la différence entre une pointe parfaite pointue et une pointe ronde de rayon de courbure  $R$ .
- Le défaut de pointe noté  $h^*$  qui représente l'émoussement des côtés de la pointe. C'est la partie sphérique de la pointe qui est en contact avec la surface du matériau indenté. Il est à noter que dans cette zone, la pointe perd sa propriété d'autosimilarité.

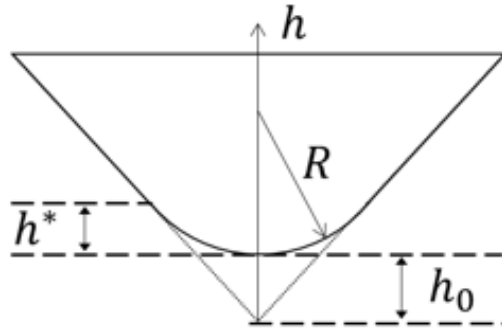


Figure I.9 – Schéma descriptif de la géométrie d'une pointe et de ses défauts [24].

## I.1.4. Détermination des propriétés mécaniques par nanoindentation

### I.1.4.1. Définitions et modèles

Pour rappel, la nanoindentation instrumentée a pour but de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux à fines échelles. En particulier, deux propriétés peuvent être mesurées : le module élastique obtenu par indentation  $E_{ind}$  et la dureté  $H$ . Dans la suite de ce manuscrit, le module d'indentation  $E_{ind}$  sera noté  $E$ .

Le module d'élasticité du matériau est déterminé par la relation de Sneddon [25]. Cette relation (équation I.8) lie le module élastique réduit  $E^*$  à la raideur de contact  $S_c$  et à l'aire de contact projetée  $A_c$ .

$$E^* = \frac{S_c}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad \text{Équation I.8}$$

Il est à noter que le module réduit  $E^*$  est directement lié au module du matériau  $E_{mat}$  par la relation suivante :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{mat}^2}{E_{mat}} + \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad \text{Équation I.9}$$

avec  $E_{ind}$  le module élastique de l'indenteur et  $\nu_{mat}$  et  $\nu_{ind}$  les coefficients de Poisson du matériau et de l'indenteur respectivement.

Par ailleurs, la dureté du matériau  $H$  est définie par le rapport de la force  $F$  et de l'aire de contact projetée  $A_c$  :

$$H = \frac{F}{A_c} \quad \text{Équation I.10}$$

Il pourra être remarqué que ces deux équations ont en commun le terme d'aire de contact  $A_c$ . Ce dernier est la grande inconnue en nanoindentation puisque l'aire de contact dépend de la rhéologie du matériau [26], [27]. En effet, dans le cas des matériaux dont le rapport  $\sigma_y/E$  est grand, le matériau aura tendance à faire de l'enfoncement (ou sink-in) sous l'effet du chargement mécanique, alors que les matériaux avec un rapport  $\sigma_y/E$  faible feront plutôt des bourrelets (ou pile-up) [26] comme présenté sur la figure I.10. Or à l'échelle de la nanoindentation, la prise en compte de la rhéologie du matériau dans la mesure de l'aire de contact est primordiale puisque la contribution d'un enfoncement ou d'un bourrelet peut représenter jusqu'à 60 % [26], [27] de l'aire de contact totale. Ceci introduit ainsi une erreur de 60 % sur la dureté mesurée et une erreur de 30 % sur le module élastique. Ce point souligne la nécessité d'une méthode pour extraire la véritable aire de contact. Pour cela, plusieurs méthodes existent lorsque  $E$  et  $H$  sont à déterminer.

Une première méthode consiste à réaliser des mesures directes par imagerie MEB/AFM des empreintes résiduelles des indents. Cette méthode est la plus polyvalente car elle est applicable à la majorité des matériaux et des systèmes. De plus, l'imagerie par AFM offre une grande précision de mesure par rapport aux autres méthodes présentées dans la suite de cette section. Cependant, deux gros inconvénients se présentent :

- Il n'est possible d'obtenir qu'un seul point de mesure de  $A_c$  par indent. La mesure de l'aire de contact en continu au cours de l'enfoncement de la pointe nécessite donc d'effectuer un grand nombre d'indents à des profondeurs/charges différentes.
- L'imagerie des indents est chronophage, en particulier par AFM.

Une deuxième méthode est le recours à des modèles analytiques basés sur le suivi de la charge mécanique et de la raideur de contact au cours de l'enfoncement de la pointe. Il existe deux modèles largement utilisés dans la communauté de la nanoindentation, suivant la rhéologie du matériau étudié. Le premier concerne les matériaux faisant de l'enfoncement. Il s'agit du modèle proposé par Oliver-Pharr en 1992 [13]. Il constitue une formulation plus générale et enrichie du modèle de Doerner et Nix datant de 1986 [1]. Le modèle d'Oliver-Pharr est applicable pour les matériaux massifs et isotropes, présentant un rapport  $H/E$  élevé, et en considérant un contact sans frottement. La profondeur de contact  $h_c$  est exprimée selon Oliver-Pharr par la relation suivante :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{F}{S_c} \quad \text{Équation I.11}$$

avec  $h_c$  la profondeur de contact,  $h$  la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau et  $\varepsilon$  une constante dépendant de la géométrie de la pointe d'indentation ( $\varepsilon = 1$  pour un poinçon plat,  $\varepsilon = 0,75$  pour une pointe pyramidale et  $\varepsilon = 0,72$  pour des pointes conique et sphérique). Ce partitionnement élastique/plastique est l'hypothèse de base du modèle d'Oliver-Pharr : les coefficients  $\varepsilon$  sont issus de l'analyse élastique du champ de déformation (cône, sphère, ...).

Une fois la profondeur de contact  $h_c$  déterminée, l'aire de contact  $A_c$  peut être déduite à l'aide de la relation  $A_c(h_c)$  établie lors de la calibration mécanique de la géométrie de la pointe par AFM ou sur un matériau de référence tel que la silice fondue (cf. partie I.1.4.2).

Malgré la large utilisation du modèle d'Oliver-Pharr pour l'exploitation en continu des essais d'indentation, il adopte principalement des traitements mathématiques des données (fit) sans signification physique. Dans le cas des matériaux faisant des bourrelets (ou pile-up), la méthode d'Oliver-Pharr introduit une erreur importante dans l'analyse [27].

Un deuxième modèle établi par Loubet et *al.* [3], initialement d'origine phénoménologique, peut être appliqué, prenant en compte à la fois les rhéologies de « sink-in » et de « pile-up ». Cette méthode a été validée par des modélisations par la méthode des éléments finis [28] et est applicable à tous les comportements. Loubet et *al.* ont défini la profondeur de contact  $h_c$  comme :

$$h_c = \alpha_{Loubet} \left( h - \frac{F}{S_c} + h_0 \right) \quad \text{Équation I.12}$$

avec  $F$  et  $h$  la force et la profondeur de pénétration de la pointe respectivement,  $S$  la rigidité de contact du matériau,  $h_0$  le défaut de pointe (sa définition sera détaillée dans le chapitre II, techniques expérimentales) et  $\alpha_{Loubet} = 1,2$  une constante. La démonstration de cette équation I.12 est décrite par Tiphéne et *al.* [7].

La figure I.10 récapitule les différentes rhéologies de matériaux existant.

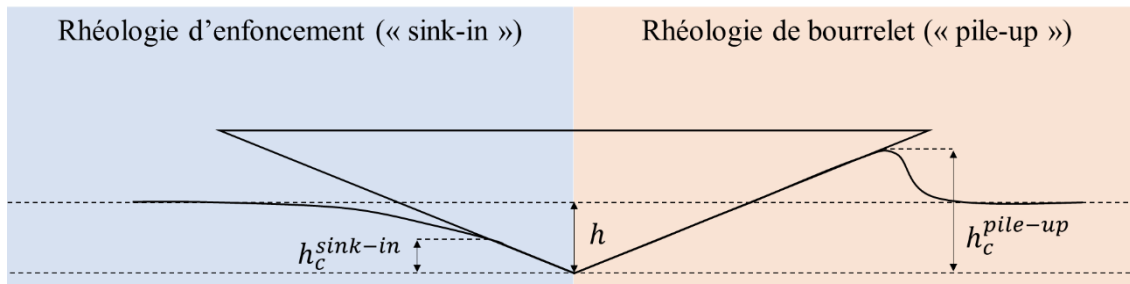


Figure I.10 – Schéma des différentes rhéologies des matériaux pouvant influencer la topologie du contact mécanique.

Dans le cas de la nanoindentation de matériaux en films minces, il y a plus de difficulté à exploiter les données de nanoindentation. En effet, les propriétés du film étudié sont difficilement dissociables de celles du substrat, ou bien de celles des autres empilements de couches minces. Pour cela des solutions ont été apportées à l'instar des modèles empiriques développés dans [1], [29], ou bien des solutions analytiques qui modélisent le film et le substrat par des ressorts en séries [30]. En plus de ces méthodes analytiques, des méthodes analytico-numériques [31]–[33] par la Méthode des Eléments Finis (FEM) peuvent également être d'une grande utilité afin d'exploiter les données de nanoindentation comme celle proposée par Hay et *al.* [34] pour le cas des films minces.

### I.1.4.2. Calibration géométrique

Il a été vu dans la partie précédente que la détermination des propriétés mécaniques nécessitait la connaissance de l'aire de contact  $A_c$  au cours de l'enfoncement de la pointe. Or les modèles analytiques comme celui d'Oliver-Pharr et de Loubet permettent d'accéder à la profondeur de contact  $h_c$  en continu et non directement à l'aire projetée. Par ailleurs, il n'est pas possible d'utiliser les relations  $A_c(h_c)$  présentées dans le tableau I.1 puisqu'elles sont valables seulement pour des géométries de pointes idéales. Il est donc nécessaire de calibrer les pointes utilisées expérimentalement afin de connaître leur géométrie, soit la *fonction d'aire*  $A_c(h_c)$ . Pour cela, deux méthodes peuvent être utilisées :

- un scan AFM de la pointe qui donne directement la relation entre sa section ( $A_c$ ) et sa hauteur ( $h_c$ ) ;
- l'indentation d'un matériau de référence en utilisant la méthode d'OP. Cette dernière méthode est décrite ci-dessous.

#### Méthode d'Oliver-Pharr pour la calibration géométrique des pointes

La calibration est réalisée en effectuant une série d'indents sur un matériau homogène, isotrope, à faible rugosité de surface, dont le module élastique est connu, à l'instar de la silice fondue ( $\text{SiO}_2$ ) ayant un module de 72 GPa.

La fonction d'aire  $A_c(h_c)$  d'une pointe peut être décrite par une fonction polynomiale (équation I.13) dont les coefficients  $C_n$  sont des paramètres ajustables. Dans cette fonction, la profondeur de contact est obtenue par le modèle d'Oliver-Pharr [35], parfaitement applicable dans le cas de la silice fondue qui a une rhéologie de sink-in sous chargement. L'aire de contact est quant à elle déterminée par l'équation de Sneddon (équation I.8) [25], puisque le module de la silice est connu et que l'on mesure en continu la raideur de contact (grandeur « brute »). Le lien entre  $A_c$  et  $h_c$  est ensuite établi par l'équation I.13, en ajustant les valeurs des coefficients  $C_n$ . En général, cinq ou six coefficients d'ajustement sont suffisants pour avoir une fonction d'aire précise.

$$A_c(h_c) = LTh_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad \text{Équation I.13}$$

La figure I.11 présente un schéma d'une fonction d'aire  $A_c(h_c)$  typique.



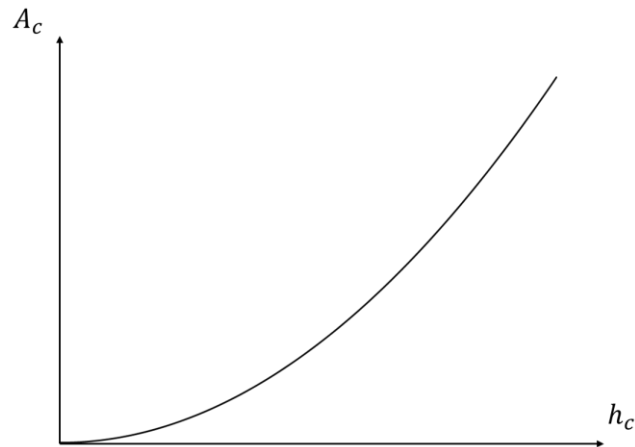


Figure I.11 – Schéma d’une fonction d’aire  $A_c(h_c)$  typique.

Méthode pour déterminer expérimentalement les défauts de pointe

Le paramètre  $h^*$  est déterminé à partir du rapport des variations du rayon de contact  $r_c$  par rapport aux variations de la profondeur de contact  $h_c$ . Le  $h^*$  représente la profondeur de contact à partir de laquelle le rapport  $dr_c/dh_c$  devient constant, ce qui correspond à une pointe de géométrie autosimilaire. Un exemple est illustré sur la figure I.12.

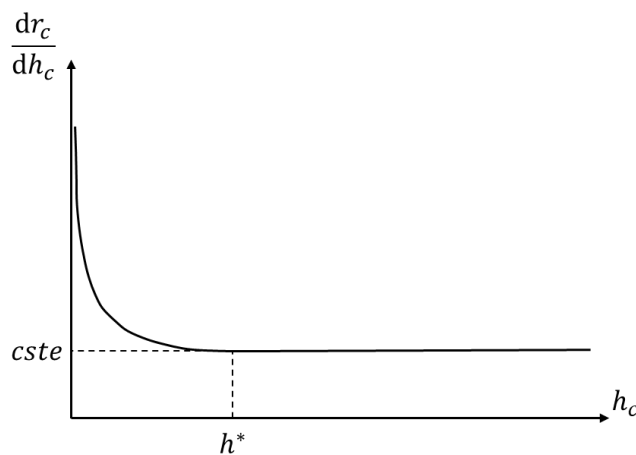


Figure I.12 – Schéma illustrant une méthode pour déterminer expérimentalement le défaut  $h^*$ .

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination du paramètre  $h_0$  :

- à partir d’un ajustement linéaire de la rigidité de contact  $S_c$  en fonction de la profondeur de contact  $h_c$  sur un intervalle de  $h^*$  déterminé auparavant jusqu’à  $h_{max}$  (pouvant être pris comme la profondeur de fissuration de la silice avec un indenteur cube-coin, soit environ 400 nm). Le  $h_0$  est défini à une raideur de contact nulle ( $S_c=0$ ).
- à partir d’un ajustement linéaire de la profondeur de contact  $h_c$  en fonction du rayon de contact  $r_c$  pour des profondeurs supérieures à  $h^*$ . Le paramètre  $h_0$  est déterminé à  $r_c=0$ .

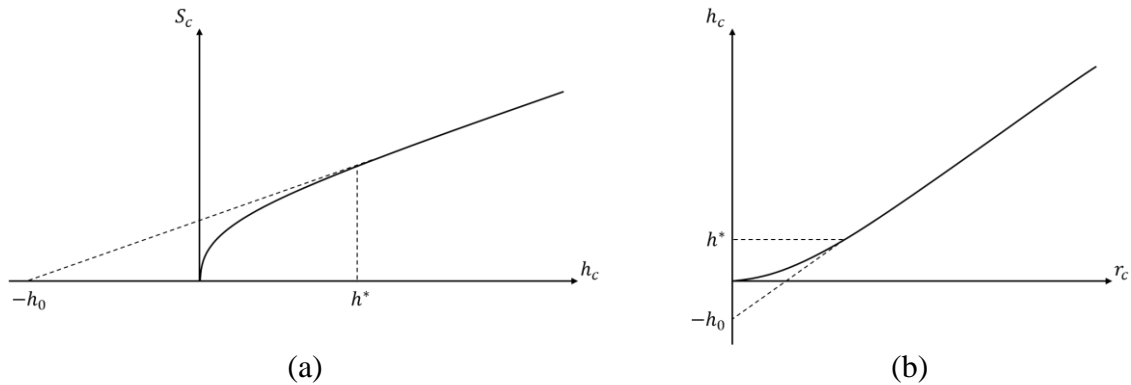


Figure I.13 – Schémas illustrant deux méthodes (a et b) pour déterminer expérimentalement le défaut  $h_0$ .

Une méthode permettant de vérifier la calibration géométrique de la pointe est de suivre l'évolution du rapport  $S_c^2/F$  mesuré au cours de l'indentation du matériau de référence homogène et isotrope. En effet, en injectant l'équation de Sneddon au numérateur (cf. équation I.8) et la définition de la dureté au dénominateur (cf. équation I.10), on peut montrer que ce rapport est proportionnel à  $E^{*2}/H$ . Il dépend donc seulement des propriétés du matériau testé. La silice fondue étant homogène et isotrope, ses propriétés ne varient pas au cours de l'indentation, et le rapport  $S_c^2/F$  doit donc être constant.

## I.2. La nanoindentation couplée aux mesures électriques NIE

Le nanoindentation couplée aux mesures électriques permet de mesurer simultanément des grandeurs physiques mécaniques et électriques. En effet, la corrélation entre la charge mécanique appliquée et le transport de charges électriques dans le matériau permet d'enrichir énormément la compréhension des événements physiques.

Les premiers équipements de nanoindentation permettant des mesures électriques simultanées ont été développés par Hysitron Inc. (actuellement rachetée par Bruker USA) et S. Ruffell, J. E. Bradby et J. W. Williams [36] de l'Université nationale australienne. Cet outil a permis de mesurer la résistance de contact à différentes profondeurs de pénétration et d'obtenir les courbes courant-tension I-V [6], [37], [38].

### I.2.1. Prérequis à la nanoindentation électrique NIE

#### I.2.2.1. Principe de la nanoindentation électrique

Un essai de nanoindentation électrique (NIE) consiste à polariser l'échantillon d'étude, et à mesurer le courant  $I$  traversant la pointe (ou la *résistance de contact*  $R$  pointe/échantillon) en continu au cours de l'essai mécanique. La caractérisation électrique pendant la nanoindentation est réalisée à l'aide d'une pointe de nanoindentation conductrice et d'une source de

courant/tension [5]. En plus des courbes de charge  $F - h$  et de raideur  $S - h$  mécaniques, il est donc possible d'accéder à une grandeur supplémentaire (cette fois électrique) par le biais du signal  $R - h$ . La figure I.14 montre un exemple de mesure de résistance électrique sur l'or (métal sans oxyde) avec une pointe Berkovich (diamant dopé au bore). Diverses techniques ont été développées pour permettre une corrélation temporelle entre ces données de charge mécanique  $F - h$  et de réponse électrique  $R - h$  lors des tests de NIE. Des applications variées de la technique seront présentées dans la suite.

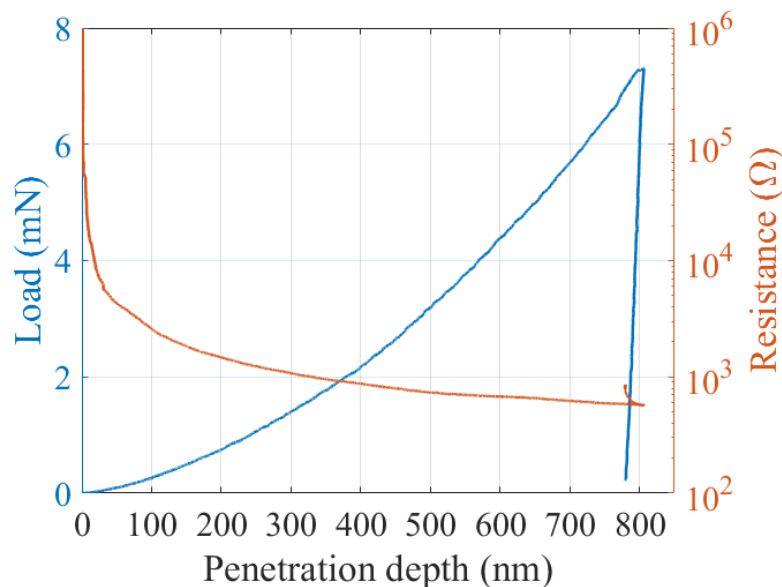


Figure I.14 – Exemple d'un essai de NIE sur l'or avec un indenteur Berkovich, permettant d'obtenir une courbe de charge  $F - h$  simultanément avec une courbe de résistance électrique  $R - h$ .

### I.2.2.2. Pointes de nanoindentation pour les mesures électriques

Les pointes de nanoindentation, destinées initialement à la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux, peuvent être fonctionnalisées afin d'accéder à d'autres grandeurs physiques.

Les pointes destinées aux mesures mécaniques couplées aux mesures électriques sont généralement des pointes en diamant dopées au bore (BDD pour « Boron Doped Diamond »). Cependant, des études ont montré que ce matériau pouvait présenter un comportement électrique non-linéaire en fonction de son niveau de dopage et de son homogénéité [37]. Pour s'en affranchir, d'autres pointes dont les matériaux ont un comportement métallique existent, comme le tungstène (W), le carbure de tungstène (WC), l'acier inoxydable (SS), ou encore le carbure de vanadium (VC) [5], [6], [36]. L'ensemble de ces matériaux sont utilisés pour leur bon comportement mécanique combiné à leur faible résistivité.

### I.2.2.3. Résistance de contact

Lorsque deux solides sont mis en contact mécaniquement, l'interface n'est jamais parfaitement plane à cause des aspérités présentes à la surface des matériaux. Le contact électrique en découlant s'effectue alors au niveau de spots discrets, représentant l'aire de contact réelle. Cette aire est donc inférieure à l'aire de contact macroscopique des surfaces mises en commun par les deux solides, mais peut tendre vers cette valeur dans le cas de surfaces peu rugueuses et sous des chargements mécaniques importants qui écraseraient les rugosités.

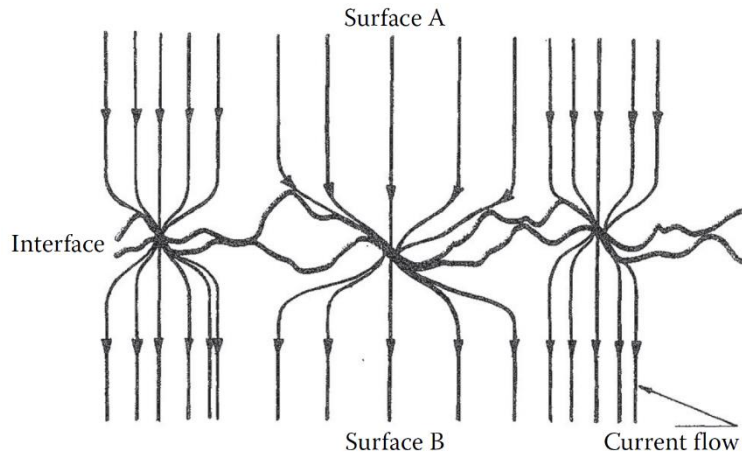


Figure I.15 – Schéma d'une interface électrique entre matériaux massifs selon [39].

Au niveau d'un spot de contact, les lignes de courant circulant parallèlement dans les matériaux massifs vont se resserrer, induisant une résistance électrique de constriction. L'expression analytique de cette résistance de contact a été établie par Holm [40] sur l'appui des travaux de Maxwell [41], [42] dans le cas d'un régime diffusif, soit lorsque la taille du spot de contact  $a$  est très supérieure au libre parcours moyen des électrons  $\lambda$ . Pour un spot circulaire de rayon  $a$ , et deux matériaux de comportement électrique linéaire isotrope avec des résistivités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  respectivement, la résistance de contact s'écrit alors :

$$R_{Holm} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a} \quad \text{Équation I.14}$$

Cependant, lorsque la taille du spot  $a$  est très inférieure au libre parcours moyen des électrons  $\lambda$ , ces derniers n'ont plus un mouvement collectif (vent électronique) pouvant être modélisé par des lignes de courant, et la loi d'Ohm n'est plus valable. Dans ce cas, les électrons ont un mouvement très irrégulier puisqu'ils vont subir de multiples collisions avec les parois du spot de contact. Le régime de transport est alors qualifié de balistique. L'expression de la résistance de contact associée à ce régime est donnée par Sharvin [43] dans le cas d'un spot circulaire de rayon  $a$ , et de deux matériaux avec des résistivités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  respectivement :

$$R_{Sharvin} = \frac{2(\rho_1 + \rho_2)\lambda}{3\pi a^2} \quad \text{Équation I.15}$$

Un film isolant présent à la surface des matériaux peut fréquemment être rencontré. C'est le cas par exemple d'un film d'oxyde natif à la surface des métaux, des films diélectriques utilisés pour des applications fonctionnelles, des pollutions organiques, etc. La résistance de contact totale est alors la somme des résistances de constrictions vues précédemment et de la résistance associée au film. Or ces films étant très résistifs, la résistance de contact est très souvent dominée par celle du film (résistances de constriction négligées). En supposant un contact circulaire plan de rayon  $a$  sur un film résistif d'épaisseur  $t$  dont le transport s'effectue suivant une loi ohmique de résistivité  $\rho_{Film}$ , la résistance du film s'exprime par la relation [39]:

$$R_{Film} = \frac{\rho_{Film}t}{\pi a^2} \quad \text{Équation I.16}$$

Il peut être noté que ces films isolants conduisent rarement l'électricité selon une loi ohmique. Différentes lois non linéaires existent alors pour décrire leur comportement électrique. Ceci fait l'objet de la prochaine partie.

#### I.2.2.4. Comportement électrique des matériaux

Dans le cas des matériaux diélectriques (tels que les films isolants discutés dans la partie précédente), la densité de courant locale  $\vec{J}$  est très souvent une fonction non-linéaire du champ électrique local  $\vec{E}$ , contrairement à ce que stipule la loi d'Ohm. Pour qu'un courant mesurable puisse fuir à travers un tel matériau, les champs électriques appliqués doivent être relativement forts et parfois la température doit également être élevée. Les lois de conduction  $\vec{J} - \vec{E}$  les plus répandues des matériaux diélectriques sont divisées en deux catégories [44] :

- le transport limité par les électrodes, mécanismes dépendant des propriétés électriques au contact électrode/diélectrique ;
- le transport limité par le volume du diélectrique, mécanismes dépendant des propriétés électriques du diélectrique lui-même.

Le tableau I.2 récapitule les principaux mécanismes de conduction retrouvés dans les matériaux diélectriques [44] :

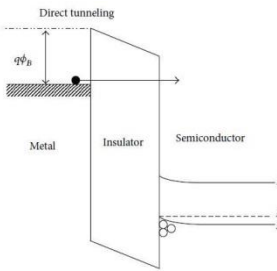
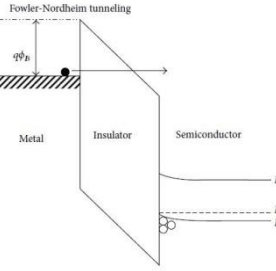
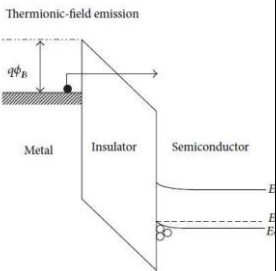
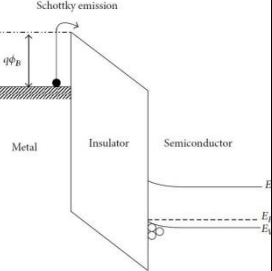
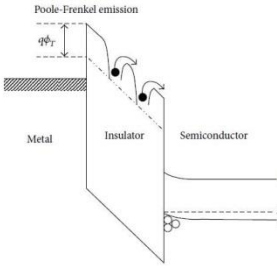
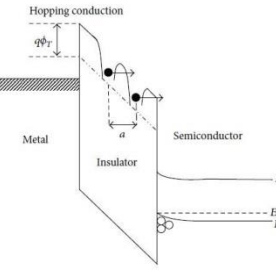
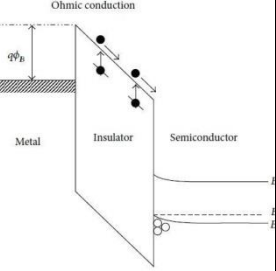
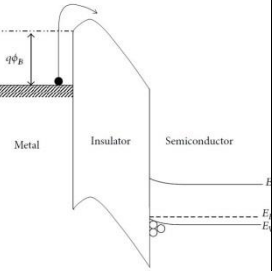
 <p>Direct tunneling</p> $j = \frac{q^2}{8\pi\hbar\epsilon\phi_B} C(V_G, V, t, \phi_B) \times \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}(e\phi_B)^{3/2}}{3\hbar e E } \left(1 - \left(1 - \frac{ V }{\phi_B}\right)^{3/2}\right)\right\}$ <p>Mécanisme « Tunneling direct ».</p> <p>(a)</p>	 <p>Fowler-Nordheim tunneling</p> $j = \frac{e^2}{8\pi\hbar\phi_0} E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}e\phi_0^3}{3\hbar E}\right)$ <p>Mécanisme « Tunneling Fowler-Nordheim ».</p> <p>(b)</p>	 <p>Thermionic-field emission</p> $j = \frac{e^2\sqrt{m}(kT)^{1/2} E}{8\hbar^2\pi^{5/2}} \times \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\hbar^2 e^2 E^2}{24m(kT)^3}\right)$ <p>Mécanisme « Emission thermoionique assistée par champ ».</p> <p>(c)</p>	 <p>Schottky emission</p> $j = A T^2 E \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{Sch}\sqrt{E}}{kT}\right)$ <p>Mécanisme « Emission Schottky ».</p> <p>(d)</p>
 <p>Poole-Frenkel emission</p> $j = e \mu N_C E \exp\left(-\frac{e\phi_t}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{PF}\sqrt{E}}{kT}\right)$ <p>Mécanisme « Poole-Frenkel ».</p> <p>(e)</p>	 <p>Hopping conduction</p> $j = C E \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right)$ <p>Mécanisme de conduction par sauts.</p> <p>(f)</p>	 <p>Ohmic conduction</p> $j = en\mu E \text{ avec } n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$ <p>Mécanisme de conduction Ohmique.</p> <p>(g)</p>	 <p>Mécanisme de conduction limitée par la charge d'espace.</p> $j = \frac{8 \epsilon_r \mu V^2}{9 d^3}$ <p>(h)</p>

Tableau I.2 – Mécanismes de transport électronique dans les diélectriques selon [44] :

- (a) à (d) : mécanismes de transport limité par les électrodes ;
- (e) à (h) : mécanismes de transport limité par le volume du diélectrique

## I.2.2. Application de la nanoindentation électrique NIE

La corrélation des réponses mécaniques et électriques grâce à la nanoindentation électrique NIE est un moyen très puissant. En effet, il existe plusieurs applications où la mesure de la réponse électrique en temps réel pendant la déformation des matériaux est primordiale. Parmi les applications les plus courantes, l'étude des transitions de phase dans les semi-

conducteurs et/ou de la réponse de matériaux piézoélectriques nécessitant un suivi simultané de la réponse mécanique et électrique à petite échelle [5]. En outre, la NIE fournit des détails supplémentaires lors des essais comme le suivi en continu de l'aire de contact entre la pointe d'indentation et le matériau [45], [46]. La NIE peut également être sensible à des mécanismes physiques comme les transformations de phase des semi-conducteurs sous indentation, la plasticité, l'endommagement ...

La figure I.16 [5] illustre les années de début des premières études pour chaque technique de nanoindentation couplée à d'autres mesures.

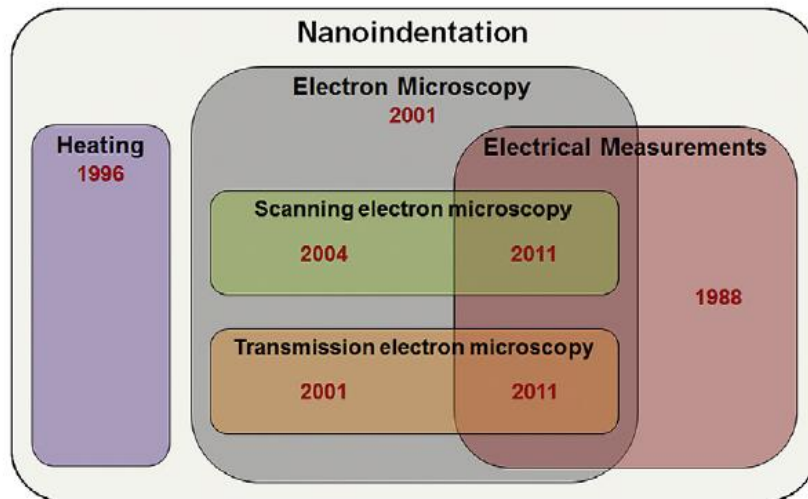


Figure I.16 – Illustration des méthodes de nanoindentation *in situ*, avec indication de l'année des premiers essais pour chaque technique [5].

### I.2.2.1. Réponse piézoélectrique et ferroélectrique

La caractérisation des propriétés électromécaniques des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle nanométrique était l'une des premières applications de la nanoindentation électrique. Ces matériaux sont beaucoup utilisés dans différents domaines (microsystèmes, microélectronique, médecine, aéronautique, ...). Combinant à la fois la mesure des réponses mécaniques et électriques, la NIE permet de sonder la réponse électromécanique de ces matériaux. Son intérêt crucial est d'accéder à des films minces, des architectures submicroniques... Une étude bibliographique détaillée de la caractérisation des réponses piézoélectrique et ferroélectrique sera présentée dans la partie IV.1 du chapitre IV.

### I.2.2.2. Sensibilité électrique aux transformations de phase dans les SCs

Les études qui s'intéressent aux transformations de phase dans les semi-conducteurs induites par chargement mécanique (PIPT pour Pressure-Induced Phase Transformation) à l'aide de la microscopie Raman ou bien la microscopie électronique à transmission transversale (XTEM) rencontrent des difficultés [6]. En effet, le défi avec ces techniques est la réversibilité des phases si des grandes charges mécaniques sont appliquées et pour les faibles charges, les

empreintes des indentations sont trop petites pour être caractérisées en post-mortem [47]. Les premières études d'indentation du silicium combinées à des mesures électriques ont été menées par Gridneva *et al.* en 1972 [48]. Ils avaient observé une diminution significative de la résistance en augmentant la charge mécanique appliquée. Ceci signifie selon les auteurs que le contact électrique est passé d'un contact Schottky à un contact ohmique témoignant d'un changement de phase. La résistance a ensuite retrouvé sa valeur initiale lors du déchargement, ce qui a été expliqué par des transformations de phase réversibles.

Bradby *et al.* [49] ont montré grâce à la nanoindentation avec des mesures électriques les transformations de phase dans du silicium cristallin. Le système étudié ainsi que la configuration expérimentale de l'étude sont schématisés sur la figure I.17.

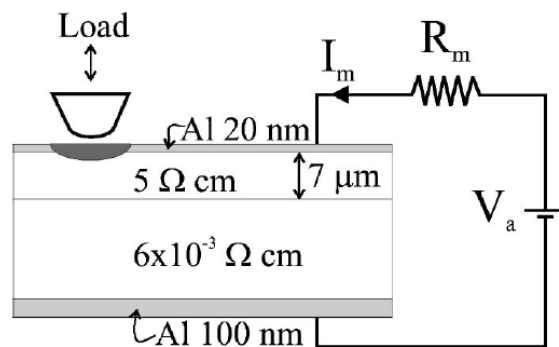


Figure I.17 – Schéma de la configuration expérimentale de Bradby *et al.* Le film de Si ( $7 \mu\text{m}$ ) à haute résistivité ( $5 \Omega\cdot\text{cm}$ ) est déposé sur du Si brut à très faible résistivité ( $6\cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ). De l'Al a été évaporé sur les deux faces et un circuit a été connecté à travers l'échantillon.

Pendant l'essai de nanoindentation, le courant est mesuré en continu. La sensibilité du montage permet de suivre les changements des propriétés électriques de l'échantillon pendant le chargement. Lors du chargement, des pop-in sont observés (cf. figure I.18), puis des pics de courant apparaissent également à chaque incrément de charge. Ces événements ont été corrélés (cf. figure I.19) avec les transformations de phase du silicium de Si-I à Si-II. Le début de la transformation vers la phase métallique Si-II a été systématiquement détecté avant l'observation du pop-in. En outre, lors de la décharge, des transformations de phase vers des phases Si-III/Si-XII ou Si amorphe ont été identifiées à partir des mesures de courant pendant la décharge, la formation ou la germination de ces phases dépendant du taux de déchargement.



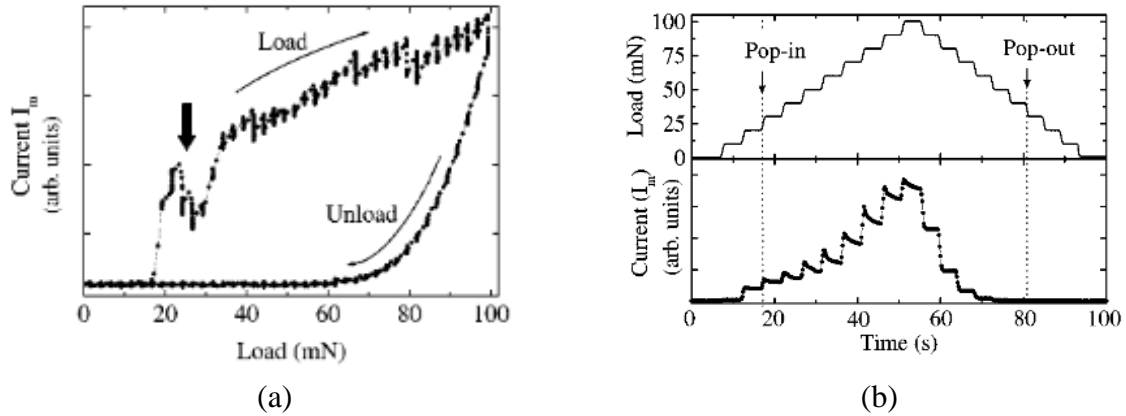


Figure I.18 – (a) Courant en fonction de la charge appliquée pendant l'indentation du Si. Conditions de chargement : Cycle de chargement-déchargement continu, charge maximale de 100 mN, 40 étapes, pénétrateur sphérique de  $\sim 4,2$  mm de rayon. La flèche indique la charge à laquelle le pop-in a été observé. Le courant est indiqué sur une échelle linéaire avec des unités arbitraires [49]. (b) Charge et courant appliqués en fonction du temps pendant le chargement dans le Si cristallin. Conditions de chargement : Cycle de chargement-déchargement continu, charge maximale de 100 mN, 10 étapes, pénétrateur sphérique de  $\sim 4,2$  mm de rayon. La charge à laquelle les pop-in et pop-out se produisent est affichée. Le courant est indiqué sur une échelle linéaire avec des unités arbitraires [49].

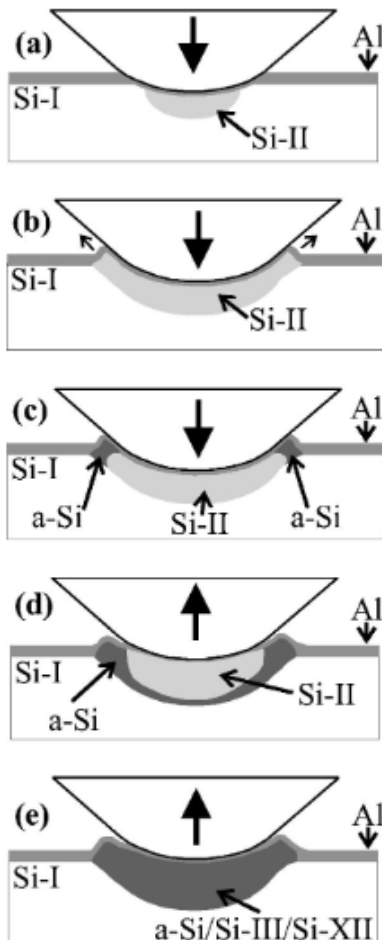


Figure I.19 – Schéma de la séquence de déformation se produisant pendant l'indentation [49].

- a) Lors du chargement, initiation de la transformation de la phase semi-conductrice Si-I en phase métallique Si-II.
- b) Avec une charge supplémentaire, la région transformée s'étend en dehors du diamètre de contrainte du pénétrateur, ce qui entraîne l'extrusion du matériau sous le pénétrateur (pop-in).
- c) Après l'extrusion, le matériau dans cette région se transforme en une phase amorphe.
- d) Lorsque le déchargement commence, la phase métallique Si-II commence à se transformer en a-Si.
- e) Lorsque le déchargement se poursuit, la charge de contact moyenne sous l'indenteur diminue jusqu'à un niveau auquel le Si-II massif n'est plus stable. Le Si-II se transforme alors en a-Si, Si-III ou Si-XII en fonction du taux de décharge.

Il existe encore plusieurs études sur différents systèmes montrant que la nanoindentation électrique est un outil très bien adapté pour faire le suivi des changements de phase dans les matériaux semi-conducteurs [50]–[54].

### I.2.2.3. Suivi électrique de l'aire de contact $A_c$

Les propriétés mécaniques ( $E$ ,  $H$ , ...) mesurées par nanoindentation dépendent directement de la mesure de l'aire de contact  $A_c$ . Dans certains systèmes, tels que les films minces [31], [55], les empilement multimatériaux, les rhéologies complexes [26], les modèles analytiques cités précédemment ne s'appliquent plus et cela fait de la mesure de l'aire de contact une grande limitation pour accéder aux propriétés recherchées. La nanoindentation électrique constitue une alternative aux solutions analytiques pour certains systèmes.

Des études ont montré que la mesure électrique pendant l'essai d'indentation constitue un moyen de suivi de l'aire de contact. En effet, Lei Fang *et al.* [45] ont montré que l'aire de contact pendant l'indentation instrumentée de matériaux conducteurs peut être mesurée en continu via les courbes électriques  $I - V$ . Cette étude a été effectuée par microindentation avec une pointe BDD sur du cuivre recuit. Les courbes  $I - V$  montrées sur la figure I.20 ont été obtenues avec des balayages en tension de  $-10$  V à  $+10$  V à différentes profondeurs d'indentation. Ces  $I - V$  sont non-linéaires, ce qui montre que le contact est non ohmique (rendant impossible l'analyse de l'aire de contact par l'équation de Holm).

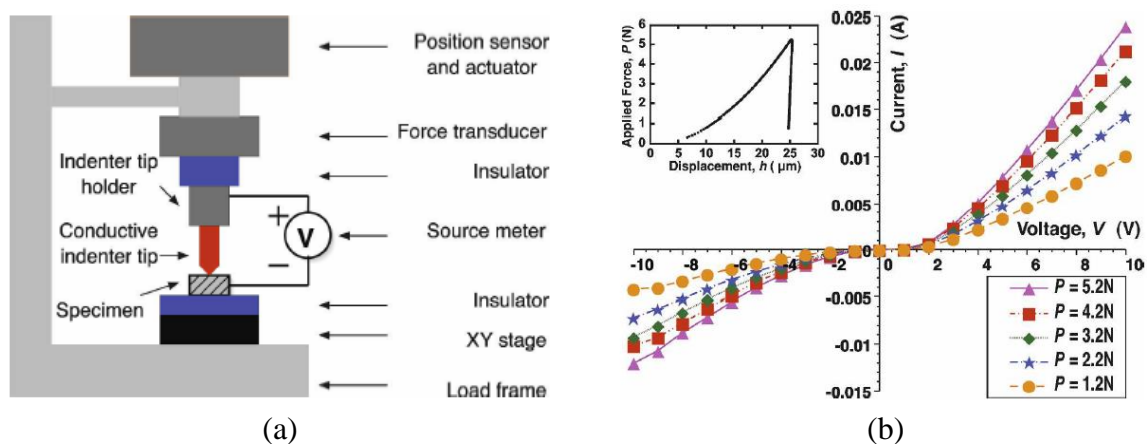


Figure I.20 – (a) Schéma du dispositif expérimental de Lei Fang *et al.* (b) Caractéristiques courant-tension obtenues à différentes charges mécaniques sur du cuivre recuit [45].

La méthode appliquée par Fang *et al.* [45] consiste à intégrer la courbe  $I - V$ , ce qui donnerait une aire sous la courbe notée  $\Gamma$  associée à chaque charge maximale appliquée. L'aire de contact  $A_c$  est déterminée par la méthode d'Oliver-Pharr, puis une fonction de loi de puissance (loi de fit) liant  $\Gamma$  et  $A_c$  est définie. La figure I.21 montre l'aire de contact  $A_c$  en fonction de  $\Gamma$  ainsi que le domaine de validité dans cette étude.

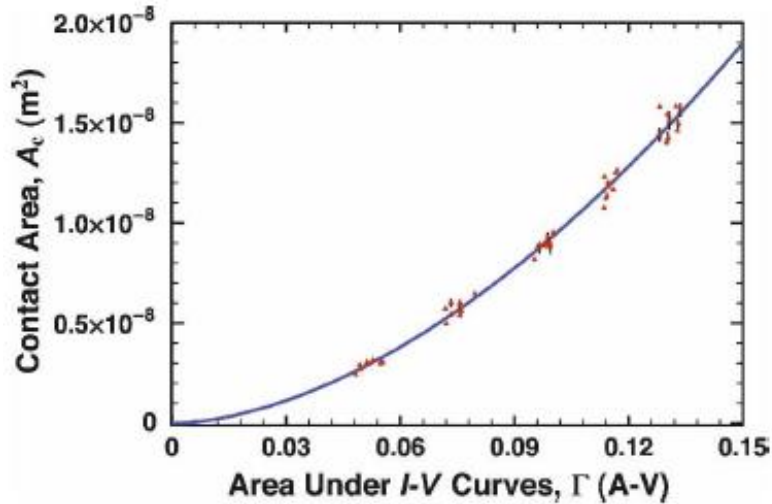


Figure I.21 – Aire de contact  $A_c$  en fonction l'aire absolue  $\Gamma$  sous les caractéristiques  $I - V$  avec une fonction de fit en loi de puissance [45].

L'aire de contact  $A_c$  a été recalculée en passant par la fonction déterminée, puis la dureté  $H$  déduite et comparée à celle obtenue par la méthode d'Oliver-Pharr comme présenté sur la figure I.22. La diminution de la dureté calculée par  $A_c$  déterminée par NIE pendant le chargement est expliquée par l'effet de taille d'indentation expliqué par Nix et Gao [56].

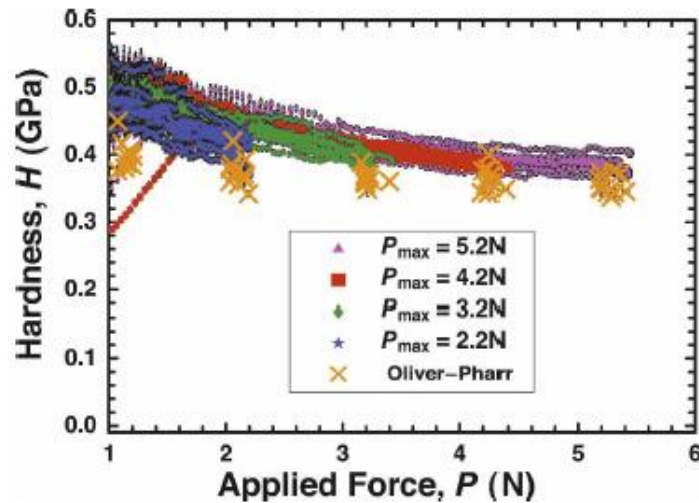


Figure I.22 – Dureté en fonction de la force appliquée [45].

Ruffel *et al.* [36] ont effectué des tests de nanoindentation couplés à des mesures électriques avec une pointe Berkovich en BDD. Le matériau caractérisé est un film d'or d'une épaisseur de 800 nm déposé sur un substrat de silicium. Ils ont montré que l'augmentation du courant mesuré correspondait à l'augmentation de l'aire de contact due à l'enfoncement de la pointe dans le matériau. Cette étude n'a pas été menée jusqu'au suivi quantitatif de l'aire de contact.

L'étude de Singh *et al.* [57] montre le suivi de l'aire de contact en fonction de la profondeur d'indentation sur des verres métalliques à base de palladium (Pd-BMGs). En effet,

lors de l'enfoncement de la pointe dans le matériau, une augmentation du courant électrique est observée, identifiée par les auteurs comme l'augmentation de l'aire de contact. L'aire de contact déduite à partir de la mesure de courant est basée dans cette étude sur plusieurs hypothèses :

- l'ohmicité du contact ;
- la résistance mesurée évolue comme le rapport de la résistivité de contact par l'aire de contact.

Concernant la première hypothèse, les auteurs ont vérifié la linéarité du comportement électrique de l'alliage Pd-BMGs en réalisant des caractéristiques I-V. La deuxième hypothèse est quant à elle plus délicate à accepter. En effet, la dépendance de la résistance comme l'inverse de l'aire de contact est valide lorsqu'une couche interfaciale isolante est présente au contact (cf. équation I.16 de la partie I.2.2.3). En absence de couche interfaciale, la résistance varie comme l'inverse du rayon de contact. Ce point n'a pas été abordé par les auteurs. Enfin, le suivi de l'aire de contact par les mesures électriques a été effectué après une calibration sur le matériau qui est ensuite caractérisé. Ceci nécessite une nouvelle calibration pour chaque matériau à caractériser.

Comby et al. ont également étudié le suivi de l'aire de contact  $A_c$  par nanoindentation électrique [46]. La nouveauté dans cette étude est le fait d'utiliser un matériau de référence (métal sans couche interfaciale isolante, ici l'or) pour la calibration électrique de la pointe. La procédure pourrait par la suite être applicable à d'autres matériaux (cf. chapitre III).

#### I.2.2.4. Sensibilité électrique à la plasticité

Cette section a pour but de montrer quelques exemples de liens pouvant s'établir entre la déformation plastique des matériaux et le transport électrique dans ces derniers, justifiant ainsi l'intérêt de la technique de nanoindentation électrique (NIE). L'effet de l'application et/ou de l'acquisition d'un signal électrique est étudié à la fois sur la plasticité dans les matériaux cristallins (sous forme de dislocations) et sur la plasticité dans les matériaux amorphes (sous forme de bandes de glissement).

##### Plasticité via les dislocations dans les matériaux cristallins

L'effet électroplastique consiste à appliquer des impulsions de courant électrique pendant la déformation d'un métal afin de le rendre plus ductile (diminuer sa limite élastique et augmenter son allongement à rupture). Andre *et al.* [58] ont étudié l'effet électroplastique sur deux alliages d'aluminium bruts de coulée de phase Al- $\alpha$  et Al<sub>2</sub>Cu- $\theta$  respectivement. Pour cela, la technique de nanoindentation couplée à un dispositif électrique a été utilisée. Les figures I.23.a et I.23.b présentent les courbes de charge obtenues sur les phases Al- $\alpha$  et Al<sub>2</sub>Cu- $\theta$  respectivement, sous l'application de pulses de courant de durée 100  $\mu$ s, toutes les 2 s. Il peut être observé que chaque impulsion de courant provoque un pop-in sur les courbes de charge, alors qu'en absence de stimulus électrique, aucun pop-in n'apparaît. Par ailleurs, plus l'intensité du pulse de courant est grande et plus le pop-in est long. Andre *et al.* expliquent ceci par le fait que les pulses de courant vont pouvoir dépiéger les dislocations des obstacles. Selon les auteurs,

c'est ce mécanisme qui domine la réponse mécanique globale, plutôt que les effets thermiques seulement. Li et Minor [59] confirment d'ailleurs cette hypothèse grâce à des essais électromécaniques de nanoindentation électrique *in situ* MET mettant en évidence le mouvement des dislocations sous impulsions électriques.

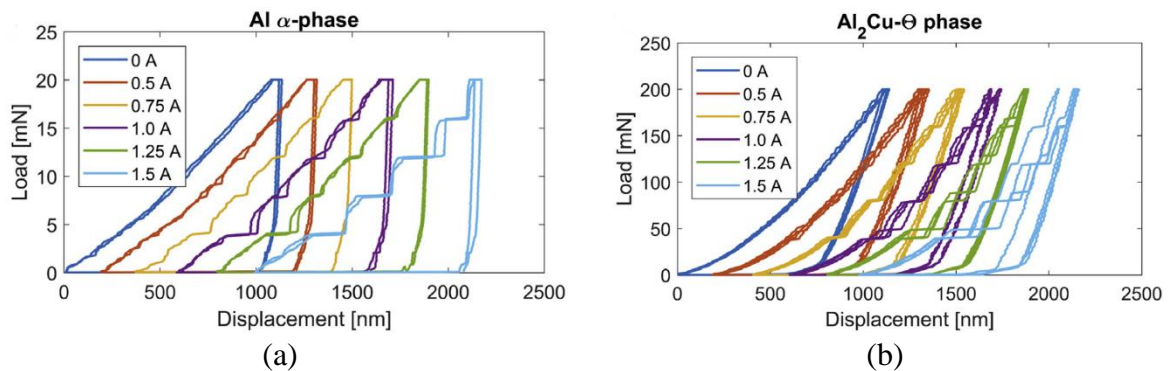


Figure I.23 – Courbes de charge obtenues sur les phases (a) Al- $\alpha$  et (b) Al<sub>2</sub>Cu- $\theta$ , sous l'application de pulses de courant de durée 100  $\mu$ s, toutes les 2 s [58]. L'origine des courbes a été décalée d'une courbe de charge à l'autre de 200 nm pour une meilleure visualisation.

### Plasticité via des bandes de cisaillement dans les matériaux amorphes

Dans le cas des matériaux amorphes, la plasticité n'est pas engendrée par le mouvement des dislocations puisqu'ils ne comportent pas de structure ordonnée à « grande distance ». Les deux mécanismes élémentaires de déformation plastique sont alors la création de bandes de cisaillement (majorité des verres métalliques) et la densification (silice par exemple). Des études de NIE ont été menées sur des verres métalliques, montrant la sensibilité électrique à la plasticité mécanique.

Das *et al.* [60] ont étudié par NIE le comportement électromécanique d'un film mince de verre métallique déposé par ablation laser pulsé (PLD pour « Pulsed Laser Deposition ») sur un substrat de silicium, d'épaisseur 300 nm et de composition Pt<sub>57,5</sub>Cu<sub>14,7</sub>Ni<sub>5,3</sub>P<sub>22,5</sub>. La figure I.24.a montre la courbe de charge obtenue avec un indenteur Berkovich en diamant et la figure I.24.b présente la courbe de courant en fonction de la profondeur d'indentation. Sur la courbe de charge, des pop-in attribués au développement de bandes de cisaillement sont observés. Ces derniers sont corrélés à une chute de courant instantanée. Les auteurs expliquent ces événements par une augmentation de l'effet d'« electron scattering » due à un échauffement localisé dans les bandes de cisaillement, soit à une augmentation de la résistivité locale.

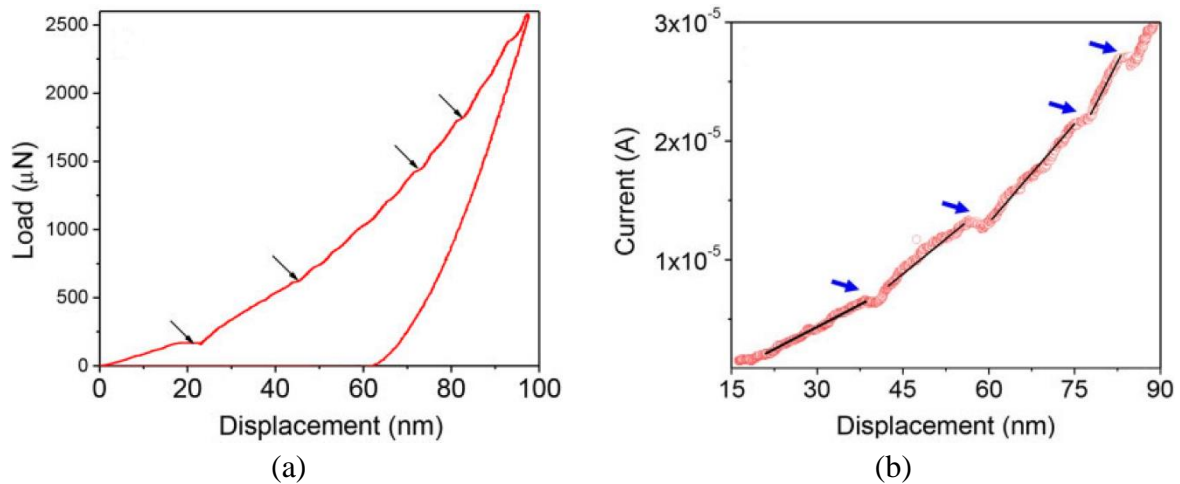


Figure I.24 – (a) Courbe de charge et (b) courbe courant-profondeur obtenues lors d'un essai de NIE sur un film mince de verre métallique à base de platine [60]. Les flèches montrent les pop-in attribués au développement des bandes de cisaillement.

Une autre étude menée par Singh *et al.* [57] a permis d'étudier par NIE le comportement électromécanique d'un verre métallique entièrement amorphe à base de palladium, de composition  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ . La figure I.25 donne l'évolution de la force mécanique et du courant électrique en fonction de la profondeur d'indentation (cf. figure I.25.a) et du temps (cf. figure I.25.b). Des pop-in attribués au développement de bandes de cisaillement sont à nouveau observés, mais ils sont cette fois corrélés à une augmentation du courant de manière instantanée. Ceci est expliqué par une augmentation soudaine de l'aire de contact locale au niveau des bandes de cisaillement débouchant en surface.

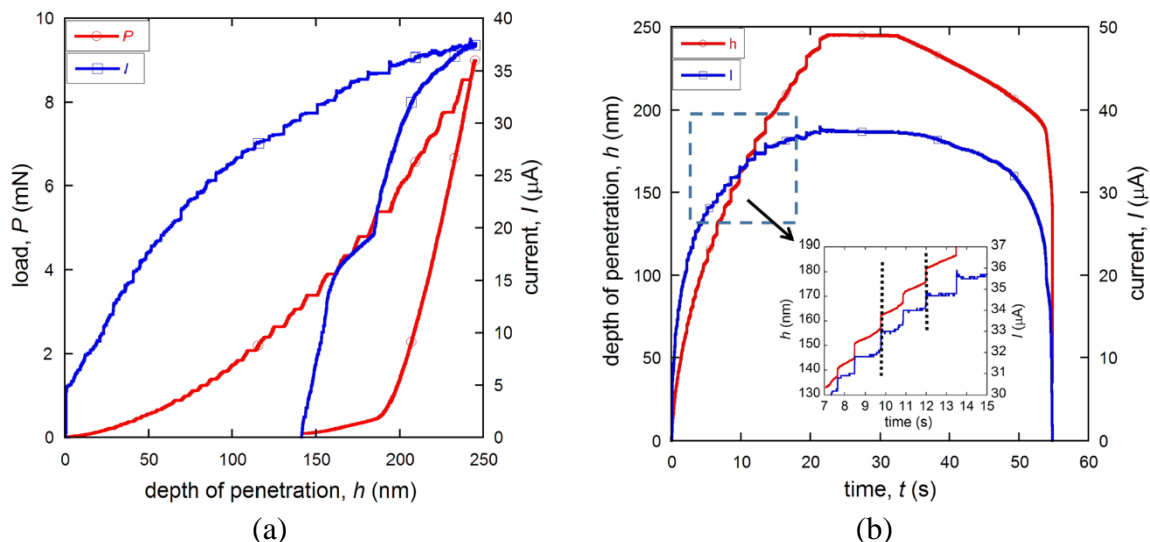


Figure I.25 – Evolution de la force mécanique et du courant électrique en fonction (a) de la profondeur d'indentation et (b) du temps à partir d'un essai de NIE sur un verre métallique à base de palladium [57].

### I.2.2.5. Sensibilité électrique à l'endommagement

Les films minces sont souvent composés de matériaux fragiles (céramiques) qui peuvent s'endommager lors d'un essai de nanoindentation. En effet, ces derniers peuvent se fissurer ou encore se délaminer du substrat. Il est présenté ici deux études sur la sensibilité électrique à l'endommagement de ces systèmes.

#### Fissuration de films minces

Comby-Dassonneville [8] a étudié la sensibilité électrique à la dégradation mécanique d'un film mince d'alumine de 10 nm d'épaisseur déposé par ALD (pour « Atomic Layer Deposition ») sur de l'aluminium. Les figures I.26.a et I.26.b donnent l'évolution de la profondeur de la pointe et de la résistance de contact en fonction du temps sur deux tests différents. Un premier pop-in (le plus conséquent) est observé au bout de quelques secondes de test. Cependant, suivant le test, il peut être corrélé ou non à un évènement électrique. En effet, dans le premier cas (cf. figure I.26.a), le pop-in n'engendre aucune variation de la résistance électrique alors que dans le second cas (cf. figure I.26.b), le pop-in engendre une chute de la résistance électrique sur six ordres de grandeur. Pour le second test, la chute de résistance corrélée au pop-in mécanique a été attribuée à la rupture du film par fissuration engendrant un court-circuit entre la pointe conductrice et le métal. Quant au premier test, le pop-in mécanique a été attribué à la plasticité dans l'aluminium sous forme d'avalanche de dislocations, ce qui n'induirait pas de signal électrique puisque le film d'alumine reste intact. La NIE permet donc ici de dissocier deux évènements mécaniques par le suivi du signal électrique.

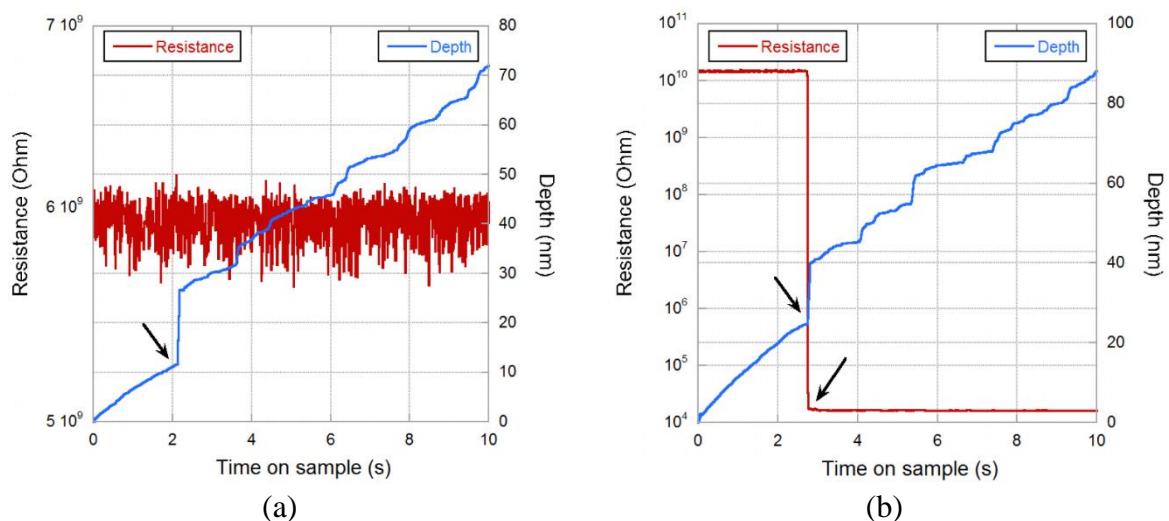


Figure I.26 – Evolution de la profondeur de la pointe et de la résistance de contact en fonction du temps sur deux tests différents (a et b respectivement) [8].

#### Délamination de films minces

La sensibilité électrique au délaminage d'un film mince a été étudiée par Nguyen *et al.* [61] par NIE sur un film de nitrure de titane  $Ti_xN_y$  d'épaisseur 500 nm déposé sur un substrat d'acier à outils SKD61. La figure I.27 trace l'évolution de la profondeur d'indentation et du

courant électrique en fonction de la charge mécanique pour l'étape de chargement (cf. figure I.27.a) et pour l'étape de décharge (cf. figure I.27.b). Au cours de l'étape de chargement, un pop-in associé à une baisse simultanée du courant survient. Ceci suggère que le film s'est délaminé puisque si tel est le cas, l'interface film/substrat a une aire plus petite et donc le courant la traversant diminue également. Concernant l'étape de décharge mécanique, deux régimes peuvent être notés sur la figure I.27.b. La profondeur d'indentation et le courant électrique commencent d'abord à diminuer progressivement pour des charges mécaniques élevées, puis en deçà une charge critique de 3500  $\mu\text{N}$ , ces grandeurs diminuent brutalement. Les auteurs expliquent que lorsque la charge appliquée est importante, le film délaminé garde un contact avec le substrat dû à la restauration élastique, mais que lorsque la charge devient suffisamment faible, le film délaminé est progressivement suspendu au-dessus du substrat, engendrant donc une perte de contact film/substrat sous l'indenteur.

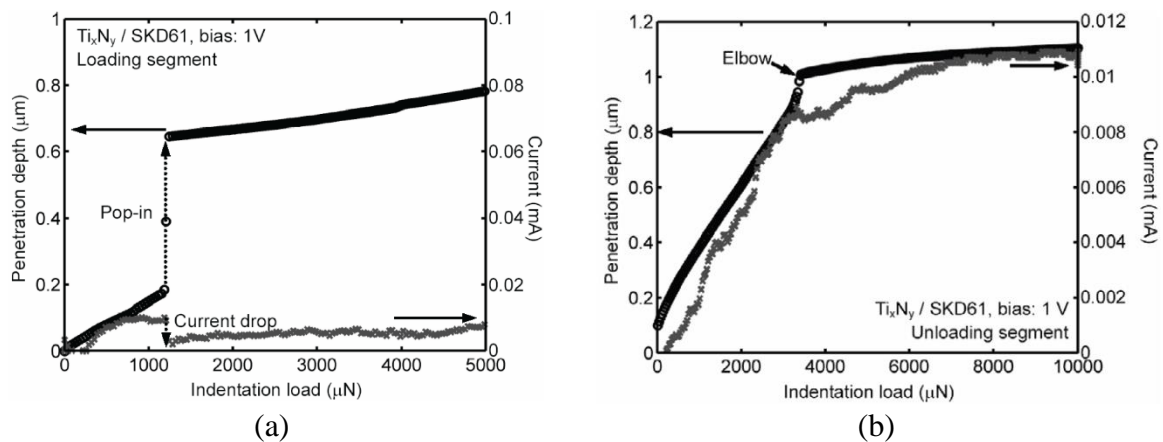


Figure I.27 – Evolution de la profondeur d'indentation et du courant électrique en fonction de la charge mécanique pour (a) l'étape de chargement et (b) l'étape de déchargement mécanique [61].

### I.3. La nanoindentation *in situ* MEB ou MET

#### La nanoindentation *in situ* MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus utilisée pour l'imagerie des matériaux et des surfaces à l'échelle micro et nanométrique. L'intégration d'un nanoindenteur dans le MEB permet de corréliser les données de charge-déplacement des tests de nanoindentation avec les données microstructurales [5]. Ceci permet de faire le suivi en temps réel de l'essai d'indentation et donc d'observer les déformations induites, de positionner des architectures et des phases submicroniques...

Les travaux de Rabe *et al.* [62] sont parmi les pionniers de la nanoindentation *in situ* MEB. L'équipe a effectué des tests de nanoindentation et de nanorayures sur des films minces de nitrure de titane et de nitrure de silicium ( $\text{TiN}/\text{SiN}_x$ ) ainsi que sur des films de carbone de type diamant (DLC pour diamond-like carbon). Les images électroniques obtenues à différents instants de l'essai de nanoindentation des films  $\text{TiN}/\text{SiN}_x$ , comme le montre la figure I.28, ont permis de mieux comprendre le déroulement des événements mécaniques tels que la fissuration et la rhéologie du film qui dépend de la profondeur de pénétration. Comme l'indique la



figure I.28, chaque point de la courbe charge-déplacement peut être corrélé aux changements microstructuraux observés [5].

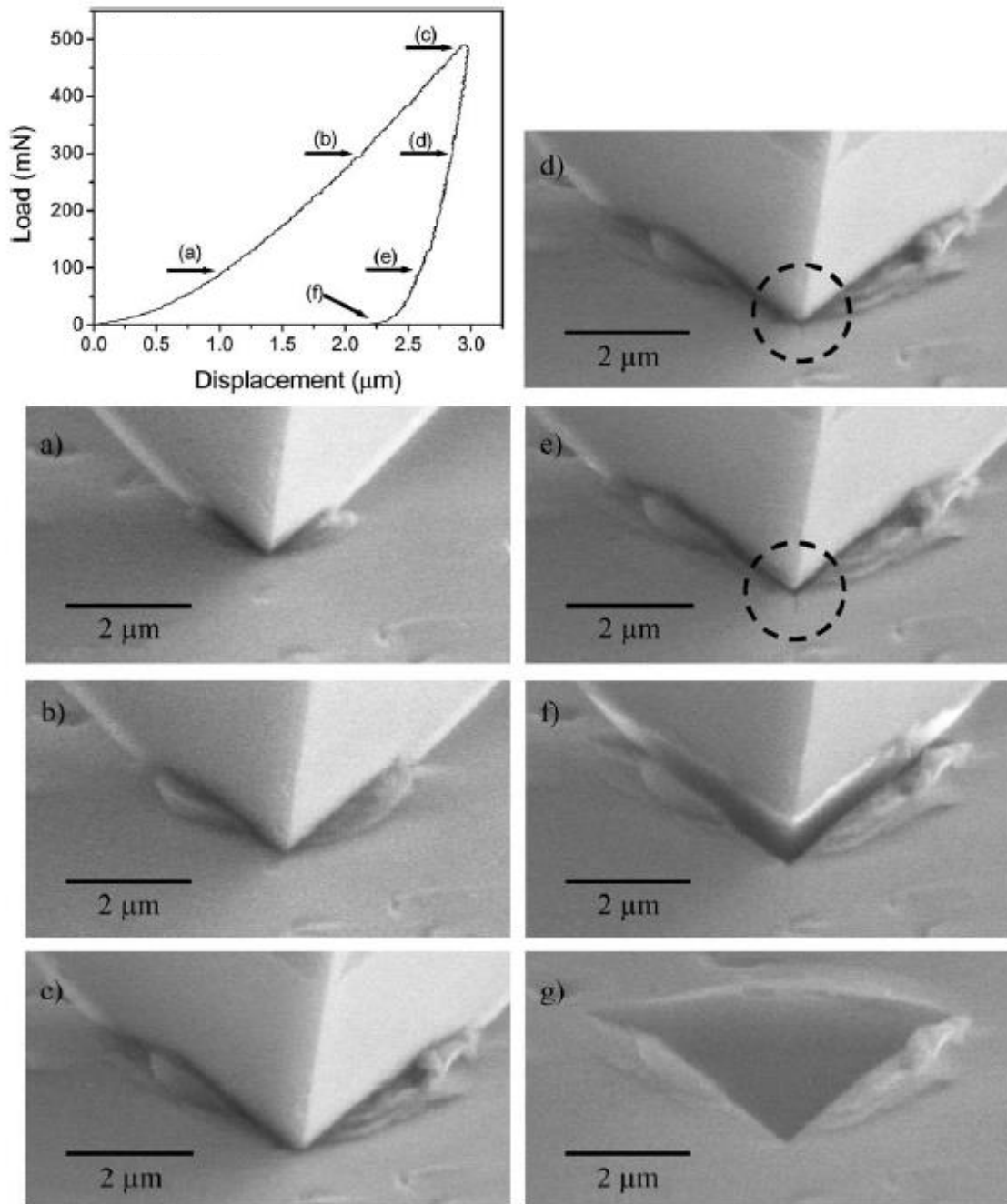


Figure I.28 – Images MEB réalisées sur l'échantillon de couche mince de TiN/SiN<sub>x</sub> de 1,5 μm déposée sur Si ; teneur en Si de 13 at.%. Le cycle de charge/décharge a été arrêté plusieurs fois pour enregistrer les images MEB de la zone indentée (indiquée par des flèches dans le graphique charge-déplacement). Pendant le déchargement, la formation d'une petite fissure peut être observée (indiquée par le cercle dans les figures (d) et (e)) [62].

Actuellement, l'introduction d'un nanoindenteur dans un MEB est devenue standard et commercialisée.

### La nanoindentation *in situ* MET

Parmi les avantages majeurs de la nanoindentation *in situ* microscope électronique à transmission MET figure la visualisation de la propagation des fissures à travers la profondeur des échantillons (films minces, nanoarchitectures, ...). De plus, le MET permet l'observation des changements de phase des cristaux induits par une charge mécanique à une résolution quasi atomique [5].

Kondo *et al.* [63] ont étudié le processus de déformation plastique d'un monocristal de SrTiO<sub>3</sub> par nanoindentation *in situ* MET avec une pointe en diamant. Ils ont constaté que la déformation plastique du SrTiO<sub>3</sub> se fait par glissement de dislocations même à température ambiante. Ils ont également confirmé le comportement dynamique des dislocations comme la germination, la propagation et l'annihilation. L'étude a permis d'analyser les systèmes de glissement activés dans ce matériau et de confirmer la cohérence avec les résultats de déformation macroscopique.

Li *et al.* [59] ont étudié le phénomène d'électroplasticité dans les métaux en utilisant un nanoindenteur (Bruker, Inc. Picoindenter) *in situ* MET (JEOL 3010) équipé d'un outil pour effectuer les mesures électriques. Des tests électromécaniques *in situ* MET ont été réalisés afin de corréliser le mouvement des dislocations avec les données mécaniques et la résistance électrique à l'échelle nanométrique dans le but de clarifier l'origine réelle de ce phénomène d'électroplasticité.

## **I.4. La nanoindentation couplée aux mesures électriques *in situ* MEB ou MET**

Parmi les premières études menées sur la nanoindentation couplée avec des mesures électriques *in situ* MEB figurent celles de Huang *et al.* [64] et Kondo *et al.* [65], [66]. En effet, Huang *et al.* ont effectué des essais de nanoindentation couplés à des mesures électriques *in situ* MEB sur des échantillons de graphène. L'échantillon est fixé entre deux électrodes comme montré sur la figure I.29. L'objectif de leur couplage électromécanique est d'être sensible à la réponse piézorésistive du graphène, soit évaluer le changement de conductivité sous différentes déformations mécaniques. L'aspect *in situ* dans un MEB sert dans cette étude à positionner l'indenteur sur le graphène entre les deux électrodes distantes d'une longueur micrométrique.

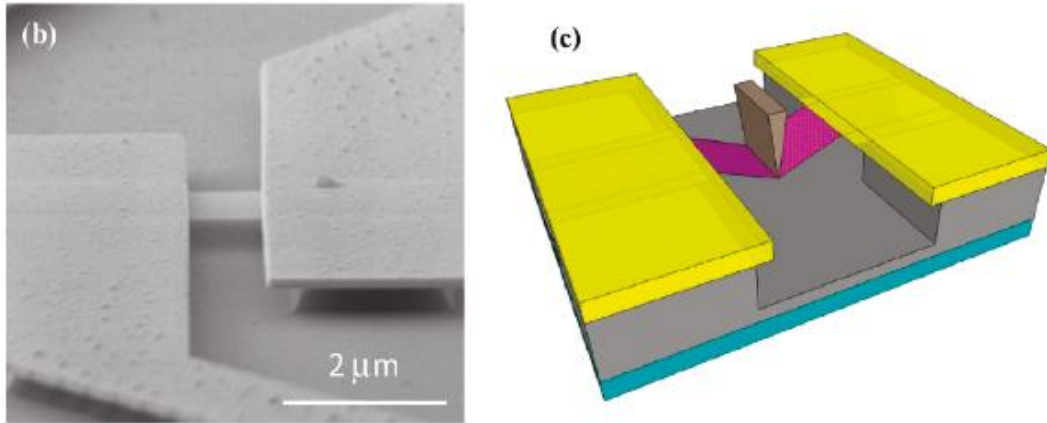


Figure I.29 – (a) Image MEB de la structure suspendue de graphène. (b) Schéma du dispositif expérimental [64].

Kondo *et al.* [65], [66] réalisent des essais de NIE *in situ* MEB sur un film d'oxyde d'étain de 100 nm d'épaisseur déposé sur un substrat massif d'étain. L'indenteur est en tungstène et a un rayon de courbure d'environ 5 μm. Dans leur étude, le suivi en continu de la résistance électrique de contact en parallèle du chargement mécanique a permis d'être sensible à la fissuration du film fragile. L'intégration du système dans le MEB a quant à elle servi à imager l'empreinte de l'indent juste après le retrait de l'indenteur. Il pourra être noté que les auteurs ont principalement utilisé le MEB pour les observations *post mortem*, et non pour le positionnement de la pointe.

## I.5. La nanoindentation couplée à d'autres mesures

De multiples travaux ont montré l'intérêt du couplage de la nanoindentation mécanique avec différentes mesures.

La nanoindentation à haute température a connu des avancées significatives au cours de ces dernières années. Ces essais constituent un paramètre clé pour étudier les mécanismes activés thermiquement et tester ainsi à petite échelle des matériaux à des températures élevées [7], [67]. Des mesures à fine échelle des propriétés mécaniques (dureté  $H$ , module élastique  $E$ , ...), des propriétés de fluage, des effets de cristallisation induits à la fois par la température et la pression... à des températures allant au-delà de 800 °C semblent maintenant réalisables [7], [68]–[70].

La nanoindentation peut être aussi destinée à des études électrochimiques [71]. En effet, l'hydrogène impacte la réponse mécanique des solides en les fragilisant (HE pour « Hydrogen Embrittlement »). L'HE est un phénomène à l'échelle atomique ce qui implique la nécessité de la caractérisation à fine échelle. L'étude de Barnoush *et al.* [71] montre l'effet de l'hydrogène sur la germination des dislocations sur des monocristaux de Ni avec une orientation de surface (111) à l'aide d'un dispositif de nanoindentation spécialement conçu pour les expériences électrochimiques *in situ*. L'effet du potentiel électrochimique sur la courbe force-déplacement a été étudié, en particulier la transition élastique-plastique instable (pop-in).

Des mesures capacitives peuvent être réalisées par nanoindentation électrique. Deux études sont à souligner. Koval *et al.* [72] ont étudié la relaxation diélectrique sous sollicitation mécanique de films minces piézoélectriques. Quant à Comby *et al.* [73], la caractérisation quantitative des propriétés diélectriques locales de film mince de silice a été permise grâce au couplage de la NIE à un modèle analytique.

Pour conclure, ce chapitre a permis de rappeler tous les prérequis nécessaires à la compréhension d'un essai de nanoindentation destiné à des mesures mécaniques et électriques. Le couplage de la nanoindentation avec des mesures électriques a permis d'accéder à différents phénomènes physiques comme la réponse piézoélectrique, les transformations de phase dans les SCs, le suivi de l'aire de contact... Un bilan de ces diverses applications a été présenté. En plus de la nanoindentation électrochimique ou à haute température, les études *in situ* MEB ou MET sont également évoquées.

L'outil utilisé dans ce travail de thèse est un nanoindenteur couplé à des mesures électriques et pouvant être intégré dans un MEB. Sa description sera largement détaillée dans le chapitre suivant ainsi que tous les verrous techniques et difficultés expérimentales rencontrés.



# Chapitre II – Les techniques expérimentales

Ce chapitre décrit le dispositif de nanoindentation utilisé dans cette étude, les difficultés expérimentales rencontrées, ainsi que des techniques de caractérisation complémentaires.

## II.1. Nanoindenteur couplé à des mesures électriques *in situ* MEB-FEG

L'instrument développé au sein du SIMaP est un dispositif de caractérisation multifonctionnelle couplant des mesures mécaniques et électriques. Les essais de nanoindentation peuvent être effectués dans un microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG) permettant ainsi le positionnement de la pointe ainsi que la visualisation des essais.

Ce dispositif a été développé dans le cadre d'une thèse au SIMaP [8], plusieurs objectifs ont motivé son développement [8] :

1. l'étude des propriétés mécaniques à petite échelle : grâce à son intégration dans un MEB-FEG, un positionnement avec une résolution spatiale de l'ordre de la centaine de nanomètres est possible pour déterminer les propriétés mécaniques locales (dureté, module...).
2. l'étude simultanée de la réponse mécanique et électrique de différents matériaux. Par exemple, à partir du suivi de la résistance pendant l'indentation, l'étude mécanique peut être complétée par le suivi de la mesure de l'aire de contact des indents sur les alliages métalliques. Ce couplage permet également de caractériser des matériaux diélectriques en étudiant le transport électronique dans différentes structures, ainsi que la connaissance des mécanismes de fissuration de films minces...

### II.1.1. Fonctionnement du dispositif expérimental

#### II.1.1.1. Présentation globale du dispositif

Le nanoindenteur est un assemblage comprenant principalement trois parties fixées sur un bâti métallique, lui-même positionné sur une table antivibratoire assurant l'isolation aux vibrations extérieures (cf. figure II.1) :

- *La tête du nanoindenteur.* Elle permet de contrôler la force appliquée par la pointe sur l'échantillon et de mesurer le déplacement axial. On parle alors de nanoindenteur « piloté en force ».
- *L'échantillon à caractériser.*
- *Des translateurs piézoélectriques.* La tête du nanoindenteur ainsi que l'échantillon à caractériser sont montés sur ces translateurs.

Ce montage a été conçu pour être compatible avec un vide poussé dans la perspective de son intégration sous MEB. Il a été assemblé dans le cadre de la thèse de S. Comby [8] au sein du laboratoire SIMaP.

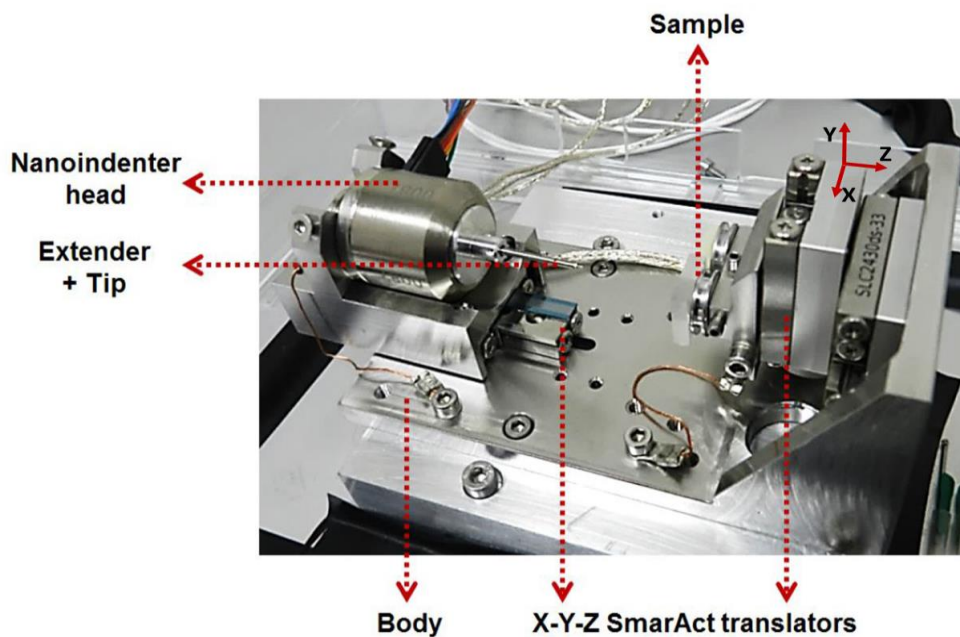


Figure II.1 – Photo du nanoindenteur fonctionnalisé du laboratoire SIMaP [8].

Les pièces citées précédemment sont des produits commerciaux. La tête du nanoindenteur est un actuateur de chez Nanomechanics Inc. (actuellement KLA-Tencor Company). Les translateurs piézoélectriques sont quant à eux des produits de SmarAct. Enfin, la table antivibratoire est un modèle Table Stable TS-150/140 LP.

### II.1.1.2. Présentation des sous-parties du dispositif

#### Description de la tête du nanoindenteur et de ses caractéristiques

La tête du nanoindenteur est un modèle appelé Inforce50.

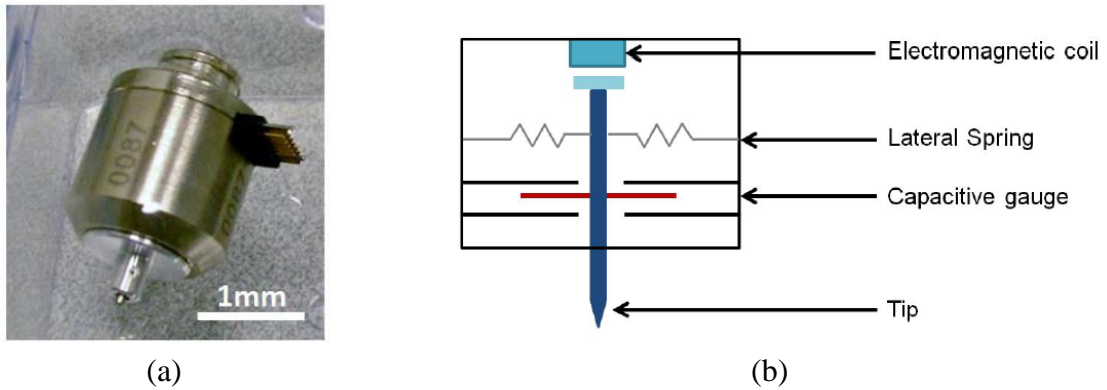


Figure II.2 – (a) Photo de la tête de nanoindentation. (b) Schéma du principe de fonctionnement de la tête de nanoindentation [8].

La tête du nanoindenteur est constituée d'une bobine électromagnétique qui contrôle la force imposée à la colonne du nanoindenteur. La colonne est maintenue par des ressorts dont le déplacement est mesuré par un capteur capacitif. Des ressorts latéraux à haute rigidité assurent le fait que la colonne reste dans son axe de translation. L'Inforce50 est un dispositif contrôlé en force, la charge maximale qui peut être appliquée est d'une valeur de 50 mN avec une résolution de charge de 3 nN en dynamique. Le déplacement varie dans la gamme de  $[-25,25]$   $\mu\text{m}$  avec une résolution dynamique de 0,02 nm. La raideur des ressorts est de 180 N/m. Le mode dynamique appelé CSM est disponible avec une fréquence de résonance à vide de 140 Hz.

Lors d'un essai d'indentation, la pointe est vissée sur une extension qui est montée sur la tête, l'ensemble est amené au contact de l'échantillon grâce au translateur piézoélectrique Smaract positionné sous la tête (axe « Z »). Ce translateur permet d'effectuer un déplacement jusqu'à 25 mm avec une résolution de 1 nm. L'échantillon, situé en regard de la tête du nanoindenteur peut se déplacer linéairement selon les axes X et Y dans un intervalle de 18 mm [74].

Le contrôle des déplacements de la tête du nanoindenteur ainsi que des translateurs de l'échantillon se fait via le logiciel InView [75]. Ce logiciel permet d'effectuer des tests d'indentation manuels ou automatisés par des méthodes prédéfinies.

### Les différents modes d'indentation

Parmi les méthodes d'indentation utilisées :

- La méthode « Single Mode » : la pointe est amenée à la surface de l'échantillon par une commande manuelle et le test d'indentation est exécuté par la suite. Cette méthode est celle utilisée pour faire des tests *in situ* MEB en positionnant précisément la pointe sur un objet visé (par exemple une phase ou un domaine précis).
- La méthode « Multisample mode » : permet de créer une matrice d'indents avec des paramètres déterminés précédemment dans la méthode (le nombre des indents, l'espacement entre eux, durée de la dérive thermique ...).
- La méthode « NanoBlitz 3D » : permet d'avoir des statistiques d'indentation. C'est une méthode d'indentation à haute vitesse qui permet de réaliser un indent par seconde. La

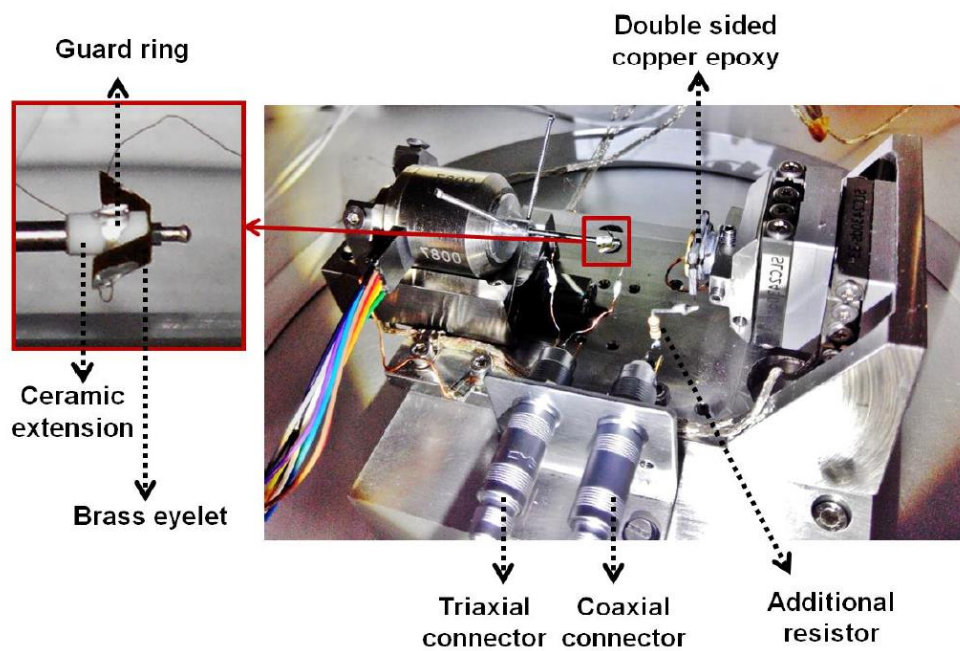


« NanoBlitz 3D » s'effectue à charge maximale fixée et permet d'obtenir des cartographies de propriétés mécaniques.

### II.1.1.3. Montage électrique et appareils de mesure (ResiScope et Keithley)

Le dispositif expérimental décrit ci-dessus a été adapté pour un couplage à des mesures électriques. Cette partie décrit le montage expérimental pour les mesures électriques qui a été développé durant la thèse de S. Comby-Dassonneville.

Le montage électrique permettant le couplage mécanique et électrique [8] est représenté sur la figure II.3.



Le principe des mesures électriques dans ce montage est de polariser l'échantillon (avec un signal CC ou CA), et de mesurer le courant qui passe à travers la pointe d'indentation lorsqu'elle est en contact avec l'échantillon. La figure II.5 représente un schéma descriptif du dispositif intégrant le montage de mesure électrique.

L'échantillon est monté sur une plaque PCB (pour « Printed Circuit Board »), une plaque constituée d'un assemblage de deux couches de cuivre séparées par un matériau isolant qui l'isole de la masse. L'autre côté de l'échantillon est connecté à un câble coaxial lui imposant une tension de polarisation. Ceci est représenté sur la figure II.4.

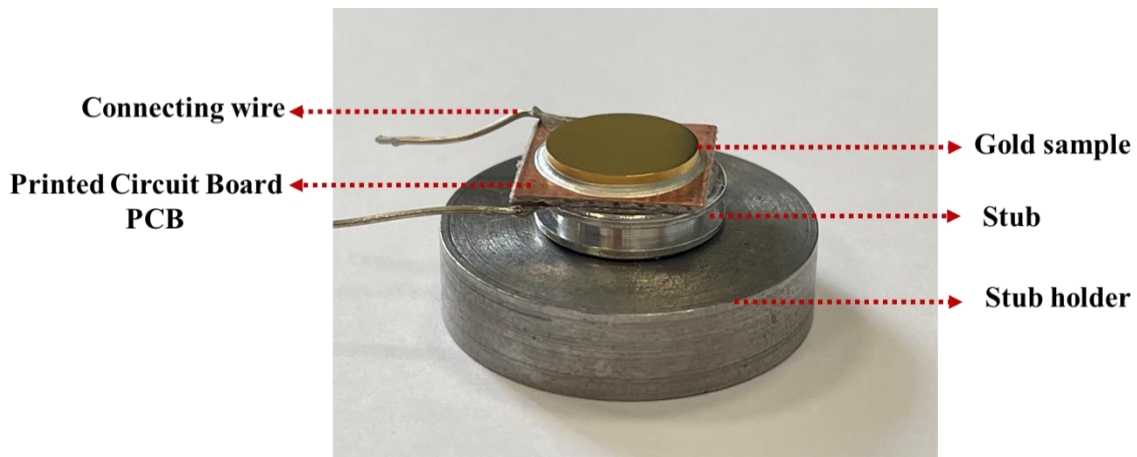


Figure II.4 – Photo du montage de l'échantillon.

La mesure du courant électrique se fait au niveau de l'œillet en laiton où le contact électrique avec la pointe est établi. Ce signal est connecté à l'âme du câble triaxial. La pointe est montée sur une extension en céramique pour l'isoler de la tête du nanoindenteur comme le montre la figure II.5. Un anneau de garde en laque d'argent sur la céramique est connecté au blindage du câble triaxial permettant de réduire les courants de fuite. Pour éviter les boucles de masse, les connecteurs coaxial et triaxial sont isolés du nanoindenteur.

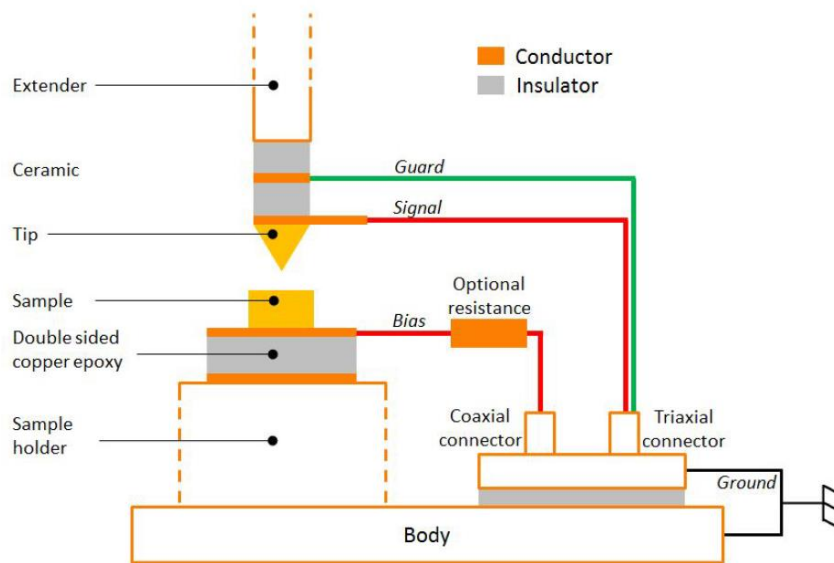


Figure II.5 – Schéma du dispositif de nanoindentation électrique [8].

Deux appareils ont été utilisés pour les mesures électriques, le ResiScope de la société Scientec/CSI [76] et des modules Keithley (Source Measurements Unit System, SMU). Ces deux appareils permettent de suivre les fortes variations de courant et de résistance ainsi que d'enregistrer les données avec un fort taux d'acquisition (jusqu'à 500 Hz). L'intérêt de chacun des deux équipements, leurs caractéristiques techniques ainsi que leurs applications sont présentés dans la suite. La figure II.6 montre les deux schémas correspondant aux montages de nanoindentation couplée avec des mesures électriques avec le Resiscope (cf. figure II.6.a) et le Keithley (6430 sur la figure II.6.b).

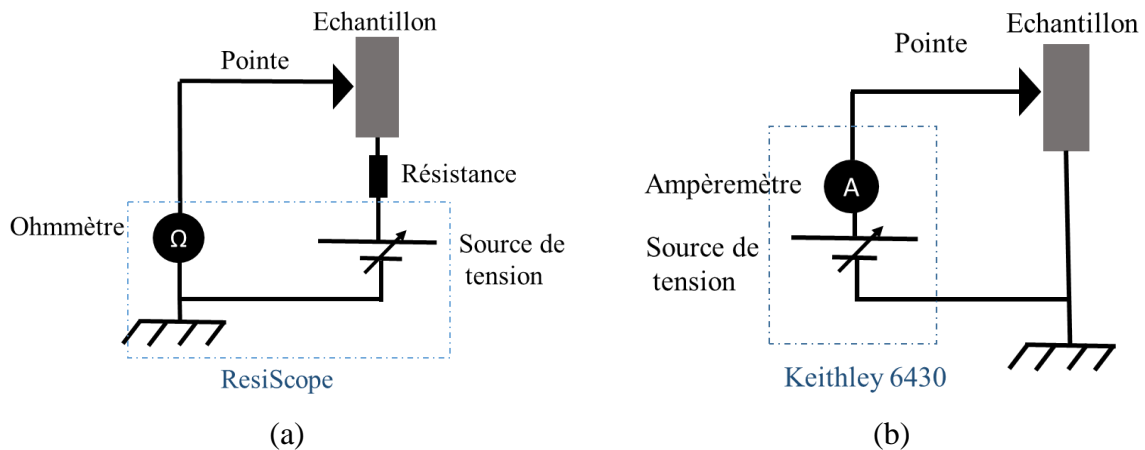


Figure II.6 – Schémas du montage de nanoindentation couplé avec des mesures électriques avec (a) le ResiScope et (b) le Keithley (6430 sur ce schéma).

- **ResiScope : caractéristiques et applications**

Le ResiScope a été initialement développé au LGEP (Supelec, France) pour réaliser un microscope à force atomique conducteur ou C-AFM (pour Conductive Atomic Force Microscope) [77] et sera décrit dans la suite de ce chapitre. La résistance est mesurée sur 10 décades avec un ajustement en temps réel de la sensibilité et de la gamme de mesure lors des variations de résistance [76] par modulation de la tension. Le ResiScope limite le courant qui passe à travers la pointe et l'échantillon afin d'éviter tout endommagement. L'intervalle de mesure de la résistance est compris entre 100 ohms et  $10^{12}$  ohms avec une fréquence d'acquisition allant jusqu'à 1kHz. Le changement de gamme de mesure du ResiScope est effectué avec un très court délai. Sur le dispositif du laboratoire SIMaP, lorsque la résistance mesurée est inférieure à 100 ohms, une résistance supplémentaire est ajoutée en série avec l'échantillon afin de ramener la résistance dans la gamme de mesure. Cependant, ceci entraîne une perte de sensibilité.

Le ResiScope est composé de trois éléments : le module analogique, le module numérique et l'interface graphique (cf. figure II.7). L'interface graphique affiche la résistance, le courant et la tension de polarisation. L'utilisateur peut choisir l'une des deux configurations de mesure, soit « normale »  $[-10 ; +10]$  V, ou bien « basse tension »  $[-1 ; +1]$  V).

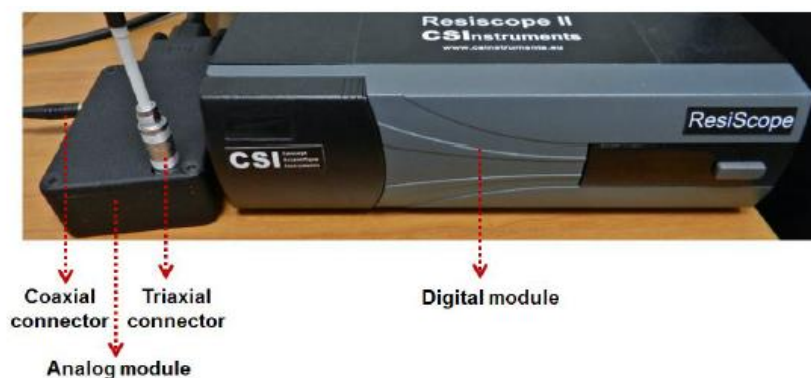


Figure II.7 – Photo des modules digital et analogique du ResiScope [8].

La polarisation de l'échantillon peut être contrôlée en mode « Automatique », dans ce cas, la tension de polarisation est contrôlée via l'interface graphique, ou en mode « External control » où la tension est contrôlée par une entrée analogique. Ce dernier est principalement utilisé pour les mesures de spectroscopie en AFM.

Une carte d'acquisition de données de National Instruments (NI6259) est utilisée afin de récupérer les données électriques du ResiScope. Des programmes Labview font l'intermédiaire entre ces données de la carte NIDAQ et leur synchronisation avec les données mécaniques dans le logiciel InView pour des fréquences d'acquisition atteignant 500 Hz (ou bien leur récupération en format .txt pour les données obtenues avec une fréquence d'acquisition élevée qui peut atteindre 2 kHz). La carte NIDAQ peut également être contrôlée par des programmes Labview pour générer des signaux AC (sinusoïdaux ou triangulaires). Ce signal est ensuite envoyé au ResiScope comme entrée (mode « External Control » du ResiScope).

Le ResiScope est plus adapté aux mesures de résistances électriques des matériaux conducteurs (métaux par exemple) au vu de sa limitation haute de gamme de  $10^{12}$  ohms, et de son délai associé au changement de gamme qui est quasi-instantané.

- **Keithley : caractéristiques et application**

Les modules Keithley utilisés (« SourceMeter 6430 » et l'électromètre « 6514 ») permettent de mesurer un large intervalle de courant allant du fA à 100 mA avec une grande sensibilité. En effet, chaque gamme de courant a une sensibilité au millième de sa valeur. Par exemple, dans la gamme de 1 pA on aura une résolution au fA. Cette sensibilité est étendue sur trois ordres de grandeur, intervalle dans lequel le suivi du changement de courant est rapide.

Le délai associé aux changements de gamme de mesure pour le Keithley est plus long que celui du ResiScope, ce qui le rend moins adapté pour les matériaux conducteurs. En outre, le Keithley mesure des courants allant jusqu'à 100 mA pour de très faibles résistances, ce qui peut être dangereux pour la pointe de nanoindentation. Afin d'éviter les phénomènes d'échauffement par effet Joule pouvant entièrement dégrader la pointe, des faibles tensions de polarisation sont appliquées (de l'ordre du mV) en plus de la sécurité « compliance » qui contrôle le courant maximal à mesurer.

Les modules de Keithley sont parfaitement adaptés aux mesures de courant ou de tension pour des matériaux hautement résistifs comme les diélectriques.

#### II.1.1.4. Intégration du nanoindenteur *in situ* MEB

Le dispositif expérimental décrit précédemment peut être introduit dans un MEB-FEG (cf. figure II.8). Ceci est motivé par deux objectifs principaux :

- La visée spatiale des indents afin de caractériser les propriétés de matériaux architecturés en termes de géométrie (piliers, îlots, ...) ou de microstructure (phases, grains, ...) jusqu'à une échelle micrométrique.

- L'imagerie en temps réel de phénomènes pouvant apparaître sous chargement mécanique extérieur comme par exemple la fissuration d'un matériau fragile.

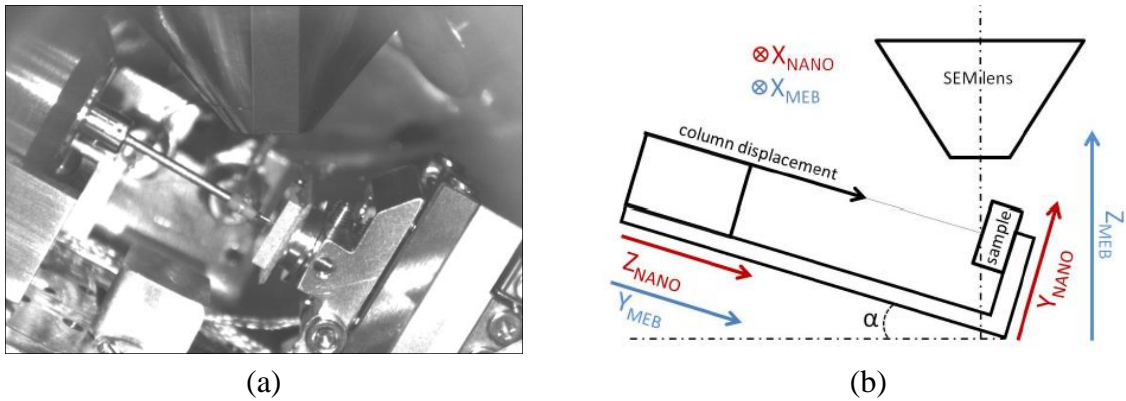


Figure II.8 – (a) Image infrarouge du nanoindenteur intégré dans le MEB. (b) Schéma des axes du montage [8] de nanoindentation intégré dans le MEB.

Le MEB utilisé est à canon à effet de champ (FEG), c'est un GEMINI SEM 500 de Zeiss appartenant au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs), la plateforme de caractérisation physico-chimique de Grenoble-INP [78].

Le dispositif de nanoindentation peut être fixé sur la platine du MEB comme montré sur la figure II.9 grâce à une pièce d'adaptation qui a pour but également d'améliorer la stabilité de l'installation. L'importance de l'extenseur sur lequel est montée la pointe est de rapprocher la pointe de l'échantillon afin d'éviter toute collision avec la lentille de l'objectif (la colonne du MEB). La tête du nanoindenteur et l'échantillon doivent être mis à la masse du MEB afin de protéger la tête. Afin d'obtenir des images pendant l'indentation *in situ*, une pointe conductrice doit être utilisée.

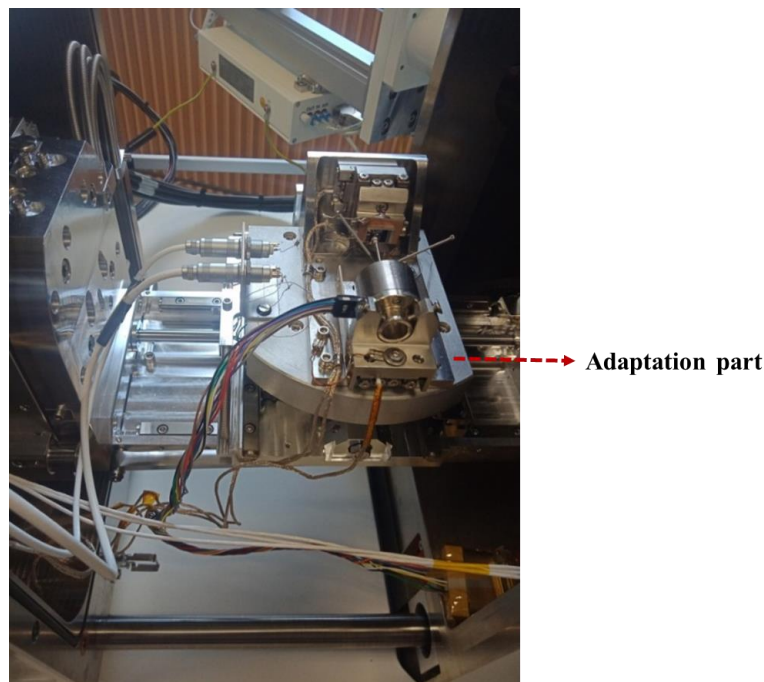


Figure II.9 – Photo du montage de nanoindentation sur la platine du MEB.

## II.1.2. Pointes de nanoindentation

Trois géométries de pointe ont été utilisées dans ce projet : deux pointes autosimilaires à base triangulaire (Berkovich et cube-coin) et un poinçon plat. Ces pointes sont composées de diamant dopé au bore pour les rendre conductrices d'électricité (cf. partie I.2.2.2). Il est à noter que dans certains cas particuliers, une pointe en carbure de tungstène a également été employée pour sa conductivité électrique beaucoup plus élevée que celle du diamant dopé. Dans cette étude, la résistivité du diamant dopé au bore (fournie par SYNTON MDP) se situe dans la gamme  $[0,2-2] \Omega.cm$  et celle du carbure de tungstène entre  $[100-1000] \mu\Omega.cm$ .

### II.1.2.4. Corrections à appliquer aux données de nanoindentation

Les données brutes de nanoindentation sont à corriger en prenant en compte la dérive thermique et la complaisance de la machine [79].

#### *La dérive thermique*

La mesure de la dérive thermique s'effectue dans un premier temps quand la pointe se met en contact avec l'échantillon, avant de commencer les tests d'indentation. La force imposée à la colonne est maintenue constante, tandis que les variations du déplacement sont enregistrées afin de mesurer la dérive due aux dilatations du système. L'essai d'indentation commence lorsque la dérive du déplacement passe au-dessous d'un certain seuil défini par l'utilisateur, ici fixé à 0,05 nm/s.

La mesure de la dérive thermique se fait également après chaque essai de nanoindentation. En effet, après avoir atteint la charge maximale  $F_{max}$ , une décharge de  $\sim 70\%$  de  $F_{max}$  est effectuée et la dérive thermique est une nouvelle fois mesurée puis le signal de déplacement est corrigé.

#### *La complaisance du bâti de nanoindentation*

Lors d'un essai de nanoindentation, la raideur de la machine peut avoir un effet sur les propriétés mesurées dû à la déflexion du montage. Ce paramètre doit être donc pris en compte lors des essais de nanoindentation. Dans la présente étude, ceci s'effectue par l'introduction du paramètre complaisance qui est l'inverse de la raideur.

La complaisance totale  $C_{tot}$  mesurée est modélisée comme deux ressorts en série représentant la somme de la complaisance de l'échantillon  $C_S$  et celle de l'instrument de mesure  $C_F$  (cf. équation I.1 et figure II.10). La complaisance de la machine  $C_F$  regroupe la contribution du bâti, de l'extenseur et du support de l'échantillon. Si la complaisance de la machine n'est pas prise en compte, une erreur proportionnelle à la charge sera introduite dans les valeurs du déplacement.

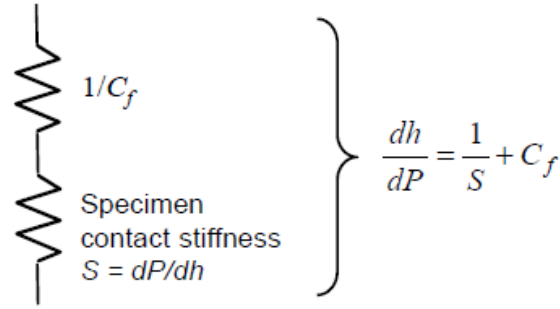


Figure II.10 – Modélisation de la chaîne de complaisances lors d’un essai de nanoindentation [79].

$$C_{tot} = C_S + C_F \quad \text{Équation II.1}$$

La complaisance de l’échantillon  $C_s$  est donnée par l’équation de Sneddon (équation II.2) [80] où  $E^*$  est le module réduit et  $A_c$  l’aire de contact projetée de l’indent. Cette complaisance  $C_s$  est une donnée variable en fonction de la profondeur d’indentation. La complaisance de la machine est supposée constante, elle est négligeable devant la complaisance de l’échantillon pour les faibles profondeurs d’indentation mais domine la complaisance totale pour les fortes profondeurs d’indentation. À ces grandes profondeurs d’indentation, les défauts de pointe introduits dans la partie I.1.3.2 sont négligeables.

$$\frac{1}{C_S} = S_S = \frac{2E^*}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} \quad \text{Équation II.2}$$

$$C_{tot} = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E^*} * \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Équation II.3}$$

Oliver et Pharr ont proposé une méthode améliorée de calcul permettant de déterminer la complaisance de la machine et la fonction d’aire de la pointe  $A(h_c)$ . Cette méthode est basée sur l’hypothèse que le module élastique est indépendant de la profondeur d’indentation [13]. Cette méthode nécessite un calcul itératif de  $C_F$  et de  $A(h_c)$ , comme dans l’approche Doerner-Nix [1], une grande série d’expériences est réalisée à différentes profondeurs (surtout les fortes profondeurs) et  $C_{tot}$  est tracé en fonction de  $1/\sqrt{A_c}$ . L’intersection de cette courbe linéaire avec l’axe des ordonnées donne la complaisance de la machine  $C_F$ .

Par la suite, une mesure directe de  $C_F$  a été proposée par Van Vliet et *al.* [81] pour éliminer les incertitudes mathématiques dues aux formulations analytiques et aux hypothèses concernant le comportement des matériaux.

La raideur de notre dispositif a été mesurée sur l’or massif monocristallin. Des indents à différentes profondeurs (500 nm, 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ ) sont effectués. La figure II.11 montre la complaisance totale  $C_{tot}$  mesurée en fonction de  $1/\sqrt{A_c}$ . Comme attendu,  $C_{tot}$  varie linéairement avec  $1/\sqrt{A_c}$ . L’ordonnée à l’origine permet de déterminer la raideur machine

valant ici  $7,53 \cdot 10^5$  N/m Cette valeur est plus faible que l'ordre de grandeur standard pour les nanoindenteurs valant  $10^6$  N/m. Cette différence peut être une conséquence du support PCB sur lequel est monté l'échantillon. Cependant, il est à noter que tous les échantillons sont montés sur le même support.

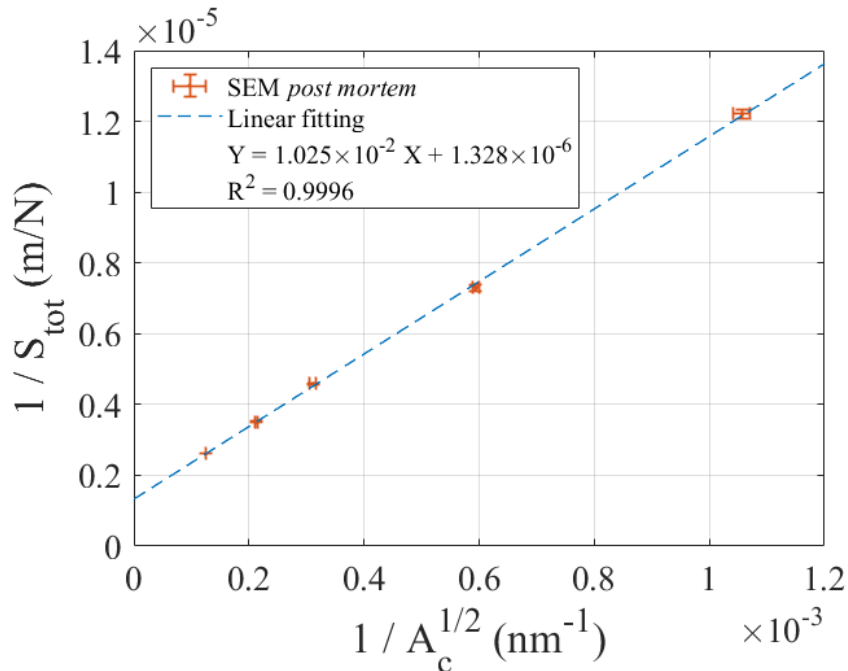


Figure II.11 – Mesure expérimentale de la complaisance machine.

Il est à noter que la valeur de la complaisance machine  $C_F$  n'est pas simplement celle du bâti mais prend en compte toute une chaîne de complaisances pouvant varier entre deux campagnes d'essais (support et fixation de l'échantillon par exemple) ou d'un essai à l'autre suivant leur condition (vitesse de déformation par exemple) [79]. Par conséquent, l'exploitation quantitative des données de nanoindentation nécessite la détermination de la complaisance machine  $C_F$  à chaque fois que le montage et/ou les conditions de test changent.

Afin de vérifier que la complaisance machine mesurée est correcte, le rapport de la raideur au carré sur la force (soit  $S^2/F \sim E^2/H$ ) peut être tracé en fonction de la profondeur d'indentation sur la silice fondue (cf. figure II.12). Ce rapport dépend seulement des propriétés du matériau (il est obtenu directement à partir des signaux bruts  $S$  et  $F$ ) et doit être constant entre 650 et 700 GPa sur la silice fondue [13].



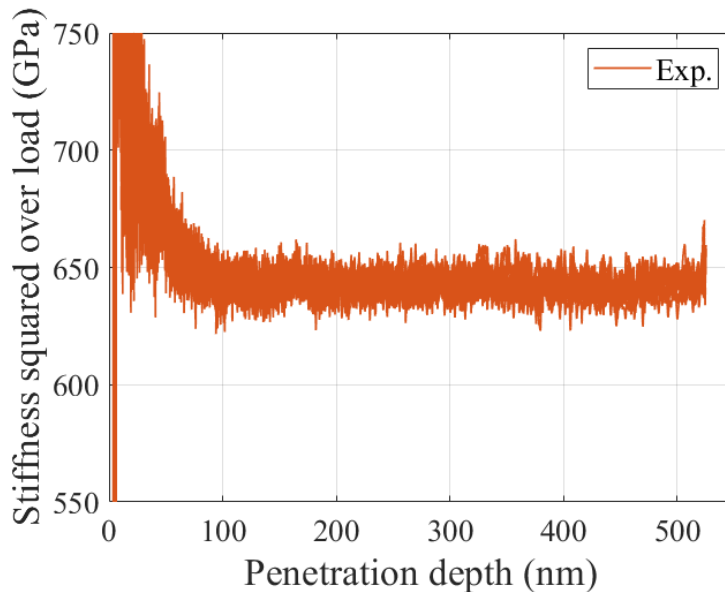


Figure II.12 – Rapport de la raideur au carré sur la force en fonction de la profondeur d’indentation sur la silice fondue avec une pointe Berkovich avec une raideur machine égale à  $9 \cdot 10^5$  N/m.

## II.2. Verrous techniques

La nanoindentation couplée aux mesures électriques pour des essais *in situ* MEB présente plusieurs difficultés expérimentales. L’objectif de cette partie est de montrer les verrous techniques de ce dispositif qui ont été rencontrés lors de ce projet afin de les prendre en compte par la suite et ainsi améliorer la qualité des résultats en améliorant les méthodes de mesures.

### II.2.1. Courant induit par le balayage du faisceau MEB

L’introduction du nanoindenteur dans le MEB permet d’imager en temps réel les essais d’indentation. Si les mesures électriques sont également mises en place, le courant passant par la pointe est mesuré. Quand le faisceau du MEB balaye la pointe, il injecte un courant dans le ResiScope. Ce courant est de l’ordre de quelques dizaines de pA. Ceci a été évalué lors des expériences sur le nitrure de silicium avec des conditions d’observation au MEB en mode « faible courant » (cf. partie V.1.2 du chapitre V). La figure II.13 montre le courant mesuré avec et sans faisceau MEB. L’alternance des niveaux de courant entre environ 30 pA et 100 pA correspond au balayage de la pointe au niveau haut de courant et de l’échantillon au niveau bas.

Pour les faibles courants mesurés, le problème technique du courant introduit par le faisceau du MEB pendant l’indentation résistive représente une limitation, surtout pour des matériaux diélectriques.

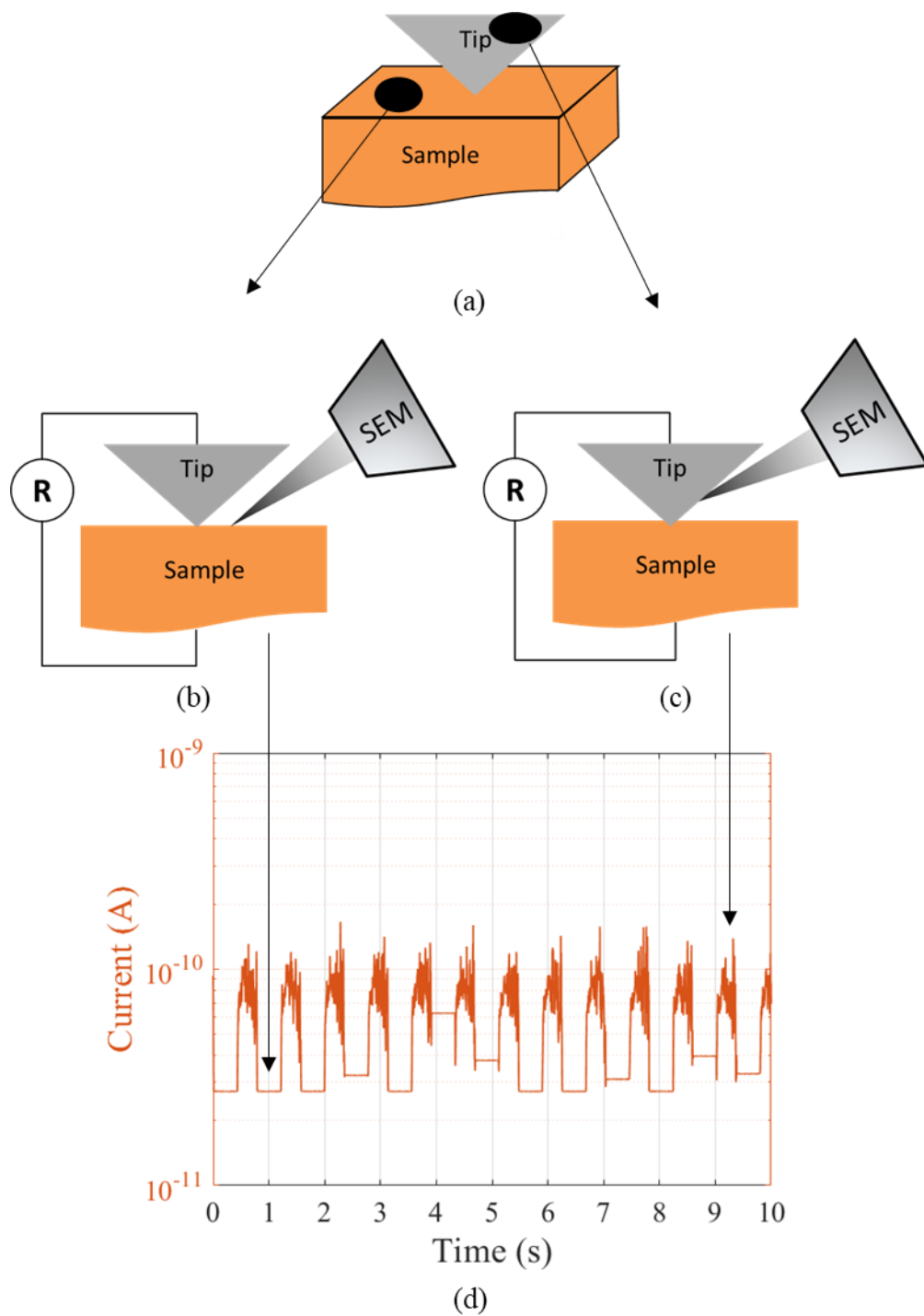


Figure II.13 – (a) Schémas du faisceau MEB balayant (b) l'échantillon et (c) la pointe. (d) Courant mesuré pendant le balayage du faisceau MEB du système pointe/échantillon.

## II.2.2. Effet du faisceau MEB pendant la nanoindentation *in situ*

Lors des essais de nanoindentation *in situ* MEB, les conditions d'observation au MEB peuvent impacter les résultats de manière indésirable, notamment les mesures électriques.

Afin d'illustrer cet effet, trois cas représentant différentes campagnes expérimentales réalisées *in situ* MEB sur un même matériau, mais avec des conditions d'observation MEB différentes, sont présentés. Les indents sont effectués sur une même phase d'un alliage métallique ternaire comme illustré sur la figure II.14.

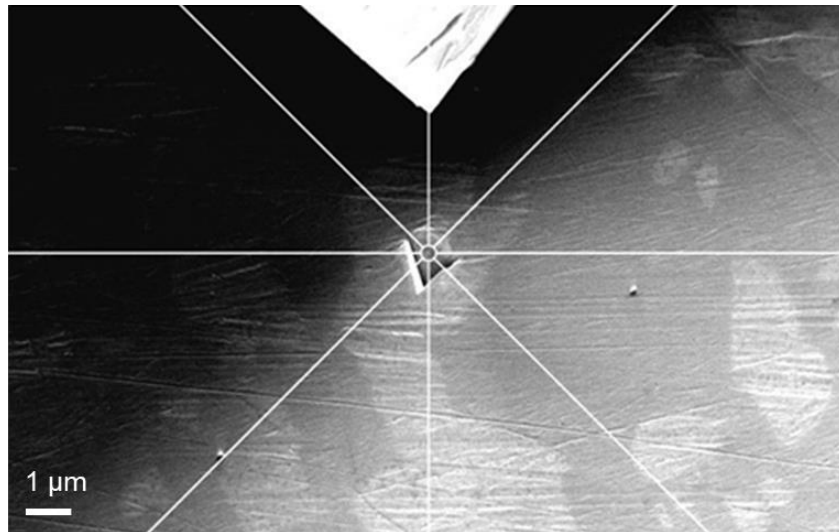


Figure II.14 – Image MEB de la visée d'une phase *in situ*.

- *Condition 1.* Les observations MEB ont été effectuées à faible courant avec un diaphragme d'ouverture de 20  $\mu\text{m}$ . La pointe d'indentation a rarement été visualisée sous MEB et donc non scannée avec le faisceau électronique. Le courant correspondant à ces conditions était d'environ 0,15 nA. Il pourra être noté que ces conditions d'observation ont été ici choisies aléatoirement comme point de départ.
- *Condition 2.* Pour mettre en évidence un potentiel effet du balayage électronique du MEB sur les mesures électriques *in situ*, des conditions d'observation différentes ont été testées. Les essais de nanoindentation ont alors été effectués cette fois avec un fort courant de l'ordre de 2 nA (diaphragme d'ouverture de 60  $\mu\text{m}$ ), soit un ordre de grandeur plus élevé que lors du premier cas. Par ailleurs, la pointe a ici été scannée avec le faisceau MEB.
- *Condition 3.* La spécificité principale de ces dernières conditions d'observations est d'éviter complètement tout scan de la pointe d'indentation par le faisceau MEB quel que soit le courant. Ces essais ont été effectués avec un diaphragme d'ouverture de 15  $\mu\text{m}$ .

Les observations et analyses du suivi de la résistance mesurée durant les essais de nanoindentation sont présentées dans la suite pour les trois conditions.

### *Condition 1*

La figure II.15 représente la résistance électrique mesurée en fonction de la profondeur de pénétration pour la *condition 1* (faible courant et pointe aléatoirement scannée par le faisceau électronique). Toutes les résistances associées aux différents indents sont superposées. Les

résultats montrent une excellente reproductibilité des mesures indiquant que le faisceau MEB a très peu d'effet (voire aucun) sur la résistance mesurée.

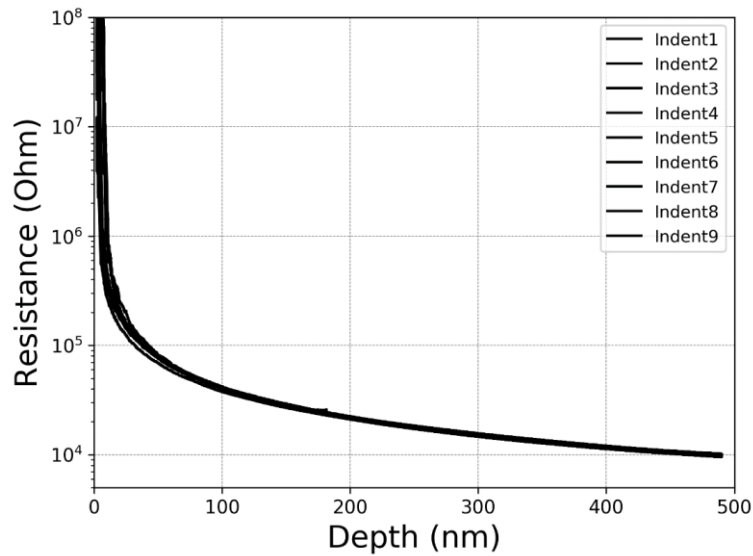


Figure II.15 – Courbes de résistance en fonction de la profondeur d'indentation pour une pointe cube-coin en diamant dopé au bore sur la même phase d'un alliage métallique.

### Condition 2

La figure II.16 représente la résistance mesurée en fonction de la profondeur de pénétration dans le second cas d'étude : *condition 2* (fort courant et pointe scannée régulièrement par le faisceau électronique). Les indents sont effectués aussi sur un alliage métallique ternaire. Une claire augmentation de la résistance mesurée est observée au fil des indents, et donc du balayage de la pointe par le faisceau MEB. Pour s'assurer que cet effet est uniquement dû aux conditions d'observation *in situ* MEB, la pointe utilisée a été remplacée par une autre pointe testée *ex situ* et ne présentant aucune dispersion dans la mesure de la résistance sur l'alliage métallique. Le dispositif est réintroduit dans le MEB avec les mêmes conditions, et la résistance mesurée montre de nouveau, sous faisceau MEB, l'effet d'une couche interfaciale fine induite par la graphitisation de la surface de la pointe.

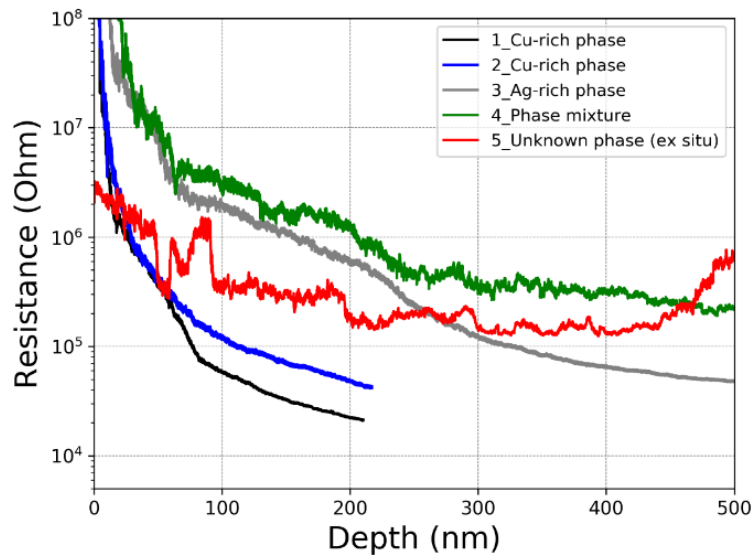


Figure II.16 – Courbes de résistance en fonction de la profondeur d’indentation pour une pointe cube-coin en diamant dopé au bore d’un alliage métallique ternaire.

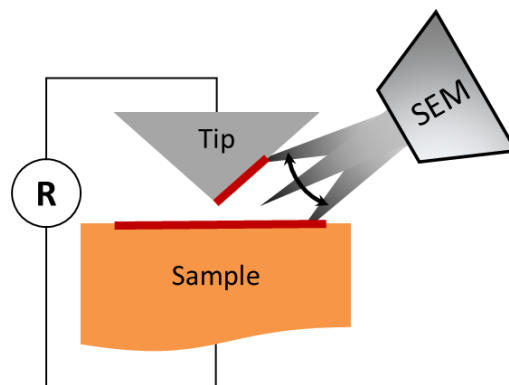


Figure II.17 – Schéma du cas des *conditions 2* d’observation au MEB.

La figure II.17 schématise le cas des *conditions 2* d’observation au MEB. On remarque qu’au fur et à mesure que le faisceau MEB balaye la pointe de nanoindentation, une graphitisation de la pointe, i.e. un dépôt d’une couche moins bonne conductrice d’électricité à la surface de la pointe en résulte. En accumulant les indents, cette couche interfaciale peut évoluer par l’alternance de sa croissance et de sa fissuration/dégradation, d’où la dispersion des résultats.

### Condition 3

Dans la même campagne d’expériences que celle de la condition 2, en ayant nettoyé la pointe, et en lui évitant tout scan avec le faisceau MEB, les courbes de résistance en fonction de la profondeur de pénétration sont représentées sur la figure II.18.

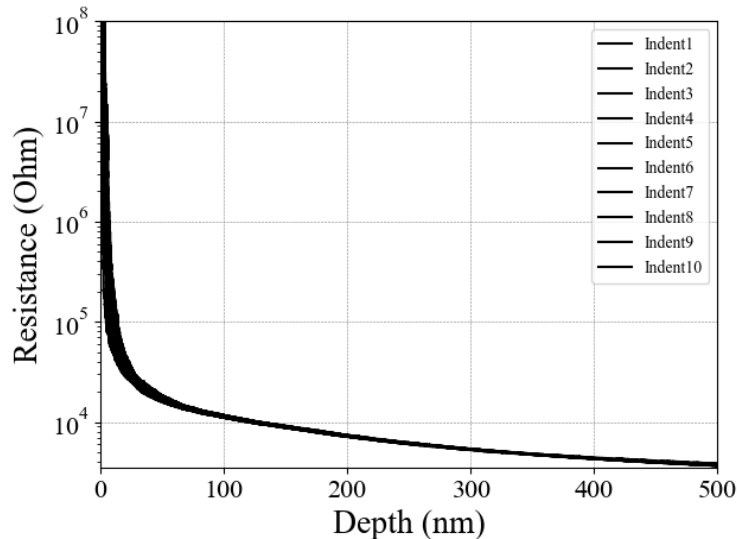


Figure II.18 – Courbes de résistance en fonction de la profondeur d’indentation pour une pointe cube-coin en diamant dopé au bore sur la même phase d’un alliage métallique après nettoyage de la pointe.

Pour conclure, les conditions d’observation au MEB pendant la nanoindentation *in situ* couplée à des mesures électriques sont importantes à maîtriser afin d’obtenir des résultats électriques fiables et précis. Il a notamment été montré qu’un faisceau électronique issu d’un fort courant, contamine la pointe d’indentation en la balayant, ce qui rend donc impossible l’exploitation des mesures électriques. Il faut donc éviter tout balayage de la pointe lors des mesures électriques *in situ* MEB.

### II.2.3. Effet d’un dépôt carbone sur l’échantillon

La calibration électrique des pointes sur un matériau de référence sans oxyde de surface (ici l’or massif monocristallin) avant et après l’essai concerné est parmi les points les plus importants dans un essai de nanoindentation résistive. Cette résistance mesurée sur l’or massif représente la position de référence de la résistance de la pointe.

Afin d’évaluer l’impact d’une couche interfaciale présente à la surface d’un échantillon sur la résistance électrique mesurée, les trois campagnes de manipulations suivantes ont été effectuées avec la même pointe :

- Des essais de nanoindentation résistive ont d’abord été réalisés sur l’or monocristallin avec une pointe préalablement nettoyée (figure II.19.a).
- Ensuite, le même type d’essais ont été effectués sur un système *film d’oxyde/substrat métallique* (Cu<sub>2</sub>O 225 nm / Cu monocristallin) sur lequel un flash carbone de ~20 nm d’épaisseur avait préalablement été déposé. Ce flash carbone avait initialement pour but d’améliorer la qualité des images MEB en évitant l’accumulation de charges dans l’oxyde de cuivre, isolant électriquement (figure II.19.b).

- Enfin, une dernière campagne de nanoindentation résistive sur l'or monocristallin a été réalisé (figure II.19.c).

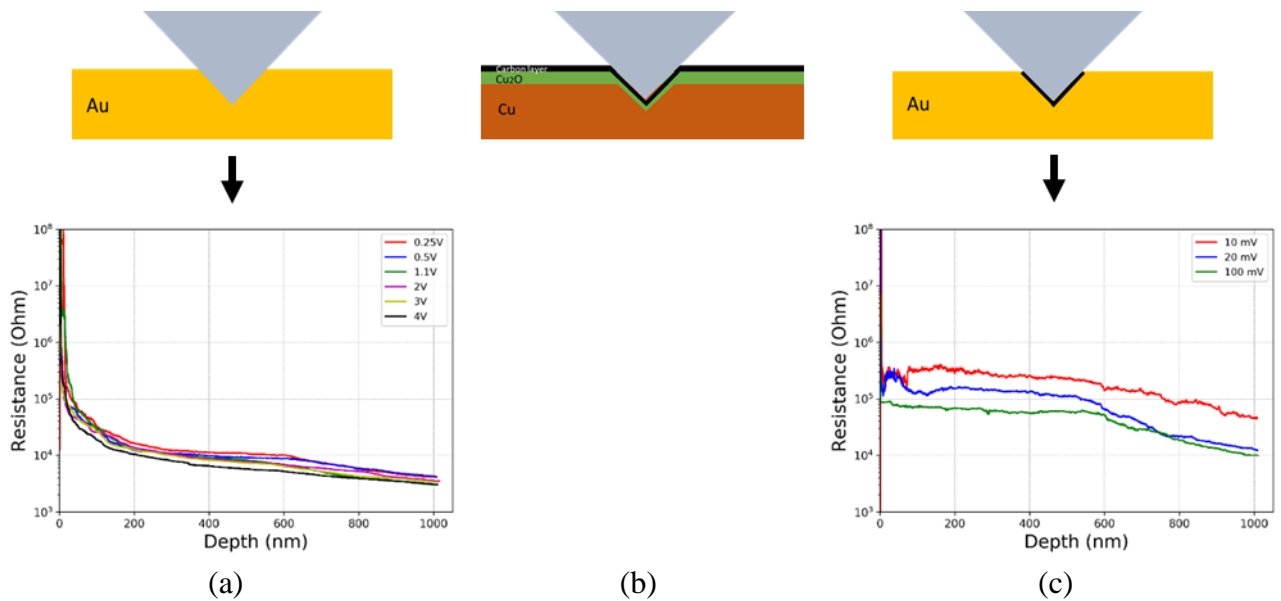


Figure II.19 – Schémas et courbes Résistance-Profondeur pour les cas de l'indentation (a) de l'or avec une pointe préalablement nettoyée, (b) d'un échantillon recouvert d'un dépôt de carbone avec cette même pointe, et (c) de l'or avec cette même pointe non-nettoyée.

La figure II.19 montre la résistance mesurée en fonction de la profondeur d'indentation sur l'or massif (échantillon de référence) avant et après l'indentation de l'échantillon du cuivre contenant le dépôt du carbone. La figure II.19.a montre que, avant contamination, la résistance sur l'or est reproductible et varie peu en fonction des différentes tensions de polarisation de l'échantillon, cela veut dire que le contact électrique est ohmique. Ce n'est pas le cas pour la figure II.19.c qui représente une résistance non-ohmique et dispersée en fonction de la profondeur d'indentation.

Les échantillons ayant des couches extrinsèques en surface (dues à un dépôt ou bien au polissage) peuvent contaminer la pointe de nanoindentation en y laissant des résidus. Ce problème représente une des difficultés expérimentales majeures car après chaque essai il faut réindenter le matériau de référence pour vérifier si la résistance de la pointe est reproductible et similaire à sa résistance avant, si elle ne l'est pas, il faut nettoyer la pointe et recommencer.

## II.2.4. Évolution des pointes

Cette partie a pour objectif de souligner les difficultés liées au nettoyage des pointes de nanoindentation pour réaliser des mesures électriques. En effet, des pollutions isolantes en surface de la pointe peuvent générer une résistance électrique masquant le signal d'intérêt. Ce type de pollution peut provenir des conditions de stockage de la pointe, ou encore de la surface de l'échantillon. Afin de mettre ceci en évidence, un grand nombre de campagnes de nanoindentation électrique ont été effectuées avec différentes pointes, différentes conditions de nettoyage et différents échantillons d'or massif monocristallin. Par souci de simplification,

seulement trois campagnes sont présentées dans cette section, toutes réalisées avec la même pointe de géométrie cube-coin sur un même échantillon d'or massif monocristallin.

- *Campagne 1 (le 25-02-2020)*. Les essais ont été réalisés avec une pointe neuve préalablement nettoyée. Le nettoyage est une procédure en trois étapes. D'abord, la pointe est trempée dans de la cire chaude ( $\sim 110^{\circ}\text{C}$ ) nommée « crytal bond » qui est retirée après refroidissement à la température ambiante. Ensuite, des rinçages successifs à l'acétone et à l'éthanol dans un bain à ultrason sont appliqués. Finalement, la silice fondue est indentée à des charges maximales de 45 mN.
- *Campagne 2 (le 27-10-2020)*. La même pointe a été stockée pendant huit mois dans sa boîte constituée de gel collant (« gel pack »). Par ailleurs, elle n'a pas été nettoyée avant cette campagne d'essais.
- *Campagne 3 (le 13-01-2021)*. La même pointe a été à nouveau nettoyée avant cette campagne suivant le protocole décrit au premier point.

Un seul essai représentatif par campagne a été extrait concernant l'indentation de l'or massif monocristallin avec la pointe cube-coin.

La figure II.20.a présente l'évolution de la raideur de contact au cours de l'enfoncement de la pointe pour chaque campagne et la figure II.20.b donne les écarts relatifs de la raideur des campagnes 2 et 3 par rapport à celle de la première campagne. Il est observé que les courbes de raideur sont différentes d'une campagne à l'autre pour des profondeurs inférieures à 500 nm environ, alors qu'elles se superposent pour des profondeurs supérieures à 500 nm. La géométrie de la pointe a donc évolué seulement au voisinage de son sommet au fil du temps.

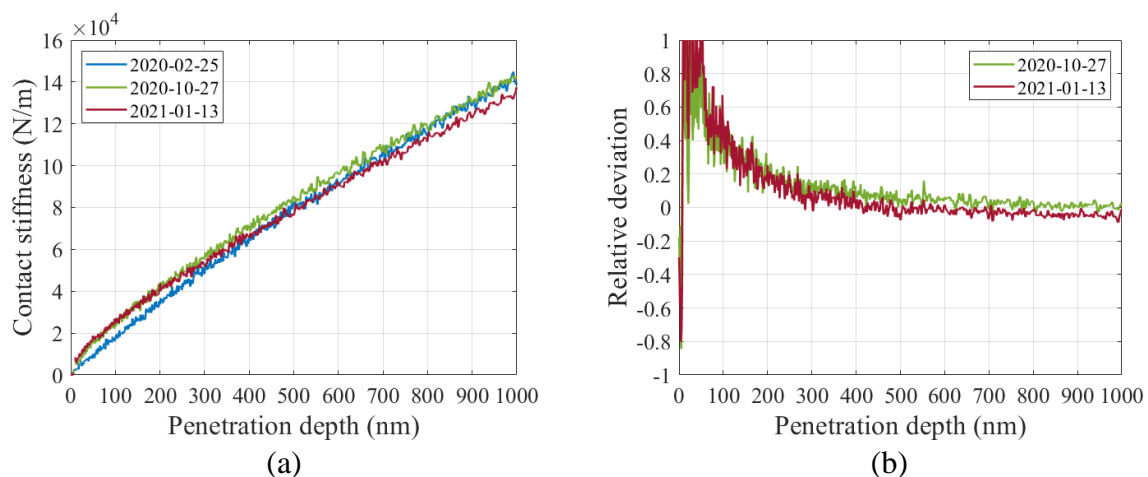


Figure II.20 – (a) Evolution de la raideur de contact au cours de l'enfoncement de la pointe pour chaque campagne d'indentation de l'or massif monocristallin avec la pointe cube-coin. (b) Ecarts relatifs de la raideur des campagnes 2 et 3 par rapport à la première campagne.

La figure II.21 présente l'évolution de la résistance électrique en fonction de la raideur de contact sous 0,5 V pour chaque campagne d'indentation. L'intérêt de cette représentation en fonction de la raideur de contact plutôt que de la profondeur de pénétration de la pointe est de comparer les résistances électriques à aire de contact égale, et donc de s'affranchir de l'évolution géométrique de la pointe au cours du temps. Il est vu ici que la résistance électrique



de la campagne 2 (pointe non nettoyée) est supérieure de plus d'un facteur dix par rapport à celles des campagnes 1 et 3 (pointe nettoyée), qui sont quant à elles superposées. Par ailleurs, les figures II.22.a, II.22.b et II.22.c montrent pour les campagnes 1, 2 et 3 respectivement l'effet de la tension de polarisation sur la résistance électrique. Il est observé que les courbes des campagnes 1 et 3 sont superposées quelle que soit la valeur de la tension. Le fait que la résistance électrique ne dépende pas de la tension appliquée signifie que le comportement électrique sondé est ohmique (linéarité entre le courant et la tension). Au contraire, pour la campagne 2, la résistance dépend de la tension appliquée : plus la valeur de tension est grande et plus la résistance est faible. Le comportement électrique sondé est donc dans ce cas non-ohmique.

Cette étude révèle qu'une fine couche isolante s'est fixée à la surface de la pointe entre les campagnes 1 et 2, certainement lors de son stockage dans la boîte contenant le « gel pack ». C'est donc elle qui est responsable des valeurs de résistance électrique très élevées lors de la campagne 2. C'est également le comportement non-ohmique de cette couche qui est sondé pendant la deuxième campagne, et non le comportement ohmique de la pointe visualisé lors des campagnes 1 et 3. Il est à noter que l'évolution électrique de la pointe est réversible puisque le nettoyage réalisé entre les campagnes 2 et 3 a permis de retrouver les résistances relativement faibles de la première campagne ainsi que le comportement ohmique de la pointe. L'état de surface des pointes de nanoindentation est donc primordial pour réaliser des essais de nanoindentation électrique sur des matériaux conducteurs. Cela nécessite une étape de nettoyage des pointes particulièrement délicate.

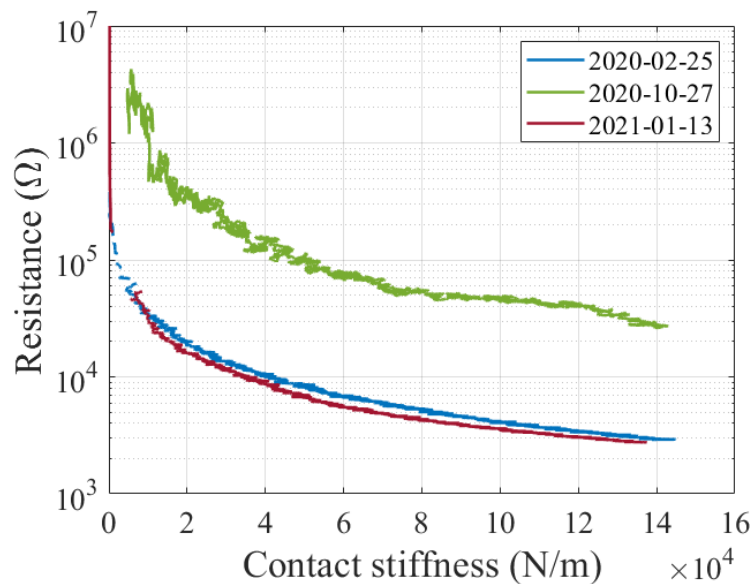


Figure II.21 – Evolution de la résistance électrique en fonction de la raideur de contact sous 0,5 V pour chaque campagne d'indentation de l'or massif monocristallin avec la pointe cube-coin.

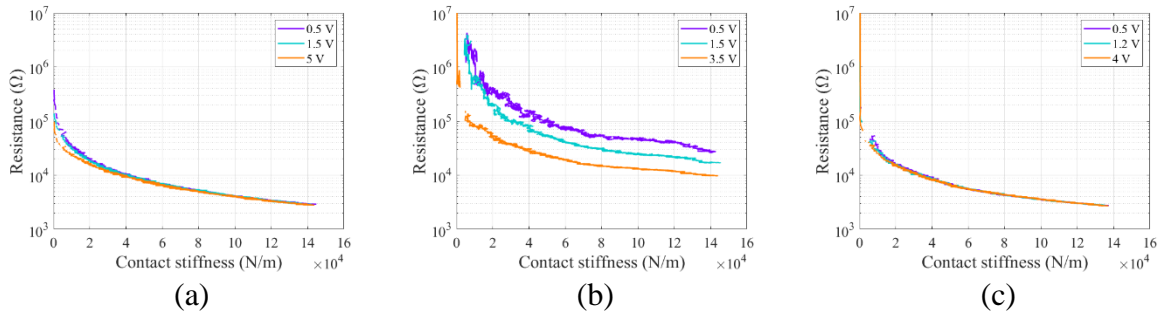


Figure II.22 – Effet de la tension de polarisation sur la résistance électrique lors des campagnes (a) 1, (b) 2 et (c) 3 d'indentation de l'or massif monocristallin avec la pointe cube-coin.

## II.3. Techniques de caractérisation complémentaires

### II.3.1. AFM

Le microscope à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscope ») est un type de microscopes à balayage à sonde locale (SPM « Scanning Probe Microscope ») permettant d'avoir des propriétés locales d'un échantillon à partir d'un balayage avec une sonde mécanique. L'AFM est beaucoup utilisé pour évaluer la topographie de surface. En effet, selon les propriétés recherchées pour un échantillon donné, un type de microscope à sonde locale SPM est utilisé. Le principe de chaque SPM est basé sur l'interaction physique locale entre la sonde et l'échantillon : l'AFM permet d'avoir des propriétés dimensionnelles/topographiques [82], le « conductive AFM force C-AFM » [83] ainsi que le « Scanning Tunnelling Microscope STM » permettent de caractériser électriquement une surface, le « Magnetic Force Microscope MFM » permet d'avoir des propriétés magnétiques [84].

Le principe de l'AFM est de mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et chacun des atomes de surface de l'échantillon. Cette technique a une résolution de l'ordre de la fraction de nanomètre. La figure II.23 présente un schéma du principe de cette technique. En effet, un signal sinusoïdal est appliqué à l'actuateur piézoélectrique qui fait osciller mécaniquement le cantilever microfabriqué portant une pointe pyramidale. Cette pointe va balayer la surface de l'échantillon. L'interaction entre l'échantillon et la pointe induit soit une déviation du cantilever (mode contact), soit un changement d'amplitude (mode « tapping »). Un photodétecteur à quatre quadrants détecte le déplacement ou le changement d'amplitude et convertit ce signal en un signal électrique portant les informations sur la surface du matériau [85]. Le mode « tapping » est fréquemment utilisé, notamment pour connaître la topographie des matériaux.

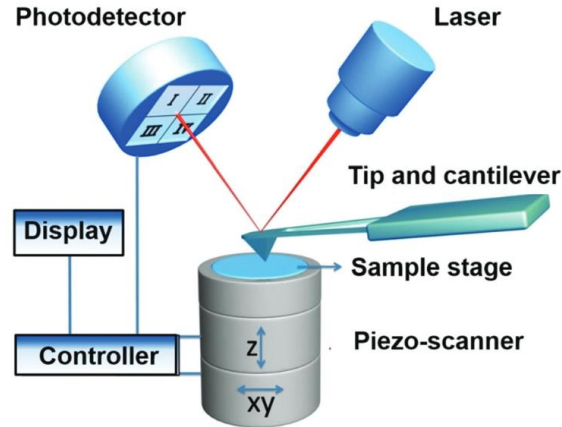


Figure II.23 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique AFM [85].

Dans cette étude, l'AFM utilisé est le Digital Instruments (Veeco metrology group) équipé de cantilever Tap300AI-G BudgetSensors pour examiner la morphologie des indents et par la suite mesurer les aires de contact à partir de leurs empreintes résiduelles.

Les images AFM ont ensuite été traitées avec le logiciel Gwyddion.

### II.3.2. FIB

Le faisceau d'ions focalisés (FIB pour Focused Ion Beam) couplé à un MEB (microscope double colonne FIB-SEM) est utilisé dans ce projet pour obtenir des sections transverses précises des indents. Le MEB est utilisé pour l'observation de la coupe transverse. Ces coupes transverses d'indents ont été préparées via un FIB commun CMTC-CEA (Zeiss Cross Beam NVision 40).

Les coupes FIB avaient une forme de trapèze creusé de 10  $\mu\text{m}$  autour de l'indent et 15  $\mu\text{m}$  de profondeur avec un faisceau de tension d'accélération de 30 kV et un courant de 13 nA.

### II.3.3. Analyse de surface par spectroscopie XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), est une technique non destructive pour la caractérisation et l'analyse de la chimie de surface d'un matériau. Les spectres XPS permettent de déterminer semi-quantitativement les éléments présents dans l'extrême surface (jusqu'à 10 nm) ainsi que la nature des liaisons.

Le principe de cette technique est d'irradier l'échantillon à analyser avec un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue, généralement issu d'une source en aluminium ou en magnésium. Les photons ( $\text{Al K}\alpha$  ou  $\text{Mg K}\alpha$ ) envoyés sur la cible interagissent avec les atomes en surface, ce qui entraîne l'éjection des électrons de cœur ou de valence caractéristiques des atomes photoionisés de l'échantillon (si l'énergie des photons incidents est suffisante). L'énergie cinétique  $E_c$  des électrons qui sont émis est mesurée à l'aide de l'analyseur, elle permet de

retrouver l'énergie de liaison  $E_L$  du niveau électronique du photoélectron émis. Par principe de conservation de l'énergie du photon incident, son énergie s'exprime comme suit (équation II.4) :

$$h\nu = E_l + E_c + \varphi \quad \text{Équation II.4}$$

avec :

- $h\nu$  l'énergie du photon incident ( $h$  étant la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon incident) ;
- $E_l$  l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré ;
- $E_c$  l'énergie cinétique du photoélectron ;
- $\varphi$  le travail de sortie du spectromètre.

Dans ce projet, le spectromètre utilisé est un « Thermo Fisher Scientific » équipé d'une source de rayons X monochromatique d'aluminium ( $Al K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ).

Le logiciel Advantage issu de Thermo Scientific a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données XPS, couplé à une étude bibliographique permettant la décomposition des pics d'énergie constituant les spectres obtenus.



# Chapitre III – Etude d'un alliage métallique multiphasé par nanoindentation électrique *in situ* MEB

Les alliages métalliques sont très présents dans les applications couplant résistance mécanique et conductivité électrique élevées. Ils se retrouvent dans divers secteurs tels que l'électronique, l'informatique, le transport, ... Dans un contexte d'amélioration de la performance de ces alliages, il est nécessaire de maximiser le rapport résistance mécanique sur résistivité électrique. Or les mécanismes de durcissement classiques consistant à injecter des défauts structuraux (dislocations, joints de grains, précipités, atomes de soluté, ...) pour faire barrière à la propagation des dislocations engendrent une dégradation de la conduction électrique. En effet, ces défauts vont se comporter comme des centres diffuseurs des électrons, limitant donc le passage du courant. L'enjeu majeur est alors de trouver un compromis entre durcissement mécanique et conduction électrique.

Les alliages composés d'argent, de cuivre et de palladium (AgPdCu) font partie des alliages hautes performances électromécaniques [86]. En effet, ces matériaux sont utilisés dans le domaine de la microélectronique sous la forme de fils conducteurs pour les cartes de test des circuits intégrés ou encore comme alliages de brasure notamment pour des dispositifs électroniques et les moteurs à turbine à gaz des avions [87], [88].

En fonction de la composition de ces alliages ainsi que du traitement thermomécanique effectué lors de leur élaboration, plusieurs phases et microstructures peuvent coexister. Ces dernières se présentent sous la forme de domaines qui peuvent être de taille micrométrique. Plusieurs études sont menées pour comprendre le comportement de ces alliages mais la majorité s'intéressent aux propriétés globales du matériau [89] et seulement une minorité se focalisent sur les propriétés des phases individuelles [90]. Or il est important d'identifier le comportement de chaque phase pour orienter l'élaboration et ainsi favoriser la formation de la phase souhaitée pour une application donnée. Les études tentant d'extraire les propriétés individuelles des phases sont basées sur la répétition d'un grand nombre de tests afin d'espérer tomber statistiquement dans les domaines souhaités.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés mécaniques des phases présentes dans un alliage ternaire AgPdCu élaboré dans le cadre de la thèse de Solène Iruela [91] en collaboration avec l'entreprise METALOR. Le contexte de l'étude est l'amélioration de performance de fils conducteurs par voie métallurgique, ce qui nécessite une caractérisation à fine échelle afin de répondre à des besoins industriels. Pour ce faire, la technique de nanoindentation électrique *in situ* MEB sera une nouvelle fois utilisée. Il pourra être noté qu'une problématique majeure de l'application de cette technique aux alliages métalliques est l'état de surface de l'échantillon, devant être dépourvu de couche isolante (oxydes natifs, contaminants organiques, ...). Des étapes de préparation/nettoyage de surface doivent donc être exécutées avec soin, minutie et rigueur (cf. annexe A.5).

Ce chapitre sera divisé en cinq parties. La première fera l'état de l'art des propriétés mécaniques des alliages AgPdCu. Les matériaux étudiés et la méthodologie suivie seront ensuite présentés dans la deuxième partie. Enfin, les trois dernières parties présenteront les résultats obtenus concernant la détermination des propriétés mécaniques locales d'un alliage monophasé, d'un alliage multiphasé, et lorsqu'une couche isolante est présente à la surface d'un échantillon.

## III.1. Etat de l'art sur les alliages AgPdCu

Cette partie fait l'état de l'art concernant la structure et les propriétés mécaniques des alliages AgPdCu. Elle sera divisée en deux sections : la première décrivant les phases dans le système ternaire AgPdCu et la seconde s'intéressant aux propriétés mécaniques de ces phases.

### III.1.1. Transformations de phases dans le système ternaire AgPdCu

Cette section a pour objectif de présenter les principales phases thermodynamiquement stables pouvant apparaître dans les alliages AgPdCu. Pour cela, les diagrammes de phases des systèmes binaires Ag-Cu, Cu-Pd et Ag-Pd sont présentés sur les figures III.1.a, III.1.b et III.1.c respectivement [91], [92]. Il est à noter que les échantillons étudiés dans les parties suivantes ont été fournis par l'entreprise METALOR. Par soucis de confidentialité, aucune coupe isotherme du système ternaire Ag-Pd-Cu ne peut donc être présenté ici, à défaut de fournir des informations sur les températures d'élaboration et/ou les compositions chimiques.

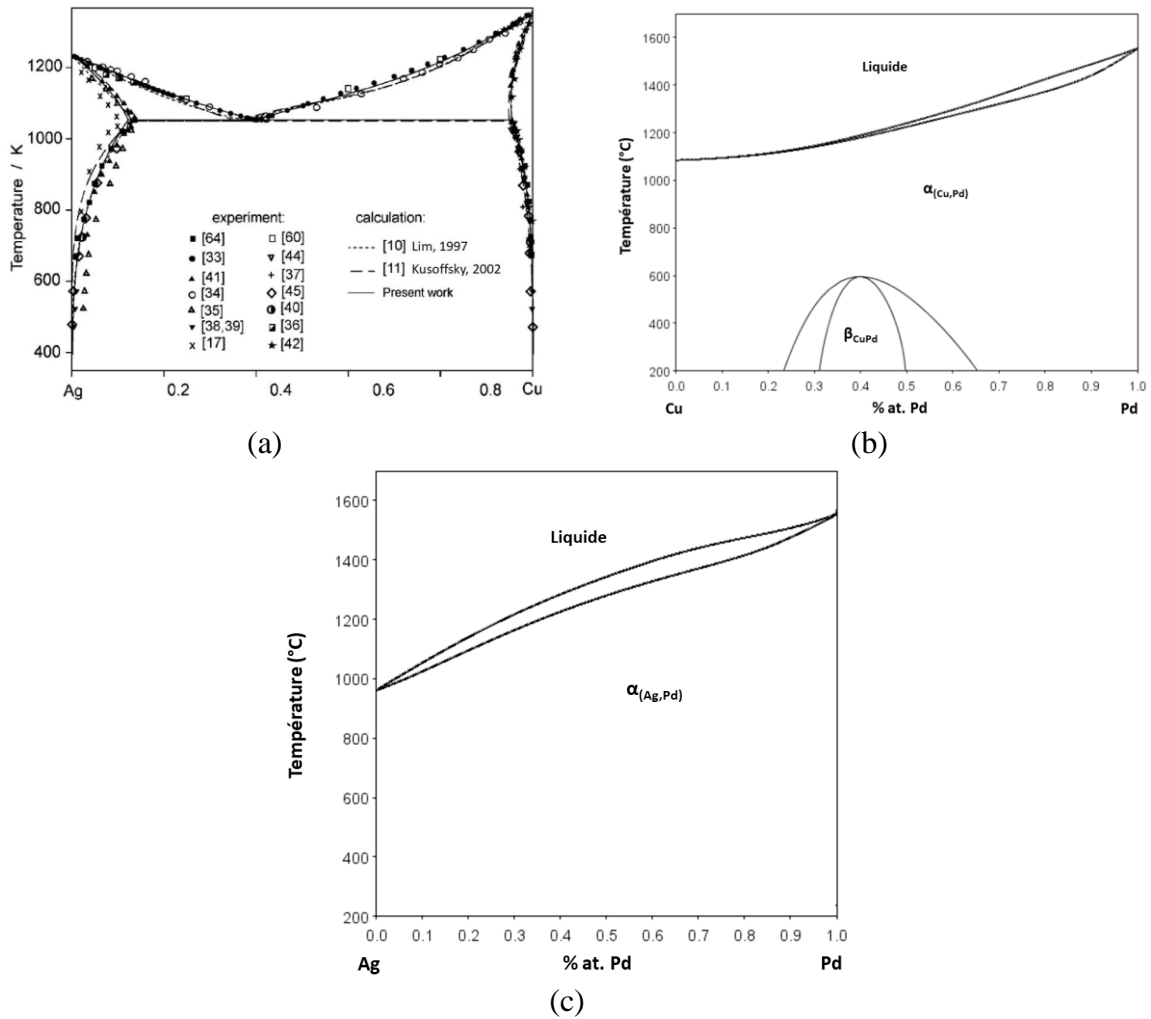


Figure III.1 – Diagrammes de phases des systèmes binaires (a) Ag-Cu, (b) Cu-Pd et (c) Ag-Pd [91], [92].

Concernant le système binaire Ag-Cu (cf. figure III.1.a), trois solides peuvent être retrouvés suivant la composition et la température : une solution solide riche en argent  $\alpha_{(Ag)}$ , une solution solide riche en cuivre  $\alpha_{(Cu)}$  et un composé eutectique  $\alpha_{(Ag)} + \alpha_{(Cu)}$ . La solubilité maximale du cuivre dans l'argent est de l'ordre de 12 %at. alors que celle de l'argent dans le cuivre est de l'ordre de 5 %at. Ces deux phases ont des structures cristallographiques cubiques faces centrées.

Le système binaire Cu-Pd (cf. figure III.1.b) présente quant à lui un domaine de solubilité complète du cuivre et du palladium à l'état solide  $\alpha_{(Cu,Pd)}$  ainsi qu'une phase intermétallique  $\beta_{CuPd}$ . D'après [91], cet intermétallique  $\beta_{CuPd}$  (lacune de miscibilité) provient d'une mise en ordre de la phase  $\alpha_{(Cu,Pd)} - (A1)$  en phase  $\beta_{CuPd} - (B2)$ . Les phases  $\alpha_{(Cu,Pd)}$  et  $\beta_{CuPd}$  ont des structures cristallographiques cubique faces centrées et cubique simple respectivement.

Enfin, le système Ag-Pd (cf. figure III.1.c) est caractérisé par une solubilité complète de l'argent et du palladium à l'état solide  $\alpha_{(Ag,Pd)}$ . Cette phase présente une structure cristallographique cubique faces centrées.



### III.1.2. Propriétés mécaniques des phases présentes dans les alliages AgPdCu

La littérature portant sur les propriétés mécaniques des alliages AgPdCu est très pauvre. Les travaux de Volkov [89] s'intéressent notamment aux propriétés mécaniques de ces alliages en fonction de la teneur en argent et des traitements thermomécaniques. Cependant, leur caractérisation est à une échelle macroscopique (essais de traction sur des fils de 1,5 mm de diamètre et de 30 mm de long) ce qui ne permet pas d'avoir accès aux propriétés des phases individuelles. A notre connaissance, une seule étude tente de déterminer la dureté des phases individuelles par nanoindentation [90].

Iwamoto *et al.* étudient un alliage commercial de composition 30Cu-40Pd-30Ag (pourcentages massiques) sous la forme de fil de 0,7 mm de diamètre. Cet échantillon a été découpé en tronçons de 10 mm de long puis recuit sous vide 1 h à 350 °C. Après le recuit, une trempe a été réalisée. Enfin, des caractérisations microstructurales par Diffraction des Rayons X (DRX) et mécanique par nanoindentation ont été menées. Les figures III.2.a et III.2.b donnent les diffractogrammes de cet alliage avant et après le recuit respectivement.

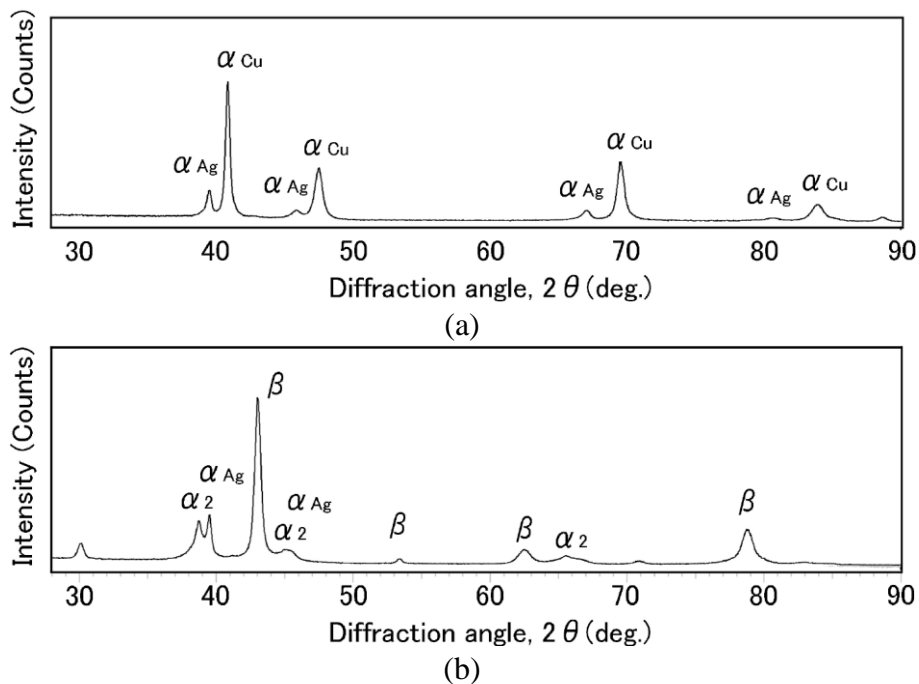


Figure III.2 – Diffractogrammes de l'alliage AgPdCu (a) avant recuit et (b) après recuit 1 h à 350 °C [90].

Avant le recuit, la figure III.2.a montre que deux phases CFC constituent l'alliage : une phase riche en cuivre  $\alpha_{Cu}$  identifiée comme la matrice et une phase riche en argent  $\alpha_{Ag}$ . Après le recuit (cf. figure III.2.b), la phase  $\alpha_{Ag}$  est toujours présente mais contient d'après les auteurs des précipités d'une phase métastable  $\beta'$  identifiée par microscope électronique en transmission à balayage (STEM pour « Scanning Transmission Electron Microscope »). D'autres part, des précipités d'une phase  $\alpha_2$  apparaissent dans une phase stable  $\beta$  riche en cuivre lors du recuit.

Des essais de nanoindentation sans visée des phases ont ensuite été effectués. Les auteurs ne précisent pas quelle géométrie d'indenteur a été utilisée ni quelle méthode a été suivie afin d'estimer l'aire de contact et finalement de déterminer la dureté. La figure III.3 présente une image MEB de la microstructure du fil après indentation.

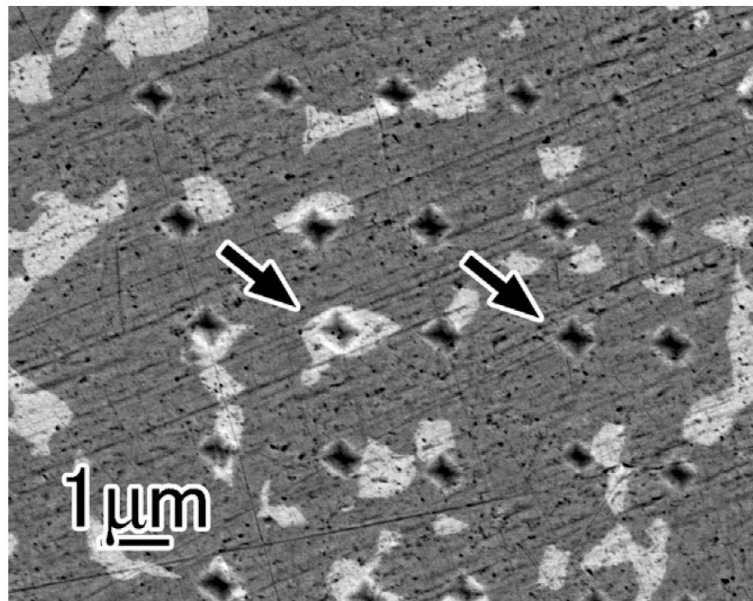


Figure III.3 – Microstructure du fil imagée par MEB après les essais de nanoindentation [90].

Après les observations *post mortem* MEB réalisées à partir de la figure III.3, Iwamoto *et al.* ont sélectionné seulement les indents tombés au centre de chaque domaine pour en déterminer la dureté. Les domaines clairs ont été identifiés comme riches en argent alors que les domaines sombres sont riches en cuivre. La dureté de chaque domaine avant et après recuit est donnée dans le tableau III.1.

Contraste MEB	Avant recuit		Après recuit 1 h à 350 °C	
	Phase	Dureté (u.a.)	Phase	Dureté (u.a.)
Clair	$\alpha_{Ag}$	324	$\alpha_{Ag} + \beta'$	374
Sombre	$\alpha_{Cu}$	389	$\beta + \alpha_2$	501

Tableau III.1 – Duretés des domaines riche en argent et riche en cuivre obtenues par nanoindentation avant et après recuit 1 h à 350 °C [90].

Il est observé sur le tableau III.1 qu'après recuit, l'apparition des phases  $\beta'$  et  $\beta$  engendre une augmentation de la dureté des précédents domaines de 15 % et de 29 % respectivement. Il est donc conclu que la phase  $\beta$  est celle augmentant les propriétés mécaniques de manière la plus franche. Cependant, comme les auteurs l'indiquent, les valeurs de dureté ne doivent pas être considérées en absolu, notamment à cause de la taille des indents qui sont relativement grands comparés à la taille des phases. La réponse composite de plusieurs phases de nature différente doit donc être prise en considération.

## III.2. Matériaux et méthodes

Comme dit précédemment, l'objectif de ce chapitre est de caractériser les propriétés mécaniques de phases micrométriques présentes dans des alliages métalliques par la technique de nanoindentation électrique. Cette partie sera divisée en trois sections ayant pour but de présenter les matériaux étudiés (cf. partie III.2.1), la technique de nanoindentation électrique appliquée aux métaux (cf. partie III.2.2), et la méthodologie suivie afin de caractériser les propriétés mécaniques de manière quantitative (cf. partie III.2.3).

### III.2.1. Matériaux étudiés

Trois alliages métalliques sont étudiés dans ce chapitre. Ces derniers ont été élaborés par l'entreprise METALOR dans le cadre de la thèse de Solène IRUELA. Par souci de confidentialité, la composition nominale des alliages, la composition des phases les constituant ainsi que la nature des phases ne pourront pas être communiquées. Une nomenclature adaptée sera donc mise en place.

Le premier alliage (cf. figure III.4.a) est un système binaire cuivre-palladium CuPd monophasé. La phase le constituant est composée principalement de cuivre. Elle sera alors dénommée « phase riche Cu ».

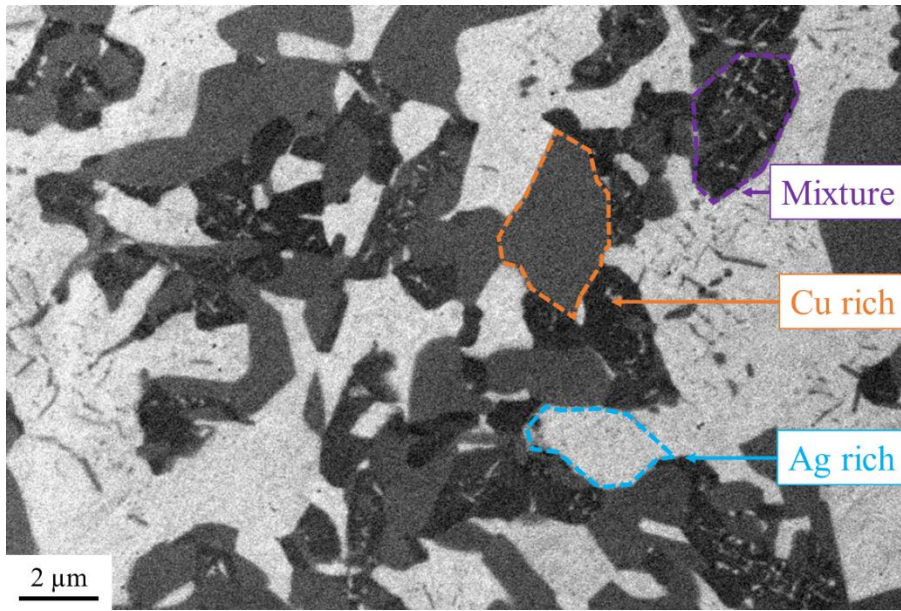
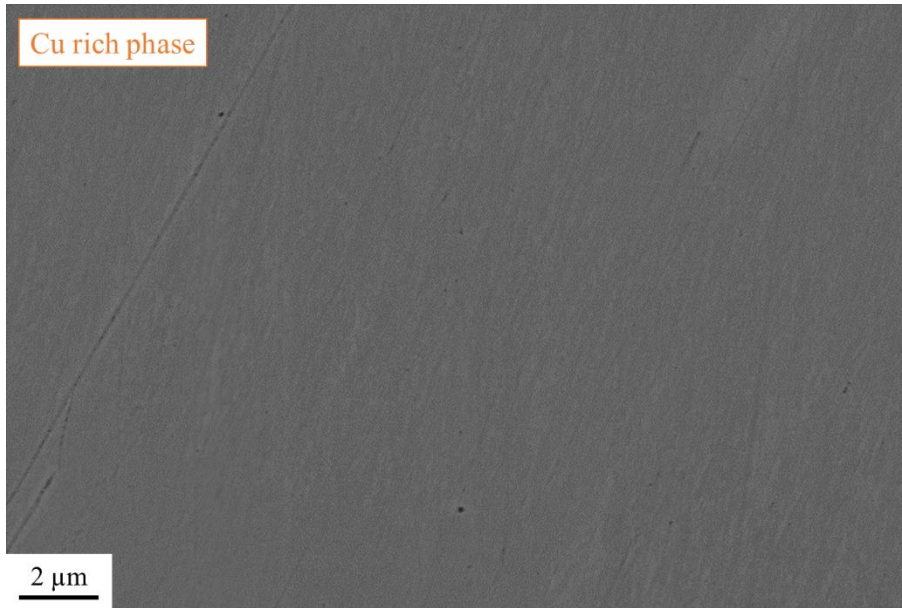
Le deuxième alliage (cf. figure III.4.b) est un système ternaire argent-palladium-cuivre AgPdCu multiphasé. Il est constitué :

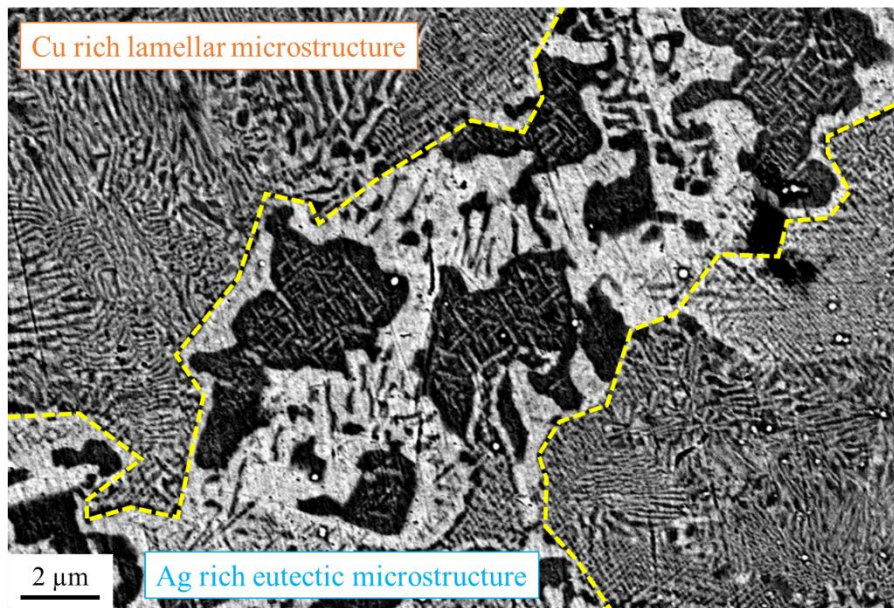
- de la même phase riche en cuivre que celle constituant le système binaire CuPd (dénommée « phase riche Cu ») ;
- d'une phase riche en argent (dénommée « phase riche Ag ») ;
- d'un mélange des deux phases précédentes et d'une solution solide riche en cuivre (dénommé « mélange »).

Le troisième alliage (cf. figure III.4.c) est le même système ternaire AgPdCu en termes de composition nominale mais ce dernier n'a subi aucun traitement thermomécanique depuis son élaboration à partir de l'état liquide. Il est appelé « brut de coulée ». Il comporte deux microstructures complexes puisqu'elles sont constituées de plusieurs phases chacune :

- une microstructure lamellaire principalement composée de cuivre (dénommée « microstructure lamellaire riche Cu ») ;
- une microstructure eutectique principalement composée d'argent (dénommée « microstructure eutectique riche Ag »).

Il est à noter que malgré les notations « riche Cu » et « riche Ag », les deux phases contiennent également du palladium dans des teneurs non négligeables. Ce point est donc à prendre en compte dans la suite de ce chapitre.





(c)

Figure III.4 – Images MEB en électrons rétrodiffusés des alliages (a) monophasé CuPd, (b) multiphasé AgPdCu, et (c) brut de coulée AgPdCu.

### III.2.2. Nanoindentation électrique appliquée aux métaux

Cette section sera divisée en trois sous-sections consistant à présenter la nanoindentation électrique appliquée aux métaux. Dans la première, l'expression de la résistance électrique de contact mesurée lors d'un essai sera donnée. Ensuite, la deuxième sous-section présentera les différents régimes de transport électronique dans les métaux auxquels la nanoindentation électrique peut être sensible. Enfin, la méthodologie permettant d'effectuer le suivi continu de l'aire de contact par les mesures électriques sera détaillée dans la dernière sous-section.

#### III.2.2.1. Résistance de contact en nanoindentation électrique

Un essai de nanoindentation électrique consiste à polariser l'échantillon d'étude et à mesurer le courant  $I$  traversant la pointe (ou la *résistance de contact*  $R$  pointe/échantillon) en continu au cours de l'essai mécanique. En plus des courbes de charge  $F - h$  et de raideur  $S - h$  mécaniques, il est donc possible d'accéder à une grandeur électrique supplémentaire par le biais du signal  $R - h$ . Cependant, pour une exploitation quantitative de cette courbe électrique, il est nécessaire de comprendre quelles sont les contributions individuelles à la résistance de contact totale. Volpi *et al.* [24] ont montré que la résistance de contact mesurée pouvait être modélisée par des résistances en série dans un circuit électrique équivalent comme présenté sur la figure III.5. Elle s'exprime alors par la relation donnée en équation III.1.

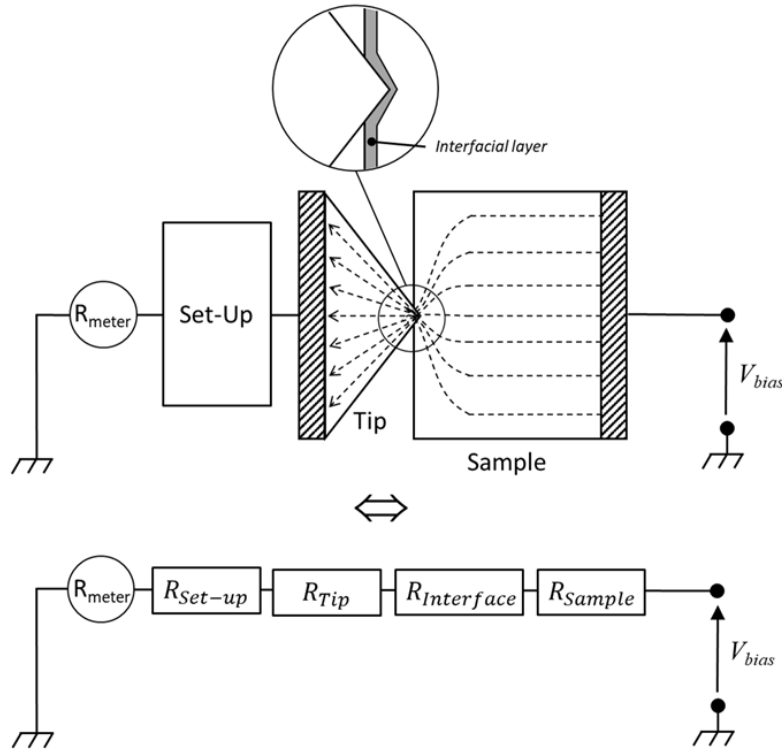


Figure III.5 – Schéma des différentes contributions à la résistance électrique de contact [24].

$$R = R_{Tip} + R_{Interface} + R_{Sample} + R_{Set-up} \quad \text{Équation III.1}$$

- $R_{Set-up}$  est une résistance intrinsèque au montage expérimental qui comprend notamment la contribution des fils, des connecteurs, de la brasure de la pointe, etc. C'est donc une résistance de valeur constante au cours de l'essai (cf. équation III.2), qui peut être déterminée expérimentalement par une étape de calibration électrique (cf. partie III.2.2.3).

$$R_{Set-up} = \text{constante} \quad \text{Équation III.2}$$

- $R_{Sample}$  est la résistance associée à la constriction des lignes de courant dans l'échantillon à proximité du contact. Cette résistance est proportionnelle à la résistivité de l'échantillon  $\rho_{sample}$ , et inversement proportionnelle au rayon de contact  $r_c$  (cf. équation III.3).

$$R_{Sample} \propto \frac{\rho_{sample}}{r_c} \quad \text{Équation III.3}$$

- $R_{Tip}$  est la résistance associée à la pointe d'indentation. Dans le cas des pointes de géométrie autosimilaire (Berkovich, cube-coin, conique), cette résistance est proportionnelle à la résistivité du matériau composant la pointe  $\rho_{Tip}$ , et inversement proportionnelle au rayon de contact  $r_c$  (cf. équation III.4). Cette expression et ses hypothèses sous-jacentes ont été complètement vérifiés dans [24]. La résistance de la pointe est largement supérieure à celle de l'échantillon dans le cas d'indentation de métaux sans couche isolante en surface ( $\rho_{Tip} \gg \rho_{Sample}$  dans ce cas).

$$R_{Tip} \propto \frac{\rho_{Tip}}{r_c} \quad \text{Équation III.4}$$

- $R_{Interface}$  est une résistance d'interface pouvant intervenir dans le cas de la présence d'une couche isolante à la surface de l'échantillon d'étude comme par exemple un oxyde, une pollution organique, etc. Cette résistance est proportionnelle à la résistivité spécifique d'interface  $\rho_{Interface}$ , et inversement proportionnelle au carré du rayon de contact  $r_c$  (cf. équation III.5).

$$R_{Interface} \propto \frac{\rho_{Interface}}{r_c^2} \quad \text{Équation III.5}$$

Il pourra être noté que dans le cas de pointes autosimilaires, le rayon de contact est proportionnel à la profondeur de contact idéale  $h_c + h_0$  (cf. équation III.6). Le schéma correspondant est représenté sur la figure III.6.

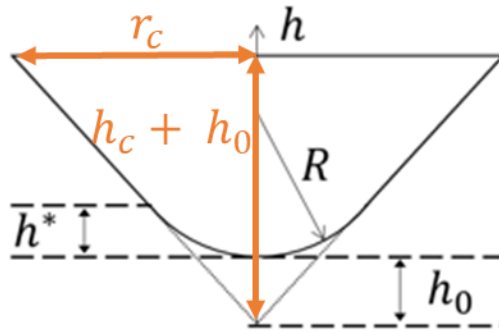


Figure III.6 – Schéma descriptif de la géométrie d'une pointe et de ses défauts [24].

$$r_c \propto h_c + h_0 \quad \text{Équation III.6}$$

La relation entre la résistance de contact totale mesurée et ses différentes contributions individuelles peut donc finalement s'écrire de manière simple, comme :

$$R = A + \frac{B}{h_c + h_0} + \frac{C}{(h_c + h_0)^2} \quad \text{Équation III.7}$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont trois constantes fixes lors de l'essai d'indentation. L'évolution de la résistance de contact  $R$  au cours de l'enfoncement de la pointe dans l'échantillon dépend donc notamment de la rhéologie du matériau, qui est portée par la profondeur de contact idéale  $h_c + h_0$ .

Une dernière remarque pouvant être soulignée est que cette dernière équation III.7 est valable seulement lorsque le régime de transport électronique est diffusif, ce qui sera discuté dans la prochaine section.

### III.2.2.2. Régimes de transport

Un avantage considérable de la nanoindentation électrique est de pouvoir identifier des régimes de transport électronique à partir des courbes brutes résistance-profondeur  $R - h$ . Dans le cas de l'indentation d'un métal noble (or) avec une pointe conductrice (BDD), tous ces régimes ont été complètement identifiés par Volpi *et al.* [24] à partir des premiers instants avant le contact jusqu'à des profondeurs d'indentation de l'ordre du micromètre (cf. figure III.7).

Avant le contact, lorsque la distance séparant la pointe de l'échantillon est de l'ordre du nanomètre, les électrons peuvent circuler entre la pointe et l'échantillon par effet tunnel.

Ensuite, sur les premiers nanomètres de contact, la conduction est contrôlée par le courant traversant les rugosités de surface (de l'échantillon et/ou de la pointe). Ceci conduit à un régime de transport balistique puisque le rayon local de ces aspérités est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons.

Enfin, lorsque les profondeurs d'indentation sont assez importantes pour s'affranchir des rugosités de surface ( $h \sim 10$  nm), alors le rayon de contact devient très supérieur au libre parcours moyen des électrons, et le régime devient diffusif. Deux domaines peuvent encore être dissociés dans ce même régime de transport : le domaine dans lequel la pointe a une géométrie émoussée et le domaine dans lequel la pointe est autosimilaire (cf. figure III.6).



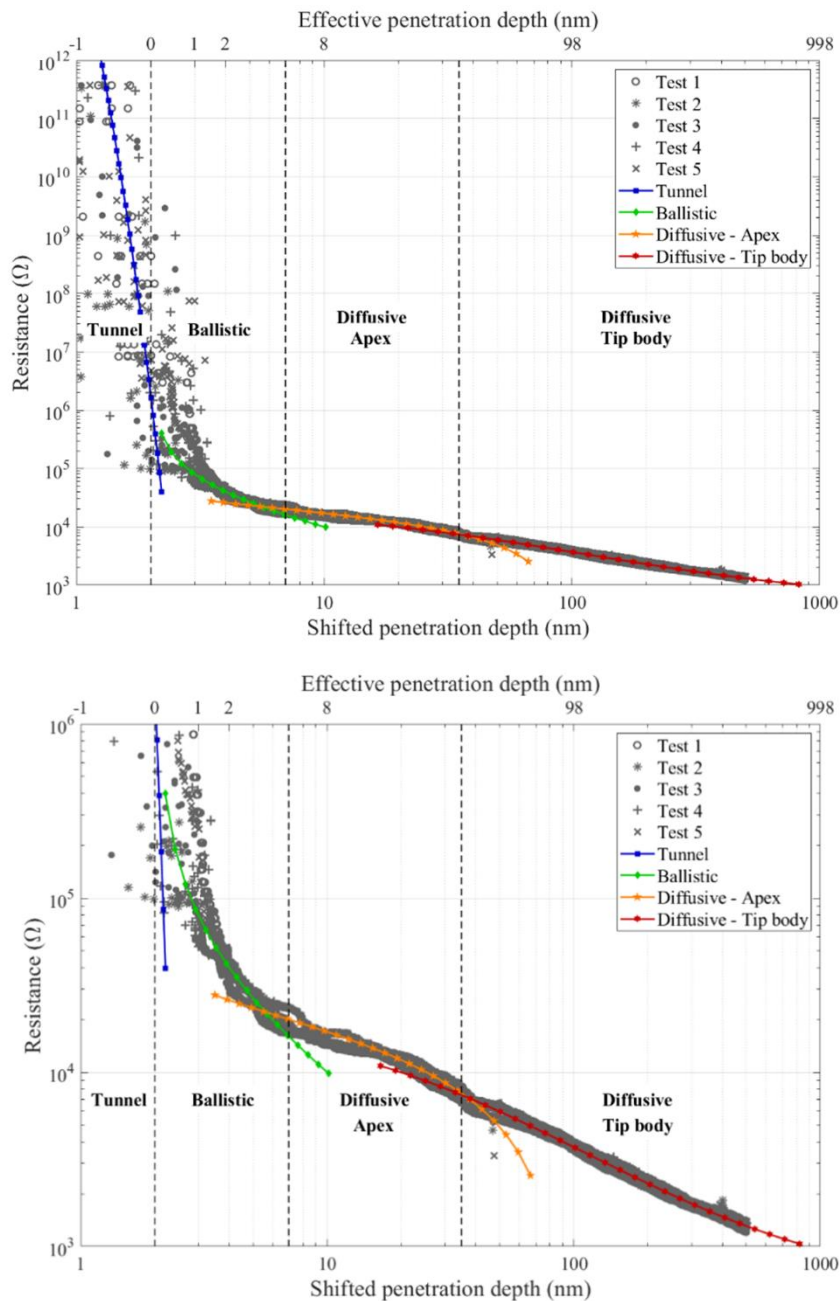


Figure III.7 – (a) Régimes de conduction dans l’or, identifiés par nanoindentation électrique. (b) Zoom pour mettre en évidence les régimes de conduction autres que l’effet tunnel [24].

### III.2.2.3. Suivi de l’aire de contact

Comme dit précédemment, le suivi de l’aire de contact est crucial afin de déterminer les propriétés mécaniques du matériau d’étude. La nanoindentation électrique permet de faire le suivi de cette aire de contact à partir de la mesure de la résistance électrique en temps réel lors de l’essai d’indentation. Ce suivi électrique a été développé afin de constituer une alternative aux modèles analytiques à l’instar de ceux d’Oliver-Pharr, de Loubet, ... L’indentation d’un matériau noble, sans oxyde de surface, permet de mesurer la résistance du montage (pointe et résistance série du dispositif expérimental ...) [46]. Ceci est la base de la calibration électrique

du système. Dans la partie III.2.2.1, l'expression analytique de la résistance globale mesurée (cf. équation III.8) a été validée en accord avec les résultats expérimentaux [24], [46]. L'équation est rappelée ci-dessous dans le cas d'un métal sans couche isolante en surface:

$$R = A + \frac{B}{h_c + h_0} \quad \text{Équation III.8}$$

avec  $h_c$  la profondeur de contact,  $h_0$  le défaut de pointe,  $A$  et  $B$  deux constantes qui ne dépendent que du montage expérimental. Ces constantes sont indépendantes de l'échantillon étudié si la résistivité de l'échantillon est largement plus faible que celle de la pointe. Pour rappel, le coefficient  $A$  correspond à la résistance série du montage et le  $B$  correspond à la résistivité de la pointe et sa géométrie. Calibrer électriquement le montage revient alors à déterminer ces constantes expérimentalement. Pour faire le suivi de l'aire de contact grâce aux mesures électriques, la procédure développée par Comby et *al.* [46] est décrite en trois étapes dans ce qui suit.

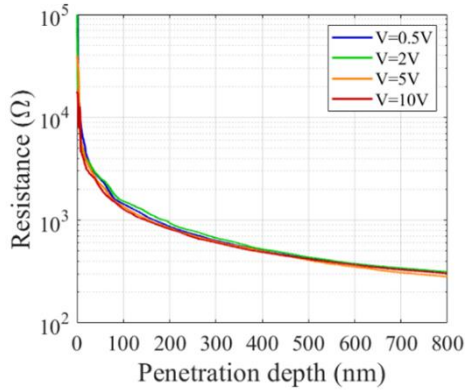
### 1. Calibration géométrique de la pointe.

Cette étape permet de déterminer la fonction d'aire  $A_c(h_c)$  qui relie la profondeur de contact à l'aire de contact. Elle permet également l'estimation des défauts de pointe  $h^*$  et  $h_0$ .

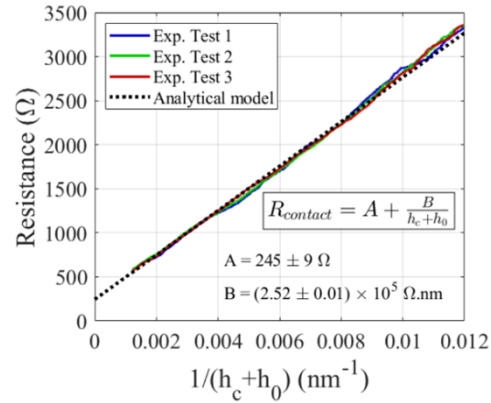
### 2. Calibration électrique du système.

Les constantes  $A$  et  $B$  sont mesurées. Cette étape permet d'associer à chaque résistance mesurée une profondeur de contact donnée indépendamment de l'échantillon. Deux points clés s'avèrent indispensables :

- Le premier est de mesurer la résistance sur un matériau de référence qui n'a aucune couche isolante en surface (or ou platine par exemple) en fonction de la profondeur d'indentation  $h$ . Une courbe représentative mesurée sur l'or avec une pointe Berkovich est présentée sur la figure III.8.a.
- Le second point consiste à retrouver la profondeur de contact  $h_c$  à partir de la profondeur de pénétration  $h$  en utilisant le bon modèle (Oliver-Pharr, Loubet, FEM, ...) et/ou par des mesures d'aire en *post mortem* (AFM, MEB, ...) selon le matériau indenté. Une fois la résistance du matériau de référence obtenue, le  $h$  associé à  $h_c$ , les paramètres  $A$  et  $B$  peuvent être trouvés par la régression linéaire de la courbe  $R(1/h_c + h_0)$  comme montré sur la figure III.8.b.



(a)



(b)

Figure III.8 – (a) Courbes brutes  $R - h$  obtenues sur l'or massif monocristallin avec une pointe Berkovich en BDD sous différentes tensions de polarisation. (b) Courbes de résistance électrique en fonction de l'inverse de la profondeur de contact idéale calculée avec le modèle d'Oliver-Pharr dans le domaine d'autosimilarité de la pointe. Régression linéaire afin de calculer les coefficients  $A$  et  $B$  de calibration électrique du système [24].

### 3. Application de la procédure à un métal quelconque sans couche isolante de surface.

La résistance mesurée permet de déterminer la profondeur de contact grâce à l'étape 2. Puis à l'aide de la fonction d'aire  $A_c(h_c)$  obtenue à l'étape 1, l'aire de contact  $A_c$  est déduite. Cette procédure est donc applicable à différents systèmes [8] à l'instar des films minces métalliques sur substrat, îlots, piliers à condition que la pointe soit beaucoup plus résistive que l'échantillon. La figure III.9 montre un exemple du suivi de l'aire de contact « électrique » sur un film d'or déposé sur un substrat de saphir [46]. Des mesures de l'aire de contact des empreintes résiduelles ont été effectuées afin de vérifier la robustesse de la méthode. L'aire de contact obtenue à partir de la méthode d'Oliver-Pharr (hypothèse de « sink-in ») est sous-estimée d'environ 50 % pour une profondeur d'indentation de 75 % par rapport à l'épaisseur du film.

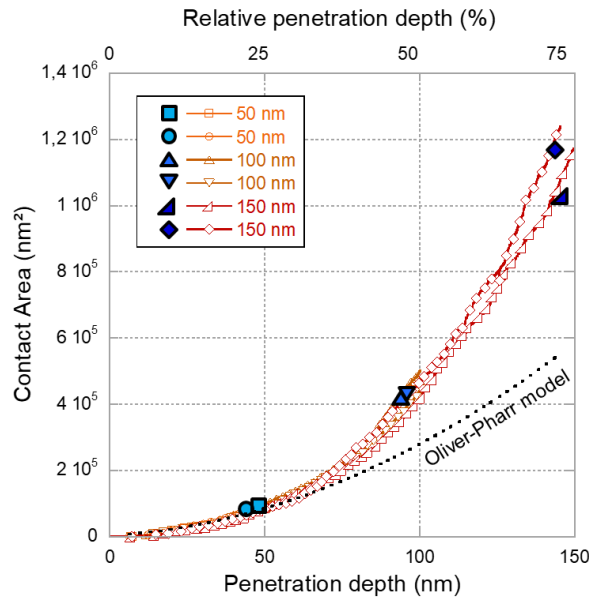


Figure III.9 – Suivi « électrique » de l’aire de contact en continu au cours de l’indentation d’un film d’or sur un substrat de saphir avec une pointe Berkovich [46].

### III.2.3. Méthodologie

La méthodologie suivie pour déterminer les propriétés mécaniques locales des phases constituant un alliage d’AgPdCu multiphasé se décomposera en trois temps, présentés dans les parties III.3. Détermination des propriétés mécaniques d’un alliage monphasé CuPd par nanoindentation instrumentée, III.4. Détermination des propriétés mécaniques d’un alliage multiphasé AgPdCu par nanoindentation électrique et III.5. Etude de l’effet d’une couche interfaciale isolante respectivement.

#### 1. Détermination des propriétés mécaniques d’un alliage CuPd monphasé par nanoindentation instrumentée « classique ».

Les propriétés mécaniques de la phase riche en cuivre seront d’abord déterminées sur l’échantillon de référence monphasé CuPd afin de pouvoir les confronter dans un deuxième temps aux propriétés de cette même phase obtenues sur l’échantillon multiphasé. Pour cela, des essais de nanoindentation instrumentée « classique » seront effectués sur l’échantillon monphasé CuPd avec deux géométries d’indenteur : une Berkovich et une cube-coin.

#### 2. Détermination des propriétés mécaniques locales des phases constituant un alliage AgPdCu multiphasé par nanoindentation électrique *in situ* MEB.

Les propriétés mécaniques locales des phases constituant l’alliage AgPdCu multiphasé seront déterminées. Pour cela, des essais de nanoindentation électrique *in situ* MEB seront

réalisés afin de viser les deux phases (riche Cu et riche Ag) et faire le suivi de l'aire de contact grâce à la mesure continue de la résistance électrique.

3. *Caractérisation de l'effet d'une couche interfaciale isolante sur les mesures électriques.*

Le suivi de l'aire de contact via les mesures électriques pouvant être réalisé seulement si le contact pointe/échantillon est ohmique, l'effet d'une couche interfaciale isolante sur les mesures électriques sera mis en évidence. Pour cela, deux échantillons seront caractérisés par différentes méthodes de nanoindentation électrique (cartographies, caractéristiques courant-tension, indents individuels) et une analyse physico-chimique de surface sera menée par XPS.

### III.3. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage monophasé CuPd par nanoindentation instrumentée

L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés mécaniques de la phase riche en cuivre sur l'échantillon de référence monophasé CuPd afin de pouvoir les confronter dans un deuxième temps aux propriétés de cette même phase obtenues sur l'échantillon multiphasé. Pour cela, des essais de nanoindentation instrumentée « classique » ont été effectués sur l'échantillon monophasé CuPd avec deux géométries d'indenteur : une Berkovich et une cube-coin. L'indenteur Berkovich permet d'avoir des propriétés mécaniques « fiables » en s'affranchissant des frottements pointe/échantillon, en générant des niveaux de déformation plus faibles que l'indenteur cube-coin, moins de cisaillement, etc. L'indenteur cube-coin permet quant à lui d'avoir une référence fidèle aux tests qui suivront sur l'échantillon multiphasé puisqu'il est nécessaire d'avoir recours à cette géométrie de pointe peu ouverte pour réaliser les visées *in situ* MEB.

Cette partie se divisera en deux sections : la calibration de la géométrie des pointes et les essais de nanoindentation sur l'alliage CuPd monophasé.

#### III.3.1. Calibration de la géométrie des pointes

La calibration de la géométrie des pointes est essentielle afin de déterminer les propriétés d'un matériau de manière quantitative. Cela passe par la détermination de la fonction d'aire des pointes puis par l'estimation de leurs défauts.

La fonction d'aire de l'indenteur Berkovich utilisé ici a été obtenue par la méthode classique d'Oliver-Pharr en indentant la silice fondue (cf. figure III.10). Le fit des courbes  $A_c - h_c$  expérimentales a été effectué sur 5 coefficients ainsi que sur la raideur machine qui conduit à une valeur de  $9 \cdot 10^5$  N/m. La figure III.10.a donne la fonction d'aire obtenue avec cet indenteur Berkovich.

Pour déterminer la fonction d'aire de l'indenteur cube-coin, la méthode d'Oliver-Pharr a également été utilisée dans un premier temps en indentant la silice fondue. Le problème avec ce type d'indenteurs est qu'ils induisent de la fissuration dans la silice fondue pour des profondeurs d'indentation de 400-500 nm, soit pour des profondeurs de contact relativement faibles de  $\sim 300$  nm. Or lorsque la silice fissure, la méthode d'estimation de la fonction d'aire d'Oliver-Pharr n'est plus valide. Ceci signifie que la qualité d'extrapolation des courbes expérimentales avec la fonction d'aire aux grandes profondeurs d'indentation est essentielle. Pour vérifier cela, une autre méthode d'estimation de la fonction d'aire a été suivie à partir de l'or massif monocristallin. Ce dernier a été indenté à dix profondeurs différentes comprises entre 100 nm et 1000 nm, et l'aire des empreintes résiduelles a été mesurée à partir d'observation MEB *post mortem*. Au vu de la morphologie des empreintes ne présentant pas de bourrelet même aux grandes profondeurs (cf. figure III.10.b), le modèle d'Oliver-Pharr a été appliqué pour transformer la profondeur d'indentation en profondeur de contact. Une relation  $A_c(\text{MEB post mortem}) - h_c(\text{OP})$  a ainsi été établie sur dix points expérimentaux puis fittée

avec une fonction d'aire. Il est à noter que la raideur machine a été fixée à  $9.10^5$  N/m comme estimé avec l'indenteur Berkovich et sera conservée dans tout ce qui suivra. La figure III.10.b confronte les fonctions d'aire de la pointe cube-coin obtenues sur la silice fondue et sur l'or massif monocristallin.

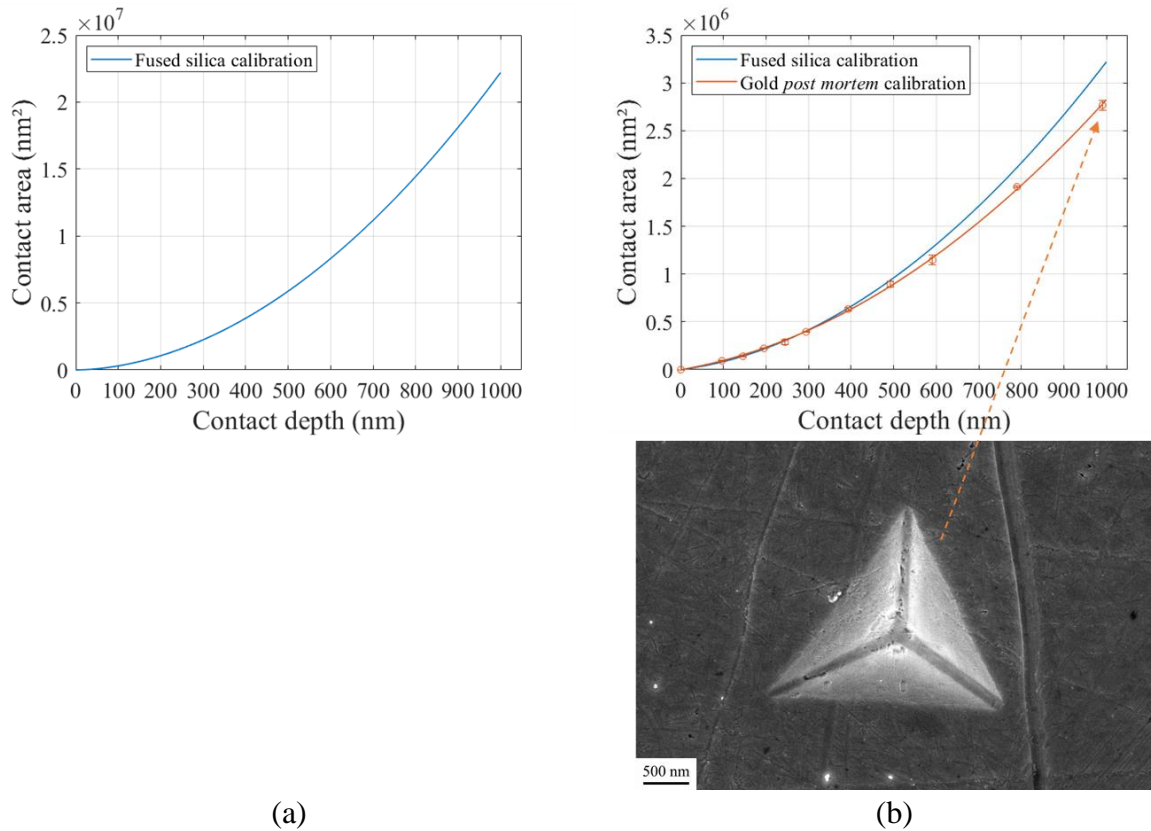


Figure III.10 – (a) Fonction d'aire obtenue par la méthode d'Oliver-Pharr sur la silice fondue pour la pointe Berkovich. (b) Confrontation des fonctions d'aire obtenues sur la silice fondue et sur l'or massif monocristallin pour la pointe cube-coin, avec une empreinte résiduelle obtenue sur l'or massif monocristallin à une profondeur de 1000 nm ne montrant aucun bourrelet.

Il est observé sur la figure III.10.b que les fonctions d'aire de la pointe cube-coin obtenues par les deux méthodes sont superposées jusqu'à une profondeur de contact d'environ 300 nm correspondant à la fissuration de la silice. Pour des profondeurs supérieures à 300 nm, la fonction d'aire obtenue sur la silice fondue surestime l'aire à cause de la mauvaise extrapolation. Dans tout ce qui suivra, la fonction d'aire obtenue à partir de la méthode présentée sur l'or massif monocristallin a été choisie.

Les fonctions d'aire étant déterminées, le premier défaut de pointe devant être estimé est la hauteur de la zone émoussée  $h^*$ . Ceci permet de connaître à partir de quelle hauteur la pointe est autosimilaire. Afin d'estimer  $h^*$ , la dérivée du rayon de contact par rapport à la hauteur de contact est tracée en fonction de la hauteur de contact à partir des fonctions d'aire déterminées précédemment. La profondeur à partir de laquelle la dérivée  $dr_c/dh_c$  devient constante correspond directement à la hauteur de la zone émoussée  $h^*$ . Les figures III.11.a et III.11.b donnent les défauts  $h^*$  pour les indenteurs Berkovich et cube-coin respectivement, soit 300 nm et 400 nm environ.

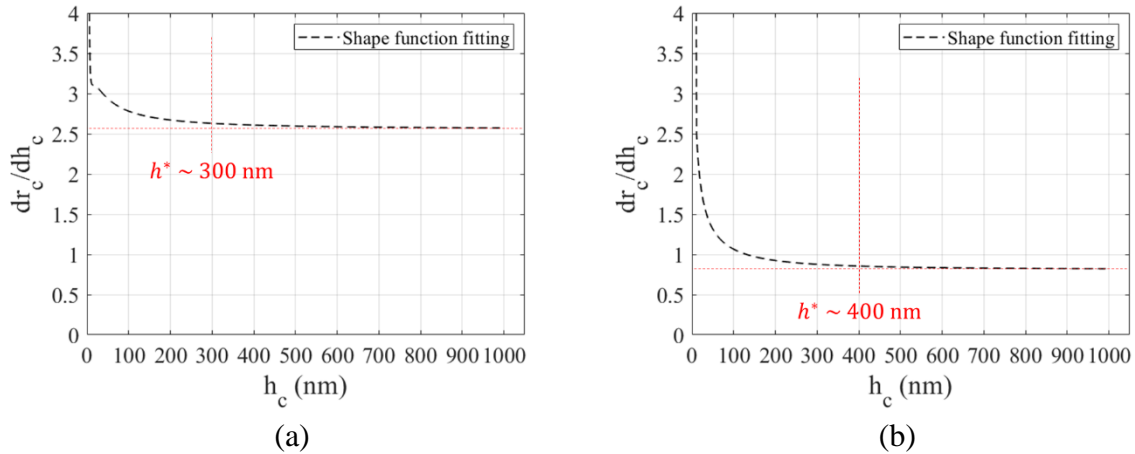


Figure III.11 – Estimation de la hauteur émoussée  $h^*$  des indenters (a) Berkovich et (b) cube-coin.

Enfin, il peut être estimé le défaut de pointe  $h_0$  correspondant à l'apex manquant des pointes. Pour cela, la hauteur de contact est tracée en fonction du rayon de contact à partir des fonctions d'aire déterminées précédemment. L'ordonnée à l'origine obtenue par l'extrapolation linéaire des parties autosimilaires ( $h_c > h^*$ ) correspond alors aux défauts  $h_0$ . Les figures III.12.a et III.12.b donnent les défauts  $h_0$  pour les indenters Berkovich et cube-coin respectivement, soit 29 nm et 143 nm.

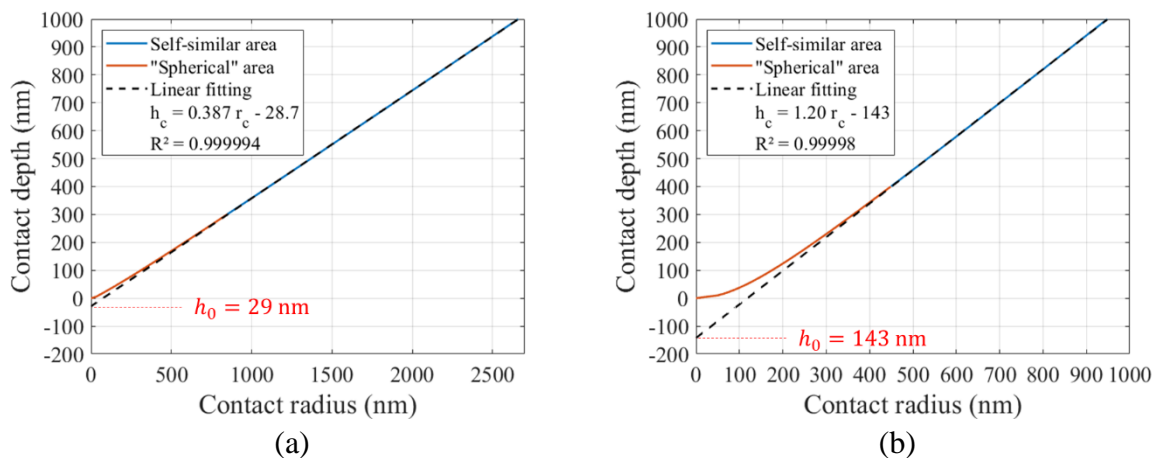


Figure III.12 – Estimation du défaut de pointe  $h_0$  des indenters (a) Berkovich et (b) cube-coin.

La géométrie des pointes Berkovich et cube-coin étant caractérisée, les essais de nanoindentation sur le matériau d'intérêt peuvent être effectués.



### III.3.2. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage CuPd monophasé

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur l'échantillon monophasé CuPd tous les 100 nm de profondeur jusqu'à une profondeur de 700 nm (trois indents par profondeur sont montrés). Cela permet de mesurer l'aire de contact réelle des indents résiduels à partir d'observations MEB *post mortem* en s'affranchissant de modèles (Oliver-Pharr, Loubet, numérique, ...) et ainsi obtenir des propriétés de manière quantitative.

La figure III.13 présente les courbes mécaniques brutes (courbes de charge obtenues avec les indenteurs Berkovich et cube-coin sur les figures III.13.a et III.13.b respectivement, et courbes de raideur obtenues avec les indenteurs Berkovich et cube-coin sur les figures III.13.c et III.13.d respectivement).

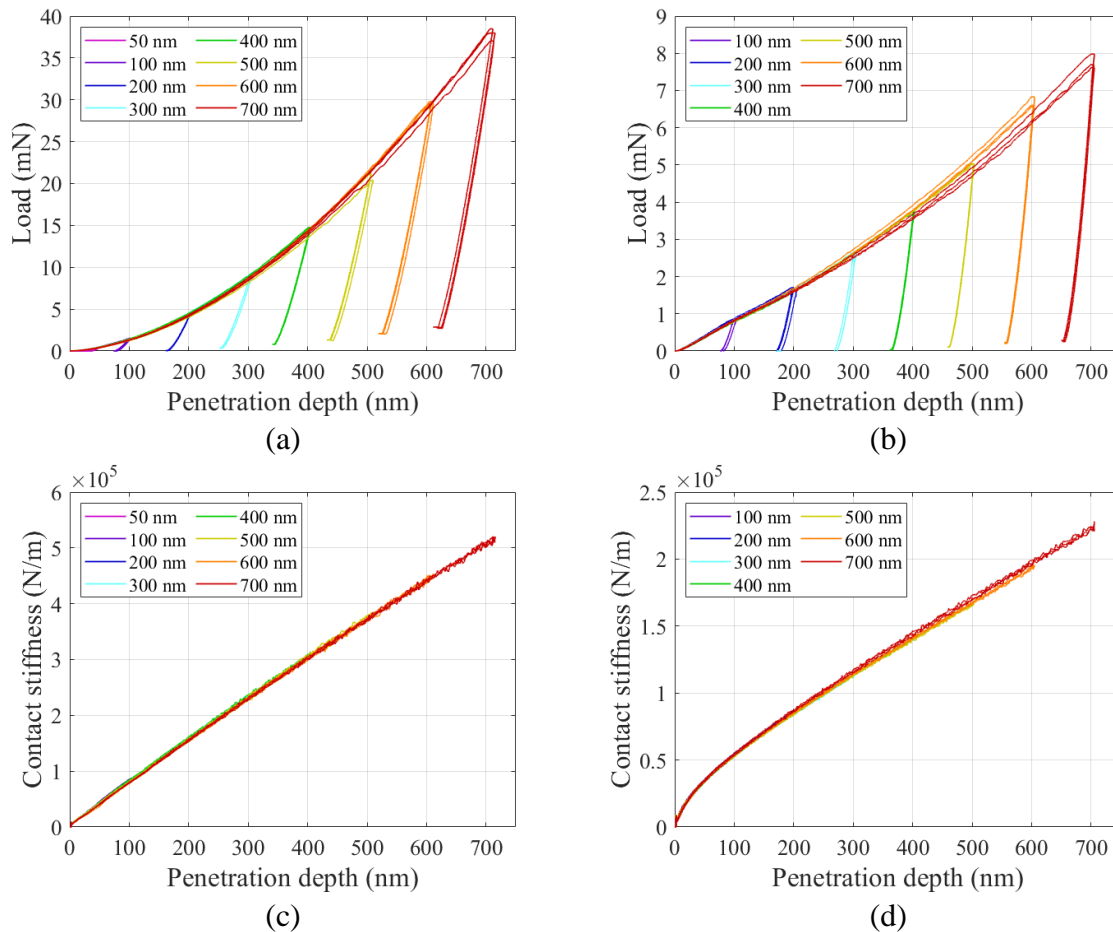


Figure III.13 – Courbes de charge obtenues avec les indenteurs (a) Berkovich et (b) cube-coin et courbes de raideurs obtenues avec les indenteurs (c) Berkovich et (d) cube-coin par l'indentation de l'alliage monophasé CuPd.

Il peut être observé sur la figure III.13 que les courbes sont toutes superposées, ce qui atteste de la bonne reproductibilité des tests. En termes de traitement, il est nécessaire de relever à chaque profondeur maximale d'indentation les valeurs de force et de raideur qui permettront

de déterminer les propriétés matériaux. Ces grandeurs ont été relevées pour les trois tests effectués à chaque profondeur, puis les moyennes et les écarts-types ont été calculés.

Concernant les empreintes résiduelles à chaque profondeur, elles ont été observées par MEB et leur aire a été mesurée par le tracé d'un contour effectué sur le logiciel ImageJ. Les figures III.14.a et III.14.b montrent des images représentatives des empreintes résiduelles à une profondeur de 500 nm avec les indenteurs Berkovich (grandissement  $\times 10$  k) et cube-coin (grandissement  $\times 30$  k) respectivement. La pointe de géométrie cube-coin présente un émoussement de son sommet et des méplats sur les arêtes. Ces défauts sont retrouvés dans les empreintes résiduelles.

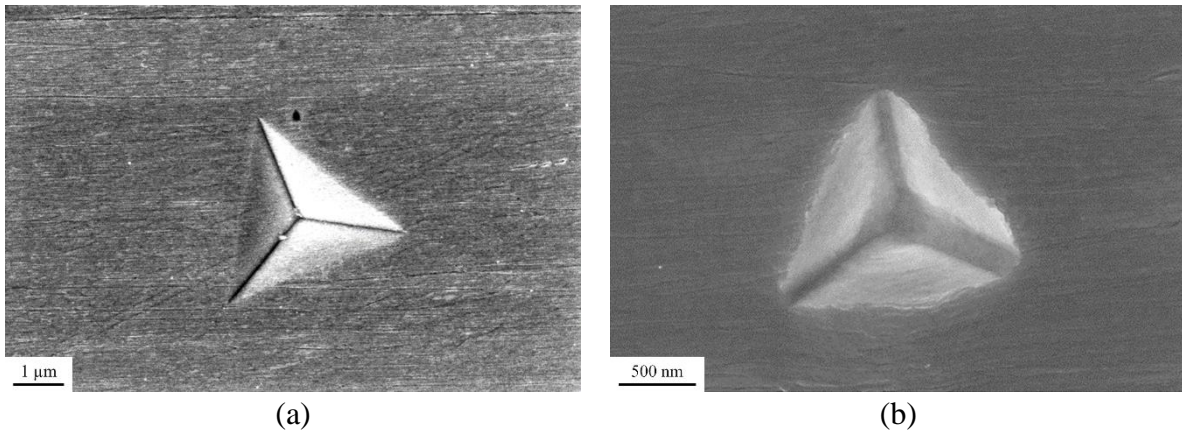


Figure III.14 – Empreintes résiduelles des indents effectués à une profondeur de 500 nm avec des indenteurs (a) Berkovich et (b) cube-coin.

L'évolution de l'aire de contact au cours de la pénétration des pointes Berkovich et cube-coin peut alors être tracée (cf. figure III.15.a et figure III.15.b respectivement) et comparée aux modèles analytiques d'Oliver-Pharr et de Loubet. Il est à noter qu'à chaque profondeur, les aires des indents associées aux trois tests effectués ont été mesurées, puis les moyennes et les écarts-types ont été calculés.

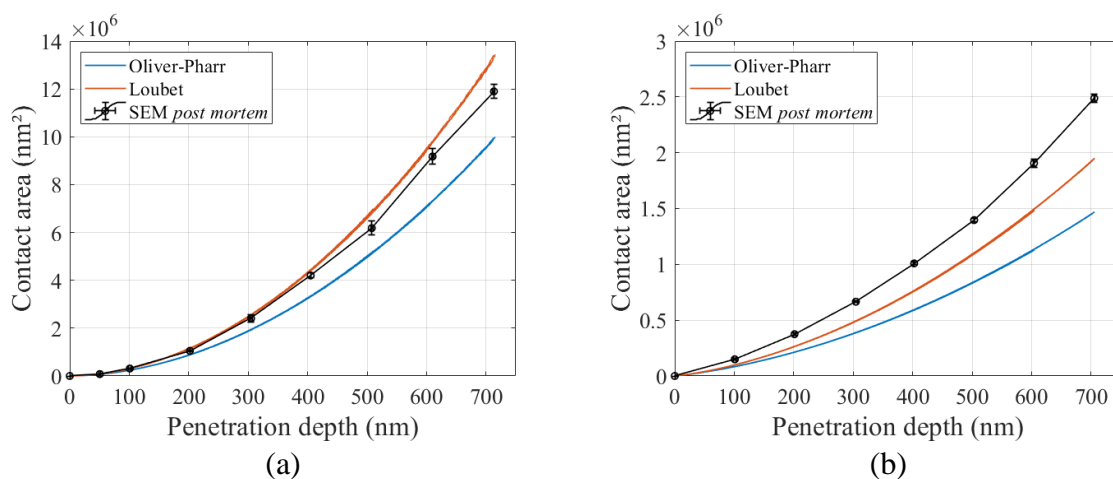


Figure III.15 – Suivi de l'aire de contact au cours de l'enfoncement des indenteurs (a) Berkovich et (b) cube-coin.

Il est observé sur la figure III.15 que quelle que soit la géométrie de l'indenteur, les modèles analytiques d'Oliver-Pharr et de Loubet ne permettent pas de décrire l'évolution de la rhéologie de l'alliage CuPd sur toute la plage de profondeur sondée. Ceci souligne la nécessité d'utiliser un autre modèle pour effectuer le suivi continu de l'aire de contact.

Finalement, le module élastique de l'échantillon monophasé CuPd a été calculé à partir de la relation de Sneddon appliquée aux mesures *post mortem* avec un coefficient de Poisson fixé à 0,37 [93] (cf. figure III.16.a), et sa dureté a été calculée à partir du rapport  $F/A_c$  appliqué aux mesures *post mortem* (cf. figure III.16.b). Ces dernières figures permettent également de confronter les valeurs de modules et de duretés obtenues avec les deux géométries d'indenteur.

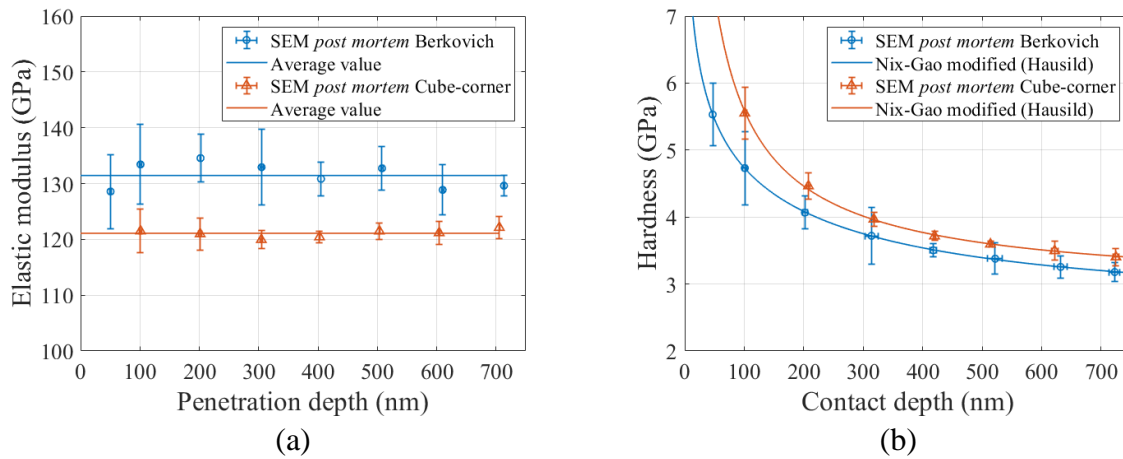


Figure III.16 – Mesures (a) du module élastique et (b) de la dureté de l'alliage CuPd monophasé avec des indenteurs Berkovich et cube-coin.

Concernant les modules élastiques (cf. figure III.16.a), ils ne dépendent pas de la profondeur d'indentation des deux pointes et valent en moyenne 131 GPa avec la Berkovich et 121 GPa avec la cube-coin. Le module obtenu avec la pointe Berkovich est donc 8 % plus élevé que celui obtenu avec la pointe cube-coin, ce qui donne une indication sur l'erreur de mesure expérimentale.

Concernant les duretés, elles sont environ deux fois plus élevées aux petites profondeurs d'indentation ( $\sim 6$  GPa à quelques dizaines de nanomètres) qu'aux grandes profondeurs ( $\sim 3$  GPa à plus de 700 nm), et ce quelle que soit la géométrie de l'indenteur. Ceci est manifeste d'un gradient de dureté présent en surface de l'échantillon, pouvant provenir d'un écrouissage de surface dû au polissage mécanique. Afin de déterminer la dureté « réelle »  $H_0$  du matériau en s'affranchissant des effets de taille, les points expérimentaux  $H - h_c$  ont été fittés avec une loi type Nix-Gao modifiée par Hausild [94] pour décrire le domaine des petites profondeurs ( $h_c < 500-1000$  nm). L'équation III.9 présente cette loi liant la dureté  $H$  à la profondeur de contact  $h_c$  avec  $H_0$ ,  $h_0^*$ ,  $h_1^*$  et  $n$  des paramètres de fit.

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h_0^*}{h_c} \left( 1 - \exp\left(-\frac{h_c^n}{h_1^*}\right) \right)} \quad \text{Équation III.9}$$

Les duretés extrapolées  $H_0$  obtenues avec les pointes Berkovich et cube-coin valent respectivement 2,6 GPa et 2,9 GPa, soit un écart relatif d'environ 10 % qui donne encore une fois une indication sur l'erreur de mesure expérimentale.

Les pointes Berkovich et cube-coin n'ayant pas les mêmes angles d'ouverture, elles permettent de sonder des plages d'aire de contact différentes pour un même intervalle de profondeur. Une autre représentation graphique de la dureté obtenue avec les deux géométries de pointe peut alors être tracée, en fonction de l'aire de contact (cf. figure III.17).

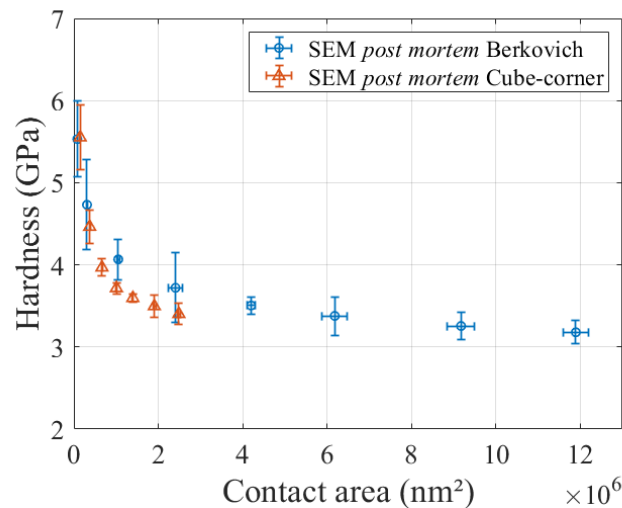


Figure III.17 – Dureté de l'alliage CuPd monphasé en fonction de l'aire de contact avec des indenteurs Berkovich et cube-coin.

Il est observé sur la figure III.17 qu'à aire de contact donnée, les duretés mesurées avec les deux indenteurs sont similaires. Ceci est un nouvel argument en faveur de l'extraction quantitative des propriétés mécaniques de cet alliage.

#### Conclusion partielle :

- Les propriétés mécaniques de l'échantillon monphasé CuPd ont été déterminées de manière quantitative. Ceci a été rendu possible par des essais d'indentation à différentes profondeurs et à la mesure de l'aire de contact par l'observation des empreintes résiduelles par MEB, permettant ainsi de s'affranchir de tous modèles.
- L'utilisation de la pointe cube-coin pour les campagnes *in situ* MEB a été validée par rapport à l'utilisation d'une pointe Berkovich. Il faut cependant considérer que les erreurs expérimentales sur les valeurs de module élastique et de dureté sont de l'ordre de 10 %.

## III.4. Détermination des propriétés mécaniques d'un alliage multiphasé AgPdCu par nanoindentation électrique

Il a été vu précédemment que les modèles analytiques classiques tels que ceux d'Oliver-Pharr ou de Loubet ne permettaient pas de décrire la rhéologie de l'alliage étudié. De plus, cette partie consiste à étudier le comportement mécanique d'un alliage d'AgPdCu multiphasé dont la taille des phases est comparable à celle des indents. Les modèles analytiques cités précédemment étant valables pour des matériaux homogènes, ils ne sont plus applicables pour les matériaux composites. Cela justifie l'intérêt de la nanoindentation électrique afin d'effectuer le suivi d'aire de contact en continu, ainsi que les visées *in situ* MEB pour indenter individuellement les phases sans avoir à faire un nombre d'essais statistiques considérable (cf. annexe A.1. Etude statistique).

Cette partie se divisera en deux sections : la calibration électrique de la pointe, et les essais de nanoindentation électrique sur l'alliage AgPdCu multiphasé.

### III.4.1. Calibration électrique de la pointe

La pointe utilisée dans cette partie est l'indenteur cube-coin dont la procédure de calibration géométrique a été développée dans la partie précédente (cf. partie III.3.1). Concernant la calibration électrique, elle s'effectue sur l'or massif monocristallin comme expliqué dans la partie III.2.2.3. Cependant, la validité de notre méthode de détermination de la fonction d'aire de la pointe ainsi que de l'utilisation du modèle d'Oliver-Pharr sur l'or doit d'abord être vérifiée. Pour cela, il faut s'assurer que les essais de nanoindentation conduisent à des propriétés de l'or cohérentes, soit un module élastique d'environ 80 GPa et une dureté d'environ 500 MPa [8]. Ceci fera l'objet de la prochaine sous-section.

#### III.4.1.1. Vérification de la mécanique sur l'or massif monocristallin

D'abord, les courbes mécaniques brutes de charge et de raideur sur l'or massif monocristallin sont données sur les figures III.18.a et III.18.b respectivement. La superposition des courbes associées aux neuf tests effectués atteste de la bonne reproductibilité de ces derniers.

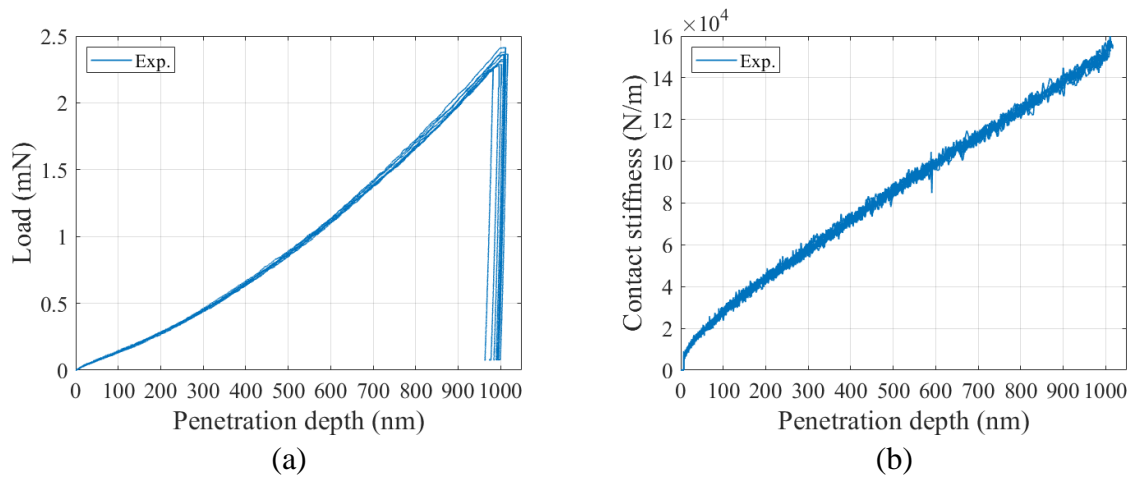


Figure III.18 – Courbes (a) de charge (b) de raideur obtenues avec l'indenteur cube-coin sur l'or massif monocristallin.

Ensuite l'évolution de l'aire de contact sur l'or obtenue par la méthode d'Oliver-Pharr ( $h \rightarrow h_c$ ) et la fonction d'aire de la pointe cube-coin ( $h_c \rightarrow A_c$ ) est montrée sur la figure III.19. Cette dernière est validée par les mesures à partir des observations MEB *post mortem*.

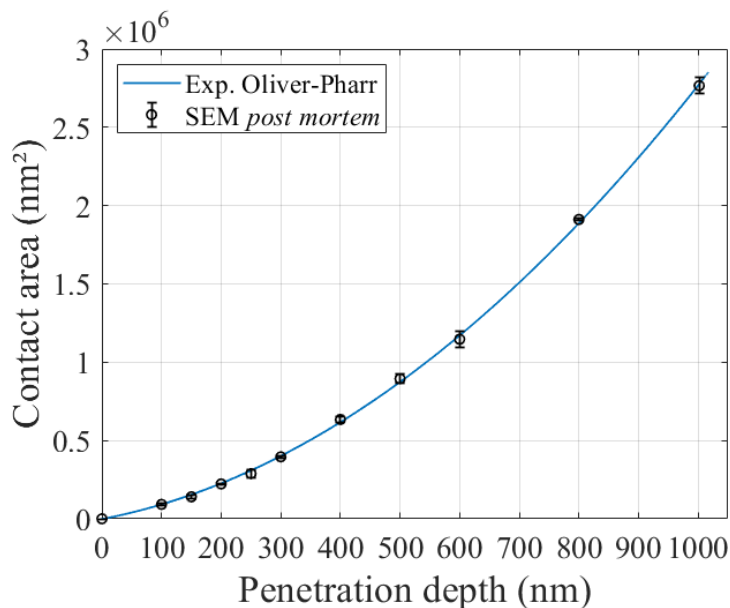


Figure III.19 – Evolution de l'aire de contact sur l'or massif monocristallin en fonction de la profondeur d'indentation.

Enfin, le module élastique de l'or a été calculé à partir de la relation de Sneddon (cf. figure III.20.a), et sa dureté a été calculé à partir du rapport  $F/A_c$  (cf. figure III.20.b). Il est observé sur ces figures que le module élastique est constant dès les petites profondeurs d'indentation avec une valeur comprise entre 75 et 80 GPa, ce qui correspond au module attendu pour l'or [8]. La dureté est quant à elle plus élevée aux petites profondeurs qu'aux grandes (2 GPa à 50 nm contre 1 GPa à 500 nm). Ceci peut être dû à un écrouissage de surface de l'or ayant eu lieu lors de son polissage mécanique et/ou à un effet de taille. Cependant, la valeur de dureté

pour des profondeurs tendant vers l'infini est d'environ 500 MPa ce qui est encore une fois la dureté attendue pour l'or recuit [8].

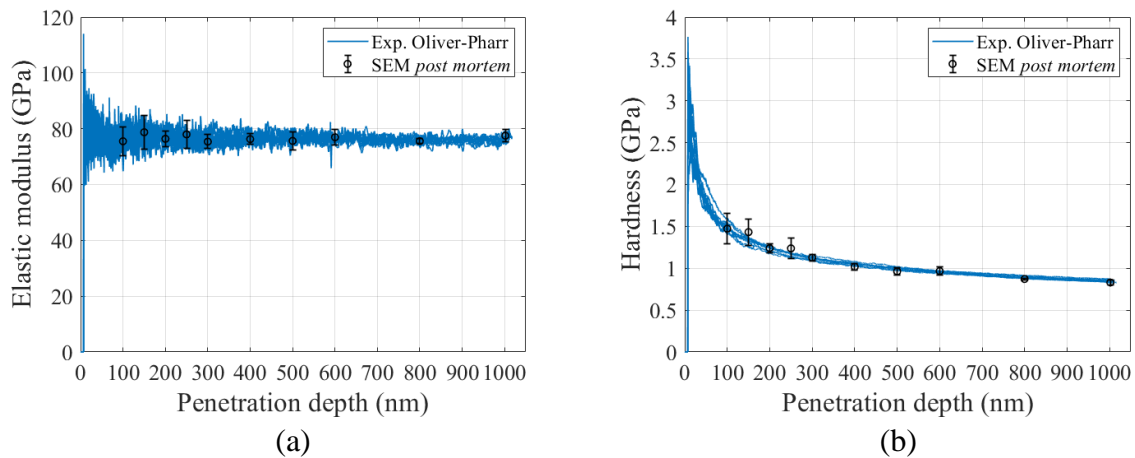


Figure III.20 – Evolution (a) du module élastique et (b) de la dureté de l'or massif monocristallin au cours de l'indentation.

Finalement, les valeurs des propriétés matériaux obtenues pour l'or massif valident l'utilisation du modèle d'Oliver-Pharr sur ce dernier, ainsi que la méthodologie de détermination de la fonction d'aire de l'indenteur cube-coin. La calibration électrique de la pointe peut alors être réalisée.

#### III.4.1.2. Calibration électrique

Pour chacun des neuf tests précédents venant d'être montrés sur l'or massif monocristallin, la résistance électrique de contact a été mesurée en continu au cours de la pénétration de la pointe (cf. figure III.21). Comme pour les courbes mécaniques, la superposition des courbes électriques atteste de la bonne reproductibilité des essais. La résistance étant indépendante de la tension, le contact électrique est bien ohmique. La procédure de calibration électrique sera dans la suite appliquée aux tests effectués à une tension de 2 V.

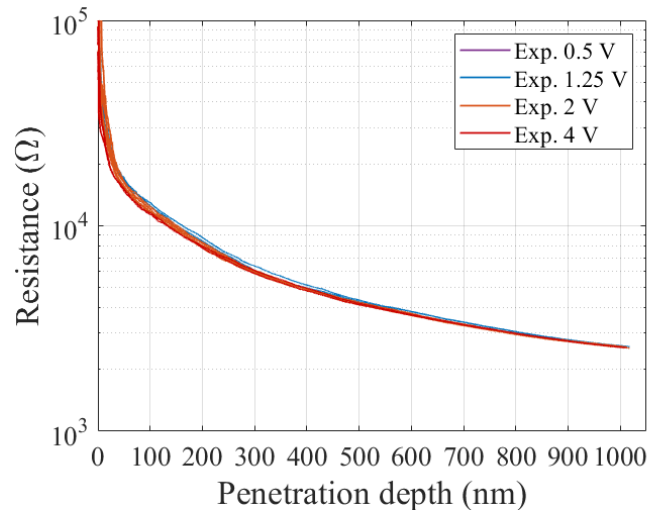


Figure III.21 – Evolution de la résistance électrique de contact sur l’or massif monocristallin en fonction de la profondeur d’indentation à différentes tensions de polarisation.

A partir de ces courbes brutes électriques  $R - h$ , la calibration électrique peut être menée comme décrite dans la partie III.2.2.3. Il est tracé pour chaque test la résistance électrique en fonction de l’inverse de la profondeur de contact idéale, soit  $R = f(1/h_c + h_0)$  (cf. figure III.22.a). La profondeur de contact a été calculée par le modèle d’Oliver-Pharr puisque sa validité sur l’or a été montrée précédemment, et le défaut de pointe a été estimé au préalable à partir de la fonction d’aire (cf. figure III.10.b). Si le contact est ohmique, alors la résistance doit varier linéairement avec l’inverse de la profondeur de contact idéale dans la zone autosimilaire de la pointe (pour  $h_c > h^*$ ). Cela est en accord avec les mesures présentées sur la figure III.22.b. Une régression linéaire des points expérimentaux donne alors les coefficients  $A$  et  $B$  de calibration électrique. Il est trouvé ici  $A = 438 \Omega$  et  $B = 2,39 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{nm}$ .



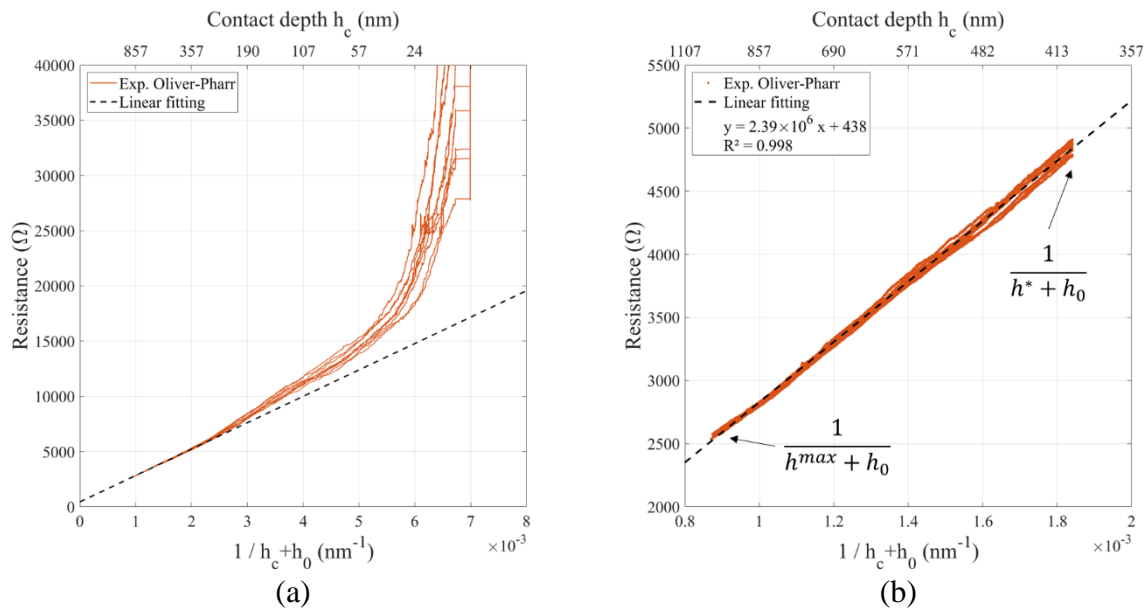


Figure III.22 – (a) Résistance électrique en fonction de l’inverse de la profondeur de contact idéale. (b) Zoom sur l’intervalle autosimilaire et régression linéaire pour obtenir les coefficients  $A$  et  $B$  « électriques ».

La pointe cube-coin étant calibrée à la fois géométriquement et électriquement, les essais sur l’alliage AgPdCu multiphasé d’intérêt peuvent être réalisés.

### III.4.2. Nanoindentation électrique *in situ* MEB sur l’alliage multiphasé

Pour rappel, l’alliage AgPdCu étudié dans cette partie est multiphasé. Il est constitué :

- d’une phase riche en argent (domaine « Ag rich » en bleu sur la figure III.23) ;
- d’une phase riche en cuivre (domaine « Cu rich » en orange sur la figure III.23) ;
- d’un mélange des deux phases précédentes et d’une solution solide riche en cuivre (domaine « Mixture » en violet sur la figure III.23). Ce mélange ne sera pas étudié ici.

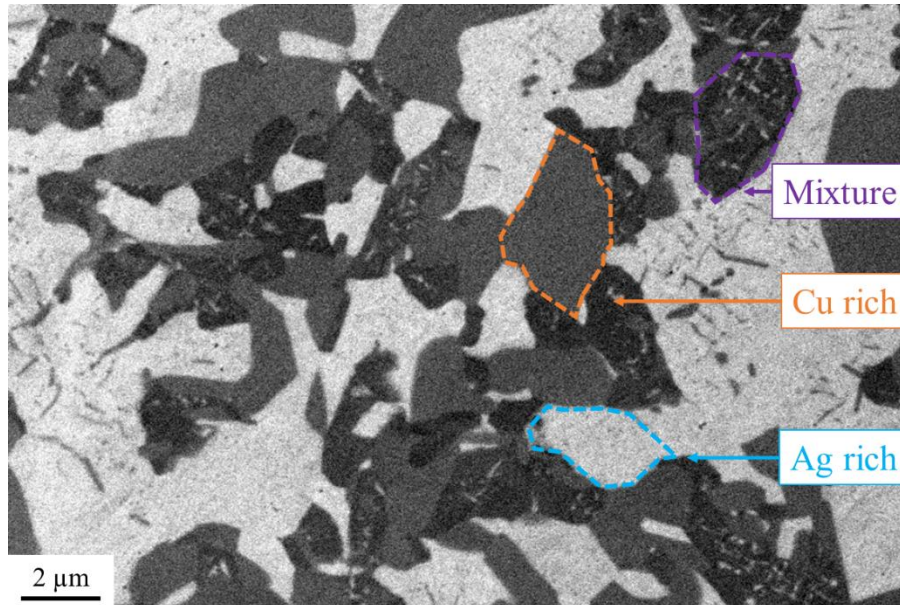


Figure III.23 – Image globale MEB de l’alliage AgPdCu multiphasé.

Les phases riche Ag et riche Cu sont visées sous MEB en positionnant la pointe au centre des domaines (cf. figure III.24). Une dizaine d’indents est effectué dans chacune des phases et pour différentes profondeurs d’indentation. Les profondeurs de pénétration présentées dans ce manuscrit sont 300 nm, 500 nm et 1000 nm. Ces profondeurs appartiennent au domaine autosimilaire de la pointe. Afin de déterminer les propriétés mécaniques de chaque phase en s’affranchissant au maximum des effets composites, les courbes montrées dans ce manuscrit ont été sélectionnées parmi tous les tests effectués selon deux critères :

- Les courbes brutes mécanique ( $F - h$  et  $S - h$ ) constituent une première source fiable de sélection de tests mécaniques traduisant la réponse des phases individuelles et non d’une réponse composite des phases qui correspondent aux courbes mécaniques avec des réponses très différentes.
- Les observations MEB après indentation (lors des expériences *in situ* ou après la campagne en *post mortem*) constituent une seconde source fiable pour éliminer les indents dont la réponse serait sensible à plusieurs phases. Cela correspond aux indents dont la taille est petite comparée à celle de la phase visée.

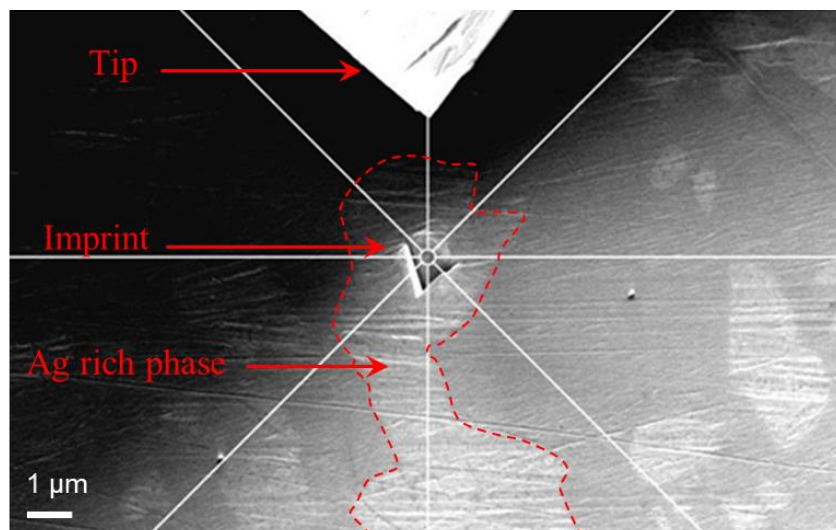


Figure III.24 – Image MEB de la pointe après un indent sur la phase riche Ag lors d’un essai *in situ* MEB.

Les figures III.25.a et III.25.b présentent respectivement les courbes brutes  $F - h$  et  $S - h$  des tests représentatifs des deux phases, celle riche Cu en nuances de rouge et celle riche Ag en nuances de bleu pour les différentes profondeurs. Il est à noter que pour chacune des phases, les courbes sont très reproductibles. Concernant les tendances relatives, pour atteindre une profondeur de 500 nm, une charge de 5 mN doit être appliquée pour la phase riche Cu contre 2 mN pour la phase riche Ag. De plus, la raideur de contact de la phase riche Cu est également plus élevée que celle de la phase riche Ag à profondeur fixée. Qualitativement, il peut être conclu de ces mesures brutes que la phase riche en cuivre est plus rigide et/ou plus dure que la phase riche en argent.

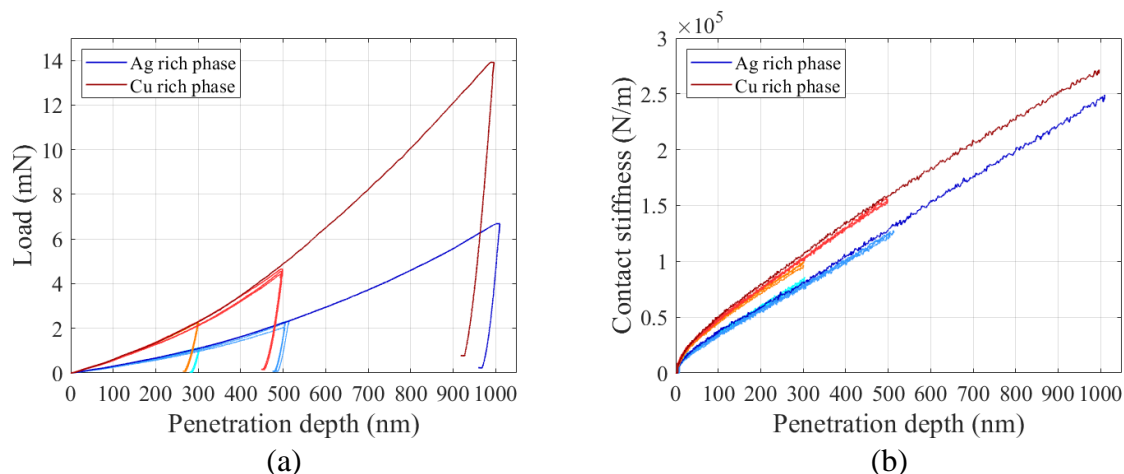


Figure III.25 – Courbes (a) de charge (b) de raideur obtenues avec l’indenteur cube-coin sur l’alliage AgPdCu multiphasé pour 3 tests représentatifs à 300 et 500 nm et 1 test à 1000 nm pour chacune des phases.

La mesure de la résistance électrique de contact en continu en fonction de la profondeur d’indentation sur l’alliage AgPdCu est montrée sur la figure III.26. Deux familles de courbes électriques brutes se distinguent en fonction des phases étudiées. Ces courbes sont

reproductibles pour toutes les profondeurs d'indentation pour chacune des phases. Il est observé qu'à profondeur de pénétration fixée, la résistance mesurée sur la phase riche Cu est toujours plus faible que celle sur la phase riche Ag.

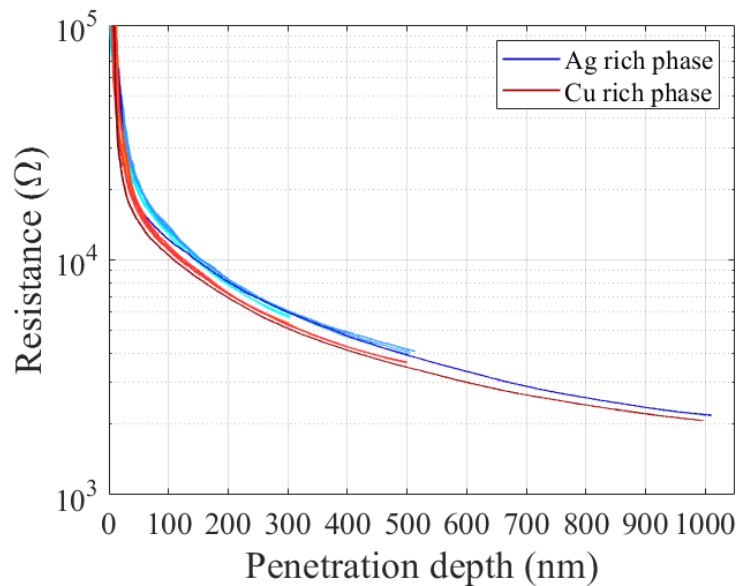


Figure III.26 – Evolution de la résistance électrique de contact sur l'alliage AgPdCu multiphasé en fonction de la profondeur d'indentation à 2 V pour 3 tests représentatifs à 300 et 500 nm et 1 test à 1000 nm pour chacune des phases.

Les tendances observées à partir des résistances électriques vont dans le sens d'une aire de contact plus grande pour la phase riche Cu que pour celle riche Ag à profondeur donnée. Cela est contre intuitif car d'après les courbes mécaniques brutes, la phase riche Cu est plus dure que la phase riche Ag, ce qui induirait une aire de contact plus faible pour la phase riche Cu que pour la phase riche Ag. Une deuxième hypothèse pouvant expliquer la résistance plus élevée de la phase riche Ag par rapport à la riche Cu est que la riche Ag posséderait une couche isolante en surface. Ceci a conduit à réaliser des caractéristiques courant-tension à différentes profondeurs d'indentation afin de vérifier le comportement électrique des deux phases et également valider le domaine d'application du modèle électrique décrit dans la partie III.2.2.1.

Les caractéristiques  $I - V$  permettent d'obtenir le comportement électrique du contact (ohmique ou autre...) pour chacune des phases visées. Pour chaque test de nanoindentation, la pointe pénètre dans le matériau à 50, 100, 200, 300 et 500 nm. A chaque profondeur, un balayage en tension de 0,25 à 2 V avec un pas uniforme de 0,25 V est appliqué. Les résistances mesurées sont toutes normalisées par rapport à la résistance minimale obtenue à 500 nm avec une tension appliquée de 2 V.

Les courbes de la résistance normalisée en fonction de la tension appliquée sont présentées sur les figures III.27.a et III.27.b pour les phases riche Ag et riche Cu respectivement. Ces données sont obtenues en moyennant 8 tests pour les deux phases à chaque profondeur et pour chaque tension.

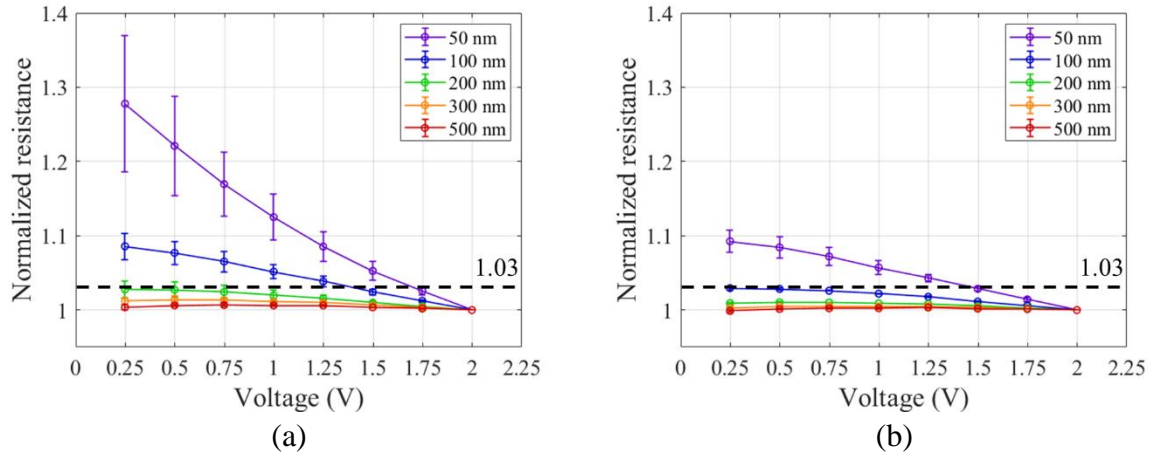


Figure III.27 – Résistance normalisée en fonction de la tension appliquée à différentes profondeurs sur la phase (a) riche Ag et (b) riche Cu.

Il est observé au-delà de 200 nm que la résistance normalisée est inférieure à 3 % pour les deux phases, ce qui prouve l'ohmicité du contact à partir de cette profondeur. Concernant la phase riche Cu, la résistance normalisée est inférieure à 3 % à partir de 100 nm ce qui n'est valable qu'à partir de 200 nm pour la phase riche Ag. Cette non-linéarité est expliquée par l'état de surface de l'échantillon induit par la préparation de surface (cf. annexe A.5), pouvant être différent entre les deux phases. D'un point de vue électrique, le modèle analytique basé sur la mesure de la résistance de contact peut être appliqué à partir d'une profondeur de 200 nm afin de réaliser le suivi de l'aire de contact.

Les aires de contact sont mesurées en *post mortem* sur les images MEB, ce qui permettra par la suite de vérifier la validité des aires obtenues électriquement. Un exemple de mesure d'aire sur des tests effectués à 500 nm est montré sur la figure III.28. Le contour considéré a été tracé via le logiciel ImageJ. Pour la phase riche Ag, des contours droits sont obtenus (cf. figure III.28.a) tandis que pour la phase riche Cu, les contours de l'indent sont arrondis (cf. figure III.28.b).

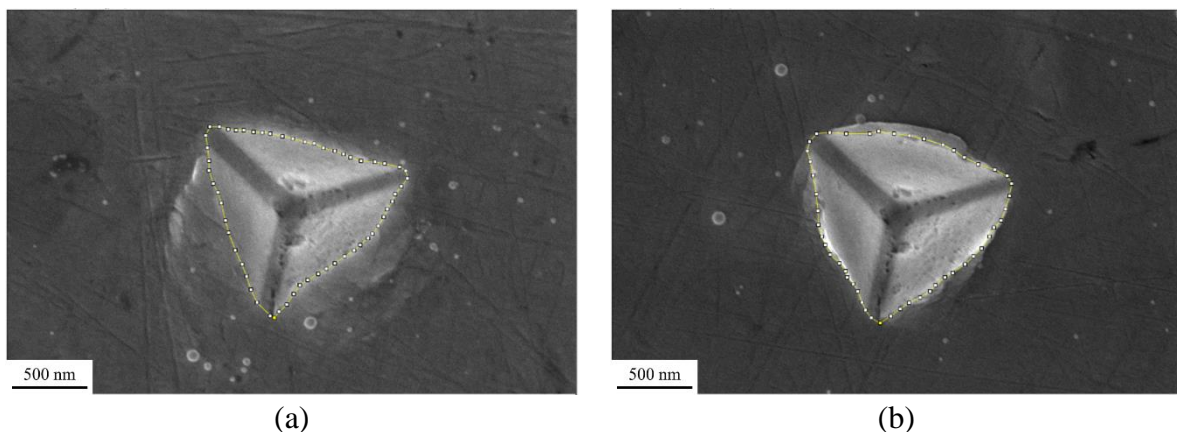


Figure III.28 – Mesures des aires de contact à partir d'observation MEB des empreintes résiduelles pour les phases (a) riche Ag et (b) riche Cu, ici à une profondeur d'indentation de 500 nm.

Pour chaque essai, les profondeurs de contact ont été extraites en continu à partir des mesures de résistance (cf. équation III.8). Ensuite, les aires de contact correspondantes ont été calculées à partir de la fonction d'aire de la pointe. Pour chaque test, les mesures *post mortem* MEB ont été réalisées pour la validation. Ces résultats ainsi que leur comparaison avec les modèles d'Oliver-Pharr et de Loubet sont présentés sur les figures III.29.a et III.29.b respectivement.

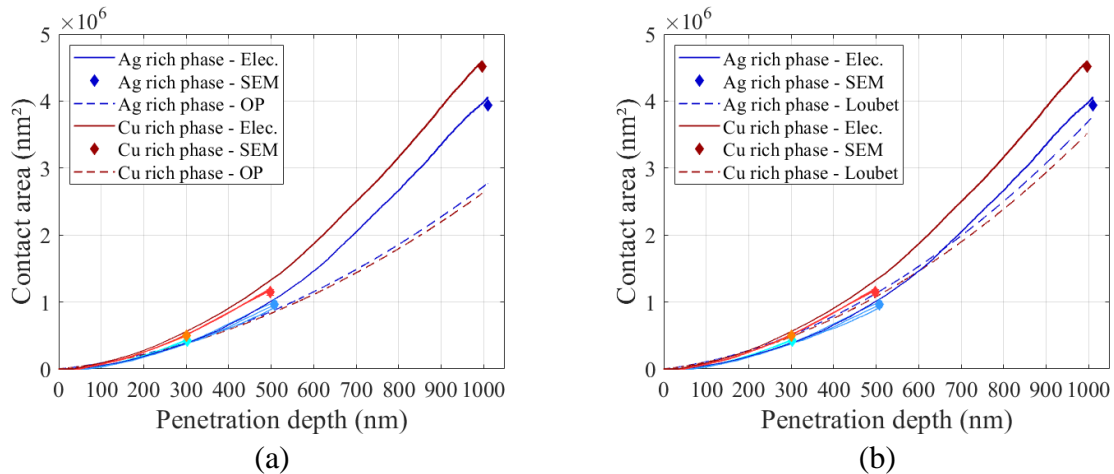


Figure III.29 – Suivi électrique des aires de contact sur les deux phases comparé aux aires de contact mesurées en *post mortem* et aux modèles (a) d'Oliver-Pharr et (b) de Loubet.

La figure III.29 montre un très bon accord entre les aires de contact obtenues par le modèle électrique et celles obtenues en *post mortem* à différentes profondeurs d'indentation pour les deux phases. Cependant, il est observé que les aires obtenues avec le modèle d'Oliver-Pharr sont sous-estimées au vu de l'hypothèse majeure de « sink-in ». Quant au modèle de Loubet prenant en compte le cas de « pile-up », il ne permet pas non plus de décrire l'évolution de la rhéologie de ces phases dans la plage de profondeurs sondées. En outre, les deux modèles d'Oliver-Pharr et de Loubet inversent les tendances entre les phases. Seul le modèle électrique permet finalement de faire le suivi de l'aire de contact réelle sur les deux phases, ayant des rhéologies complexes. Les résultats obtenus par la NIE sont quantitatifs et permettent ainsi de déterminer les propriétés mécaniques de phases micrométriques.

Une fois l'aire de contact quantifiée par la méthode du suivi de la résistance électrique puis validée par des mesures *post mortem* MEB, elle peut être utilisée afin de déterminer les propriétés mécaniques des différentes phases du matériau. Les figures III.30 et III.31 présentent respectivement le module élastique et la dureté des phases de l'alliage AgPdCu en fonction de la profondeur d'indentation.

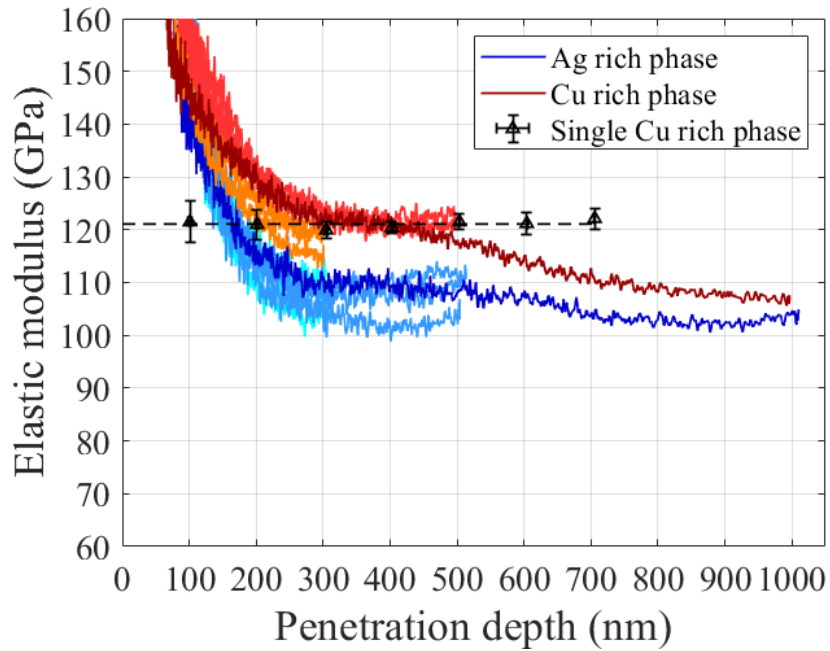


Figure III.30 – Evolution du module élastique déterminé grâce au suivi électrique de l’aire de contact sur l’alliage AgPdCu multiphasé en fonction de la profondeur d’indentation. Vérification des valeurs de module pour la phase riche en cuivre par rapport à celles obtenues sur l’échantillon monophasé de cette même phase.

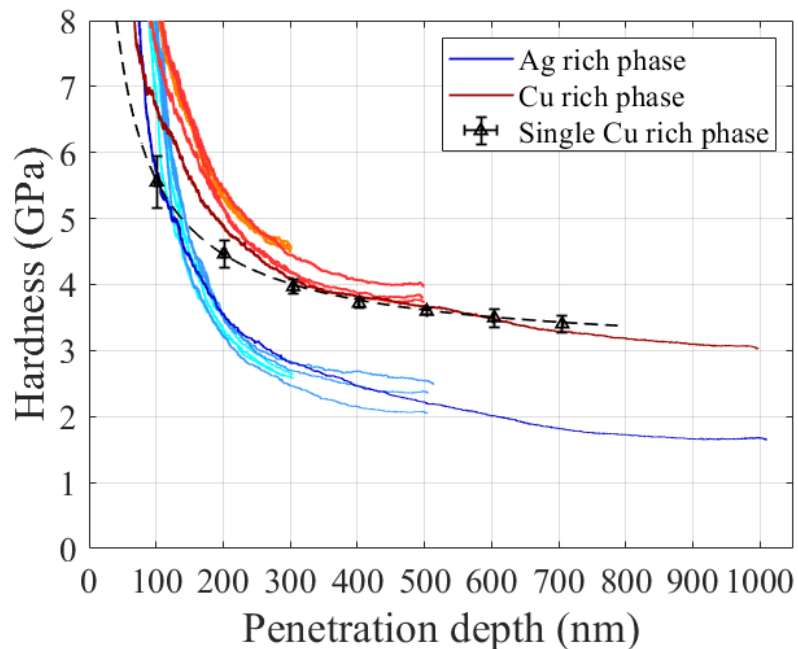


Figure III.31 – Evolution de la dureté déterminée grâce au suivi électrique de l’aire de contact sur l’alliage AgPdCu multiphasé en fonction de la profondeur d’indentation. Vérification des valeurs de dureté pour la phase riche en cuivre par rapport à celles obtenues sur l’échantillon monophasé de cette même phase.

La figure III.30 montre que le module élastique pour la phase riche Cu vaut  $121 \pm 2$  GPa à 500 nm de profondeur. Cette valeur est la même que celle déterminée sur l'échantillon monophasé massif CuPd (phase riche Cu) par nanoindentation « classique ». Le module de la phase riche Ag vaut quant à lui  $108 \pm 3$  GPa à 500 nm de profondeur.

Concernant les duretés des deux phases, elles sont évaluées sur la figure III.31 à  $3,80 \pm 0,13$  GPa pour la phase riche Cu et  $2,30 \pm 0,21$  GPa pour la phase riche Ag à 500 nm de profondeur. Concernant la phase riche Cu, la même valeur de dureté a été retrouvée par l'étude de l'échantillon monophasé.

Le module élastique et la dureté ont été déterminés de manière quantitative entre 300 nm et 500 nm de profondeur. En deçà 300 nm de profondeur, la non-autosimilarité de la pointe cube-coin due à son émoussement ne permet pas de suivre l'aire de contact par le modèle analytique électrique présenté, justifiant ainsi les écarts retrouvés.

Les valeurs de ces propriétés physiques diminuent après 500 nm de profondeur, ce qui peut être expliqué par un effet de taille des phases sondées. En effet, au-delà cette profondeur, une réponse composite des phases du matériau est retrouvée [95].

#### Conclusion partielle :

- Le domaine d'application du modèle électrique a été estimé d'une part en vérifiant l'ohmicité du contact et d'autre part l'autosimilarité de la pointe. Des caractéristiques  $I - V$  effectuées à différentes profondeurs sur les deux phases de l'alliage AgPdCu ont permis de vérifier que le contact était ohmique à partir d'une profondeur d'indentation de 200 nm. Or, les résultats finaux ont montré que le suivi d'aire de contact par le modèle électrique semblait valide à partir de 300 nm. Ceci signifie que c'est la zone émoussée de la pointe, non prise en compte dans le modèle analytique liant  $R - h_c$ , qui est limitante ici. Il peut cependant être noté que d'autres relations analytiques liant  $R - h_c$  dans un domaine non-autosimilaire peuvent être établies (par exemple en supposant la zone émoussée sphérique). En intégrant ces dernières, la véritable limitation physique des mesures électriques est alors l'ohmicité du contact (vérifiée par les  $I - V$ ).
- Le suivi de l'aire de contact en continu à partir d'une profondeur d'indentation de 300 nm a été réalisé avec le modèle électrique et vérifié par des mesures de l'aire des empreintes résiduelles des indents observés *post mortem* par MEB. La rhéologie des deux phases étudiées étant complexe, les modèles analytiques d'Oliver-Pharr et de Loubet ne permettent pas de décrire l'évolution de l'aire de contact au cours de l'enfoncement de la pointe sur ce matériau.
- Le module élastique et la dureté des phases riches en argent et en cuivre de l'alliage AgPdCu ont été calculés à partir de l'aire de contact électrique. A une profondeur d'indentation de 500 nm, le module élastique et la dureté de la phase riche Ag valent respectivement  $108 \pm 3$  GPa et  $2,30 \pm 0,21$  GPa, alors qu'ils valent  $121 \pm 2$  GPa et  $3,80 \pm 0,13$  GPa pour la phase riche Cu.



## III.5. Etude de l'effet d'une couche interfaciale isolante

Il a été vu précédemment que le suivi de l'aire de contact pouvait être réalisé en continu par le suivi de la résistance électrique à condition que le contact pointe/échantillon soit ohmique. Cette partie a pour but de montrer l'effet d'une couche interfaciale isolante sur les mesures électriques.

### III.5.1. Cartographies des propriétés mécaniques et électrique

L'échantillon étudié dans cette section est le « brut de coulée ». Ce dernier comporte deux domaines de microstructure complexe : une microstructure eutectique riche en argent et une microstructure lamellaire riche en cuivre. La figure III.32 montre une image MEB de cet échantillon.

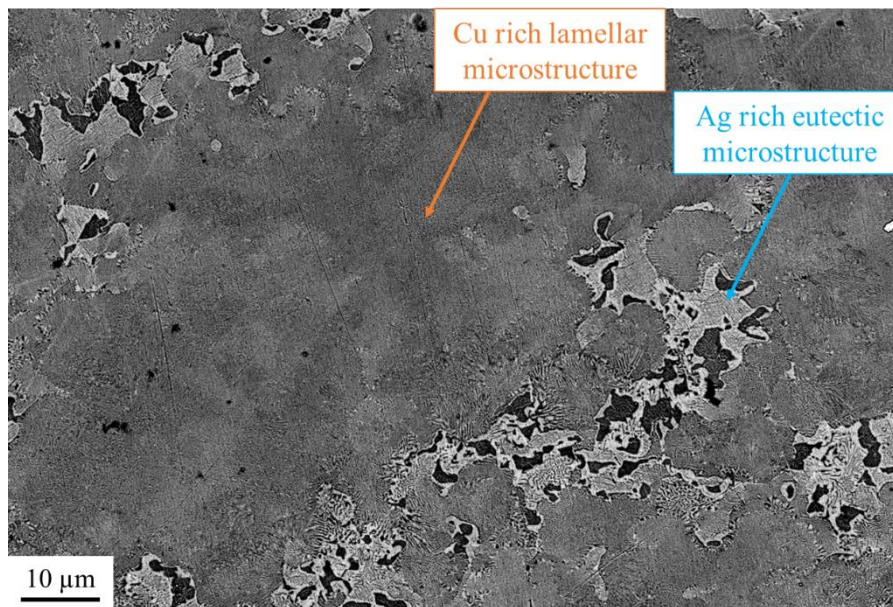


Figure III.32 – Image MEB de l'échantillon « brut de coulée » mettant en évidence la microstructure eutectique riche en argent et la microstructure lamellaire riche en cuivre.

Les microstructures de cet échantillon étant complexes et comportant des domaines très petits devant la taille d'un indent, une cartographie de  $50 \times 50$  indents couvrant une zone de  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$  a été réalisée par la méthode « Nanoblitz 3D » avec une pointe Berkovich. Pour rappel, il s'agit d'une méthode d'indentation à haute vitesse qui permet d'effectuer un indent par seconde jusqu'à la force maximale fixée par l'utilisateur (ici 3 mN). Il est à noter que seules les grandeurs mécaniques et électriques mesurées à cette charge maximale sont enregistrées, et non leur évolution au cours de l'enfoncement de la pointe. La figure III.33 donne une image MEB de la matrice d'indents (cf. figure III.33.a) et les cartographies de résistance électrique (cf. figure III.33.b), de module élastique (cf. figure III.33.c) et de dureté (cf. figure III.33.d). Le module élastique et la dureté sont calculés par la méthode d'Oliver-Pharr.

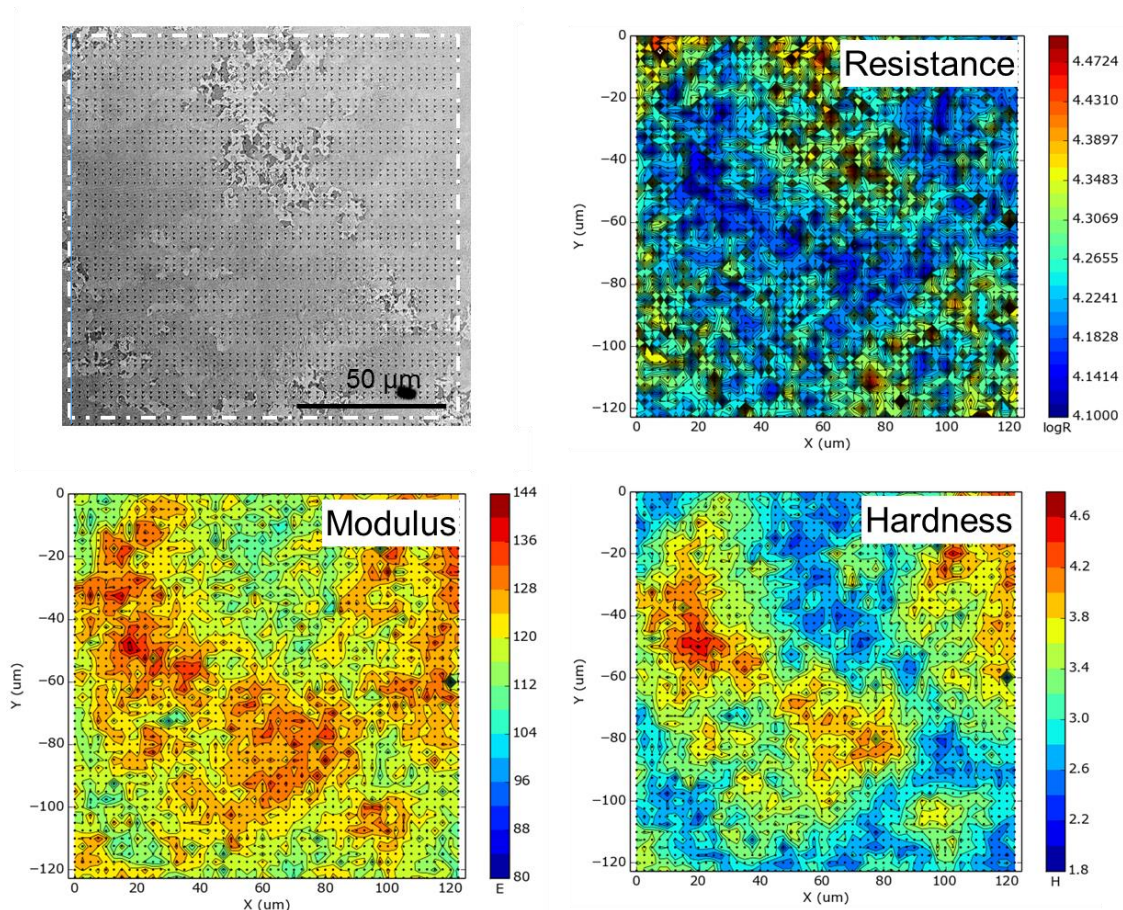


Figure III.33 – Cartographies de  $50 \times 50$  indents effectuées à une charge de 3 mN. (a) Image MEB de la matrice d’indents et cartographies (b) de résistance électrique ( $\Omega$ ), (c) de module élastique (GPa) et (d) de dureté (GPa).

Concernant les cartographies des propriétés mécaniques, il est observé que les domaines de microstructure lamellaire riche Cu sont plus rigides et plus durs que les domaines de microstructure eutectique riche Ag. Cela va dans le sens des résultats obtenus dans la partie précédente sur l’échantillon AgPdCu multiphasé dont les domaines étaient micrométriques. Pour la cartographie de résistance électrique, la microstructure riche Cu a une résistance moins élevée que la microstructure riche Ag. Pour rappel, plus l’aire de contact est grande plus la résistance mesurée est faible. L’aire des indents résiduels est à estimer car ici les résultats doivent être comparés à force donnée et non à profondeur donnée comme dans la partie précédente.

La figure III.34 présente une image MEB des indents tombés dans la microstructure eutectique riche en argent et dans la microstructure lamellaire riche en cuivre.

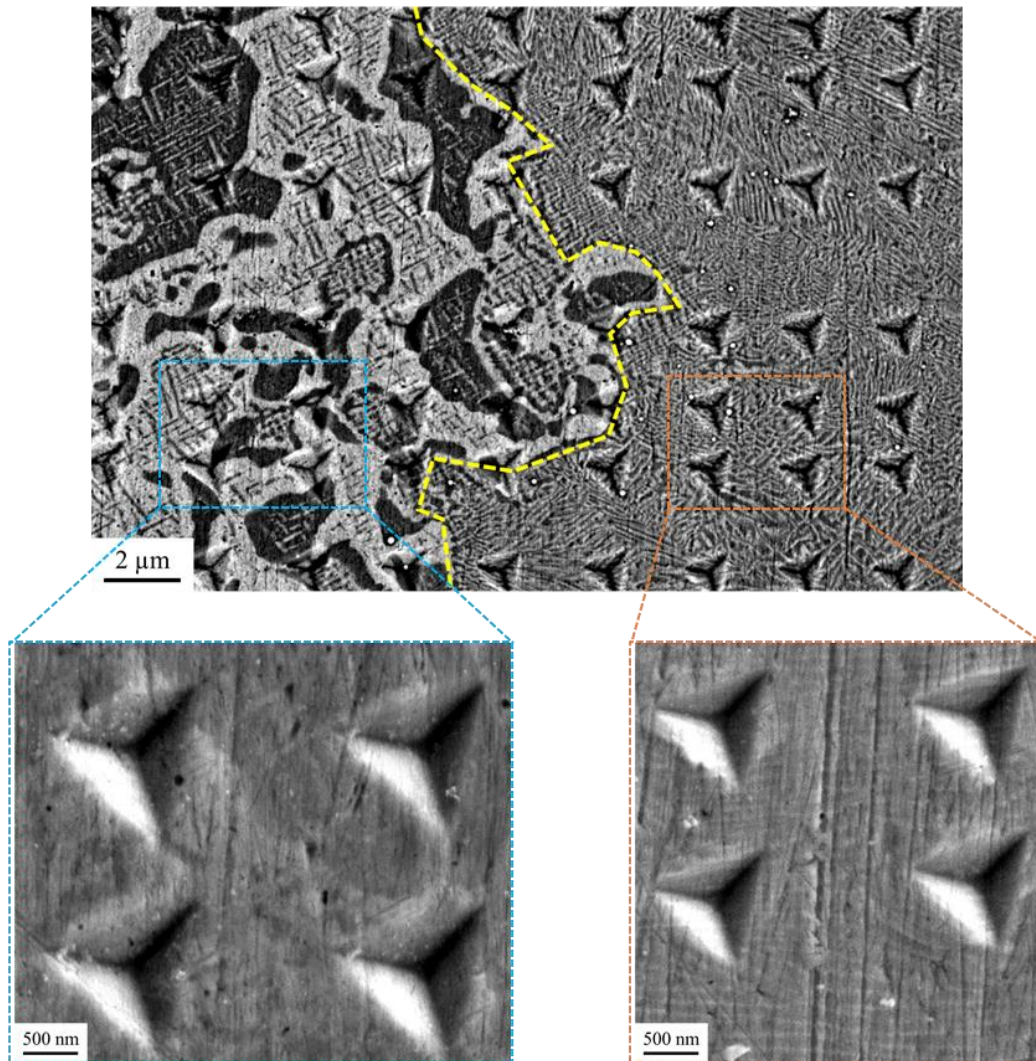


Figure III.34 – Image de la microstructure eutectique riche en argent (gauche) et lamellaire riche en cuivre (droite). A une charge fixée de 3 mN, les indents tombés dans la microstructure eutectique (bleu) ont une aire environ deux fois plus grande que ceux tombés dans la microstructure lamellaire (orange).

Il est observé sur la figure III.34 que les indents dans la microstructure eutectique riche Ag ont une aire environ deux fois plus grande que ceux de la microstructure lamellaire riche Cu. Les tendances sont opposées à celles observées sur l'échantillon d'AgPdCu multiphasé de la partie III.4.2. Ceci est dû à la comparaison des résultats s'effectuant ici à force fixée. La phase riche Ag étant plus souple et plus molle que la phase riche Cu, la pointe doit pénétrer d'une profondeur presque deux fois plus importante dans la phase riche Ag que dans la phase riche Cu pour être à iso-force.

L'aire des indents de la phase riche Ag étant beaucoup plus grande que celle des indents de la phase riche Cu, la résistance électrique de la phase riche Ag devrait être plus faible que celle de la phase riche Cu. Or, l'inverse est observé sur la cartographie de la figure III.33.b. Le contraste vu sur cette cartographie n'est donc pas lié à une différence de rhéologie entre les phases.

Afin de mieux comprendre à quoi est dû ce contraste, des indents individuels effectués par la méthode de nanoindentation électrique « classique » ont été réalisés sur l'échantillon étudié dans la partie III.4.2, mais préparé comme celui étudié dans cette partie. L'avantage est que l'échantillon étudié dans la partie III.4.2 a une microstructure plus simple avec des domaines monophasés assez grand pour contenir un indent après une visée sous MEB. Ceci fera l'objet de la section suivante.

### III.5.2. Caractérisation des phases par nanoindentation électrique *in situ* MEB

Cette partie a pour objectif de comprendre le lien s'établissant entre les réponses électriques et mécaniques vues précédemment, ces dernières ne provenant pas d'un contraste de rhéologie entre les phases. Pour cela, des essais de nanoindentation électrique ont été menés sur l'échantillon d'AgPdCu multiphasé vu dans la partie III.4.2, mais avec la même préparation de surface (cf. annexe A.4) que l'échantillon étudié dans la partie III.5.1 précédente.

Les phases riche Ag et riche Cu ont été une nouvelle fois visées sous MEB. Une dizaine d'indents ont été effectués dans chacune des phases à une profondeur d'indentation maximale de 500 nm. Les courbes montrées dans cette partie ont également été sélectionnées suivant les deux critères cités dans la partie III.4.2 afin de s'affranchir au maximum des effets composites.

Les figures III.35.a et III.35.b présentent respectivement les courbes de charge et de raideur obtenues avec un indenteur cube-coin sur chacune des phases de l'alliage AgPdCu multiphasé.

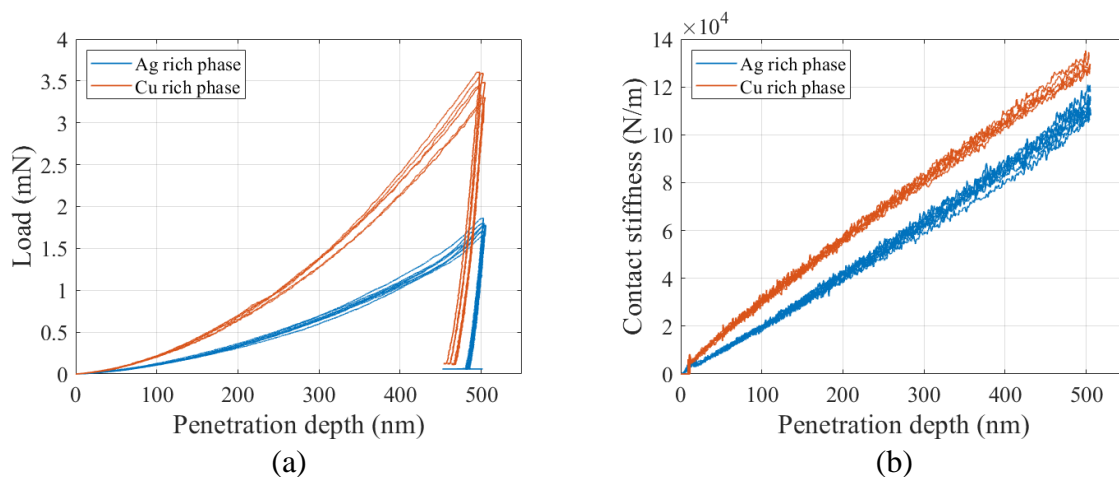


Figure III.35 – Courbes (a) de charge (b) de raideur obtenues avec l'indenteur cube-coin sur chacune des phases de l'alliage AgPdCu multiphasé.

De manière relative, ces courbes mécaniques brutes sont similaires à celles présentées dans la partie III.4.2 (cf. figure III.25). Cependant, il est noté que les niveaux de charge et de raideur à profondeur fixée sont ici globalement plus faibles de 10 à 20 % par rapport à ceux donnés sur la figure III.25. Cela s'explique par l'aire de contact qui serait plus faible pour cette campagne car la pointe cube-coin utilisée était neuve alors que pour la campagne présentée

dans la partie III.4.2, l'indenteur cube-coin utilisé était usé. Afin de confirmer ceci, l'évolution de l'aire de contact  $A_c$  au cours de l'enfoncement de la pointe a été estimée. Les modules élastiques des deux phases étant maintenant connus et montrés constant jusqu'à une profondeur de 500 nm d'indentation, la relation de Sneddon peut être appliquée :

$$A_c = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{E^*} \right)^2 \quad \text{Équation III.10}$$

où  $S$  est la raideur mesurée sur la figure III.35.b et  $E^*$  est le module réduit intégrant le module de la phase considérée, préalablement déterminé dans la partie III.4.2. Nanoindentation électrique *in situ* MEB sur l'alliage multiphasé. L'avantage de cette méthode est de s'affranchir des modèles d'Oliver-Pharr et de Loubet, ainsi que du modèle électrique pour estimer l'aire de contact. La figure III.36 présente l'évolution de l'aire de contact obtenue par cette méthode sur chacune des phases de l'alliage AgPdCu multiphasé. Il est à noter que des mesures de l'aire des empreintes résiduelles ont été effectuées par des observations MEB en *post mortem*.

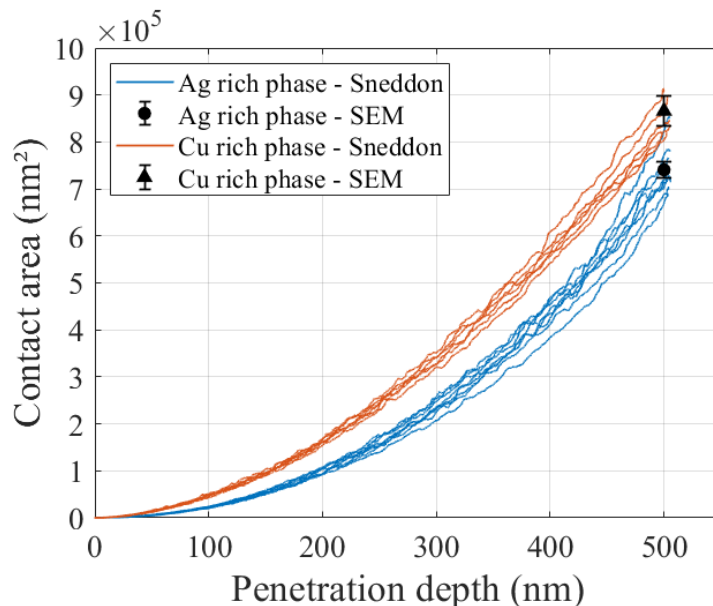


Figure III.36 – Evolution de l'aire de contact obtenue avec l'indenteur cube-coin sur chacune des phases de l'alliage AgPdCu multiphasé.

D'abord, les aires de contact obtenues par la relation de Sneddon en supposant le module élastique de chacune des phases constant sont en parfait accord avec les mesures d'aire *post mortem* MEB, ce qui valide notre méthodologie. Ensuite, comme attendu à même profondeur, les aires de contact des deux phases sont globalement plus faibles de 20 % environ que celles estimées lors de la campagne présentée dans la partie III.4.2. L'usure ou non de la pointe est donc bien responsable de ces écarts.

La mesure de la résistance électrique de contact sur chacune des phases de l'alliage AgPdCu multiphasé en fonction de la profondeur d'indentation est montrée sur la figure III.37.a.

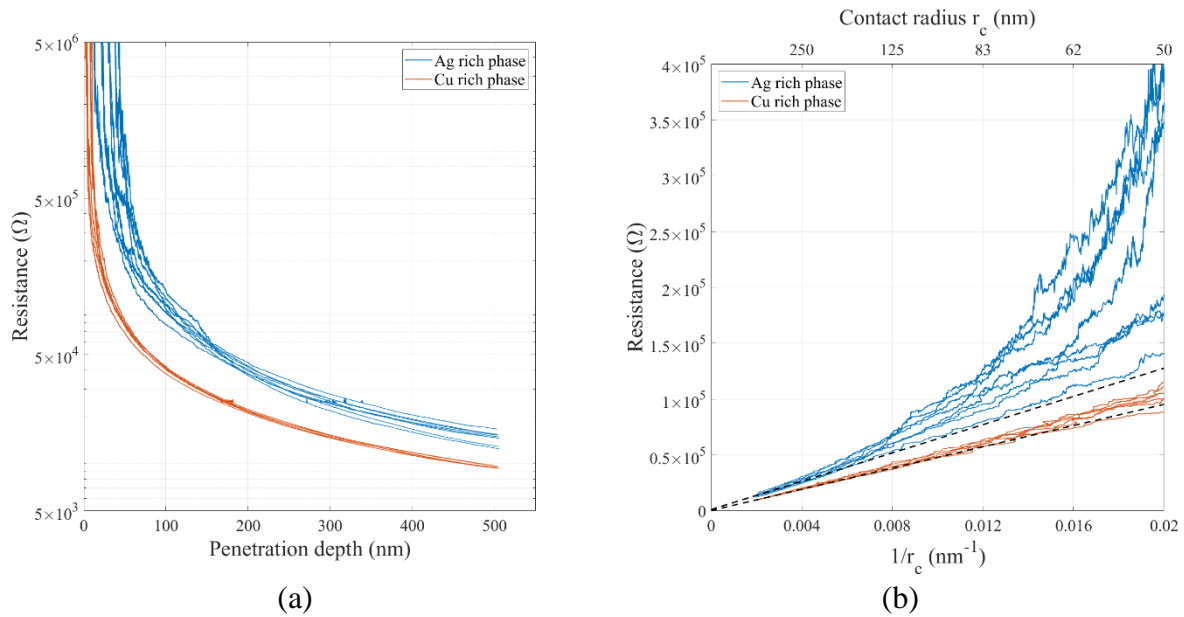


Figure III.37 – Evolution de la résistance électrique de contact sur chacune des phases de l’alliage AgPdCu multiphasé en fonction de (a) la profondeur d’indentation et (b) l’inverse du rayon de contact.

Deux familles de courbes électriques brutes se distinguent à nouveau en fonction de la phase sondée. De plus, les mêmes tendances sont observées par rapport à la campagne précédente (résistance de la phase riche Ag plus élevée que celle de la phase riche Cu). Cependant, il est observé que cette fois les résistances électriques de la phase riche Ag sont beaucoup plus dispersées que celles de la phase riche Cu, ce qui n’était pas le cas lors de la campagne précédente (partie III.4.2, figure III.26).

Une première méthode permettant de comprendre cette dispersion est de tracer les résistances électriques en fonction de l’inverse du rayon de contact, ce qui a été fait sur la figure III.37.b. Pour la phase riche Cu, la tendance des courbes  $R(1/r_c)$  est linéaire au-delà un rayon de 100 nm et dévie très peu de la linéarité pour les rayons inférieurs à 100 nm. Concernant la phase riche Ag, la tendance des courbes  $R(1/r_c)$  est linéaire au-delà d’un rayon de 200 nm environ mais en-deçà ce rayon, un fort écart à la linéarité est observé. En effet, pour les petits rayons, la tendance semble quadratique ce qui d’après la partie III.2.2.1 (cf. équation III.5) signifierait qu’une couche isolante électriquement serait présente en surface de la phase riche Ag. Afin de vérifier la non-ohmicité du contact, en particulier pour les profondeurs inférieures à 200 nm sur la phase riche Ag, des caractéristiques  $I - V$  ont été effectuées sur les deux phases à différentes profondeurs (50, 100, 200 et 500 nm). A chaque profondeur, un balayage en tension de 0,25 à 2 V avec un pas uniforme de 0,25 V est appliqué. Les résistances mesurées sont toutes normalisées par rapport à la résistance minimale obtenue à 500 nm avec une tension appliquée de 2 V. Les courbes de la résistance normalisée en fonction de la tension appliquée sont présentées sur les figures III.38.a et III.38.b pour les phases riche Ag et riche Cu respectivement. Ces données sont obtenues en moyennant 6 tests pour les deux phases à chaque profondeur et pour chaque tension.

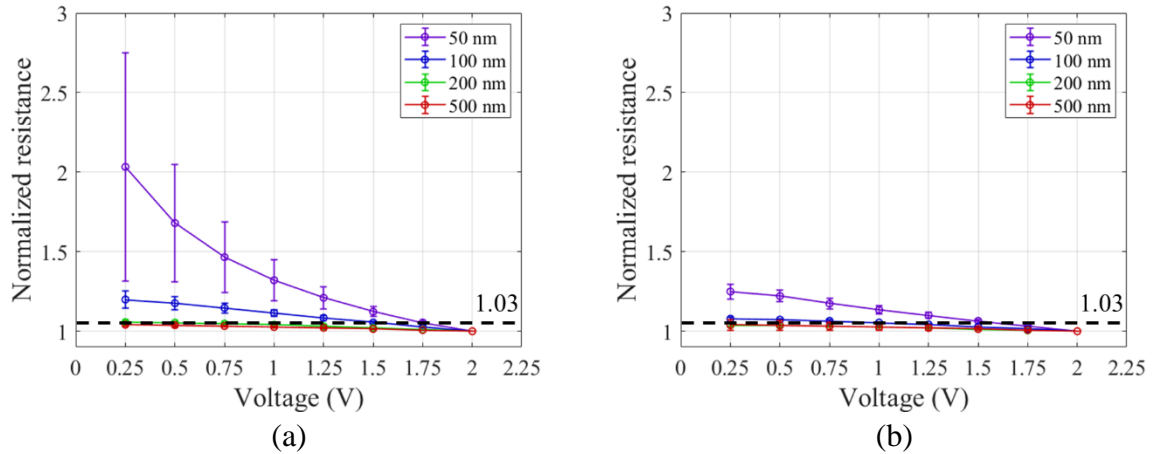


Figure III.38 – Résistance normalisée en fonction de la tension appliquée à différentes profondeurs sur la phase (a) riche Ag et (b) riche Cu.

Il est observé sur la figure III.38 un fort écart à l'ohmicité du contact pour la phase riche Ag jusqu'à une profondeur d'indentation de 200 nm, pouvant atteindre 200 % en moyenne à une profondeur de 50 nm pour une tension de 0,25 V. Concernant la phase riche Cu, le contact est ohmique à partir de 100 nm de profondeur, ce qui est similaire à la campagne précédente. Ceci est un deuxième argument en faveur d'une couche isolante présente à la surface de la phase riche Ag. Une dernière investigation pouvant être faite à partir des mesures de nanoindentation électrique est l'observation de la morphologie des empreintes résiduelles sur les deux phases. Les figures III.39.a et III.39.b présentent des images MEB de ces morphologies pour les phases riche Ag et riche Cu respectivement, à une profondeur d'indentation de 500 nm.

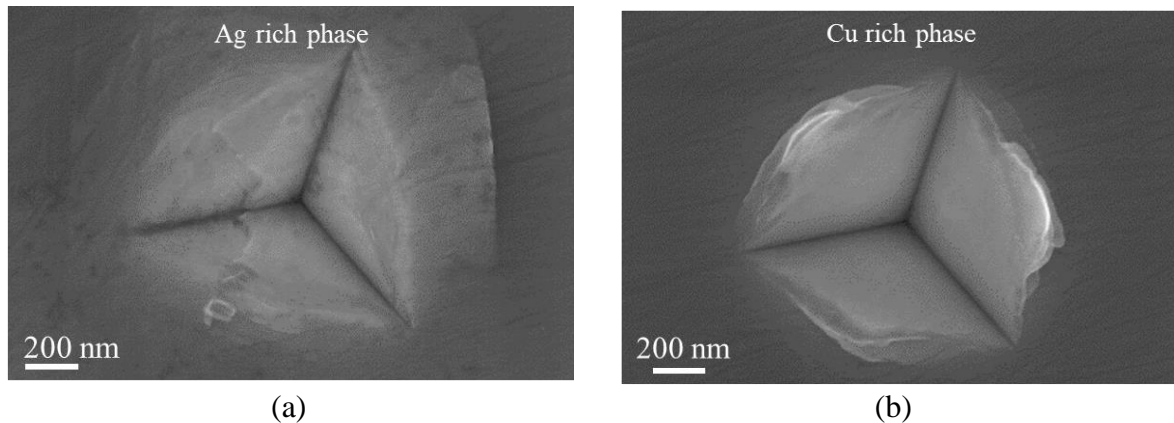


Figure III.39 – Morphologie des empreintes résiduelles observées par MEB pour les phases (a) riche Ag et (b) riche Cu, ici à une profondeur d'indentation de 500 nm.

La figure III.39 montre que l'empreinte sur la phase riche Ag a une morphologie particulière par rapport à celle présente sur la phase riche Cu, qui est quant à elle caractéristique d'une rhéologie en bourrelet obtenue sur un métal. En effet, sur la phase riche Ag, il semblerait qu'une couche de surface se soit fissurée et/ou délaminiée à la fois au centre de l'empreinte et en dehors de l'empreinte (à des distances supérieures au rayon de contact). Ceci constitue un troisième argument en faveur d'une couche isolante présente en surface de la phase riche Ag.

Pour conclure, une couche de surface isolante électriquement a été mise en évidence sur la phase riche Ag. Sa présence ne permet pas d'être sensible à la rhéologie de cette phase, soit à l'évolution continue de l'aire de contact par la méthode de suivi de la résistance électrique présentée dans ce chapitre. Par ailleurs, cette couche isolante explique les contrastes obtenus sur les cartographies présentées dans la partie III.5.1. En effet, la phase riche Ag présentant l'aire de contact la plus grande à charge fixée possède la résistance électrique la plus élevée. Ceci est causé par cette couche de surface isolante dont la résistance prédomine sur la résistance de la pointe.

Il doit maintenant être étudié l'origine de cette couche de surface. Plusieurs hypothèses peuvent être émises comme une couche native stable thermodynamiquement, une couche formée pendant les essais de nanoindentation électrique sous l'effet de la tension de polarisation, une couche de contamination déposée lors du polissage, ... Afin de trancher parmi ces hypothèses, une analyse de la composition de l'extrême surface par XPS a été menée et fera l'objet de la prochaine section.

### III.5.3. Analyse de surface par XPS

Des analyses XPS ont été menées afin de comprendre l'origine des comportements non-ohmiques observés précédemment sur les deux phases de l'alliage AgPdCu, en particulier celui mesuré sur la phase riche Ag. Cette section sera divisée en deux sous-sections : une portant sur l'investigation d'une couche isolante en analysant finement les spectres XPS et l'autre étudiant l'effet de l'indentation avec et sans tension de polarisation. Il pourra être noté que les appellations « couche de surface » ou « couche interfaciale » seront utilisées dans la suite sans distinction. Cela suppose qu'une couche isolante est présente à la surface du matériau et devient une couche interfaciale entre la pointe et l'échantillon lors des essais de nanoindentation (cf. figure III.40).

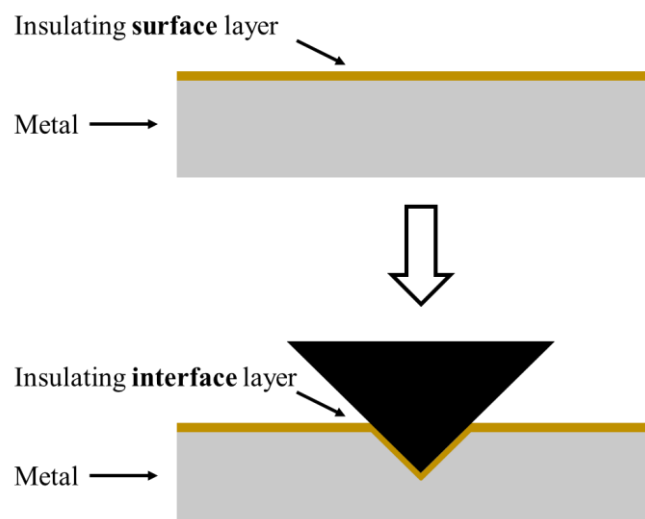


Figure III.40 – Schéma représentant la distinction entre « couche de surface » et « couche d'interface ».



### III.5.3.1. Investigation d'une couche interfaciale isolante

La couche interfaciale mise en évidence par les mesures de nanoindentation électrique et imagée en *post mortem* MEB sur la phase riche Ag (cf. partie III.5.2) est étudiée ici. En effet, la surface de l'échantillon ayant cette couche a été analysée par XPS après la campagne *in situ* décrite dans la partie III.5.2. D'autres acquisitions XPS ont été menées trois mois plus tard afin d'estimer l'effet du stockage du matériau à l'air ambiant. Ces deux spectres sont présentés sur la figure III.41.

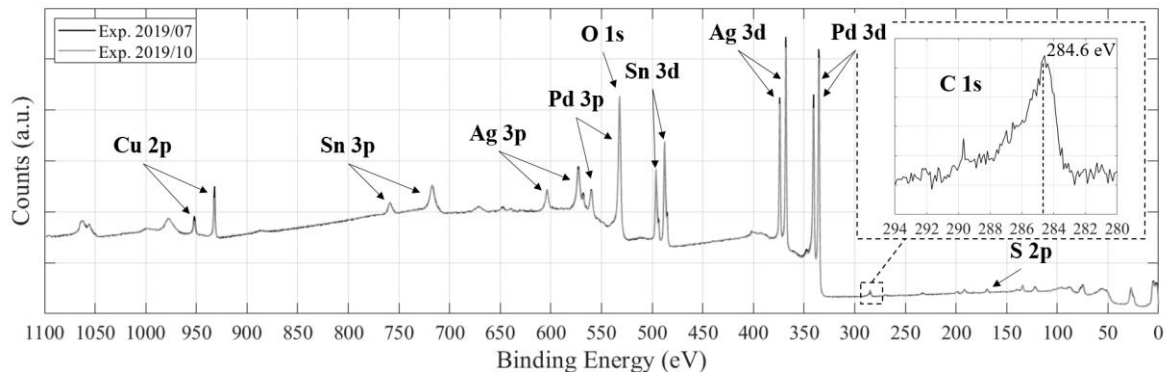


Figure III.41 – Spectres généraux XPS suite à la campagne *in situ* et trois mois plus tard afin de mettre en évidence l'effet du stockage à l'air ambiant.

Dans un premier temps, il est à noter que les spectres généraux des analyses XPS sur la figure III.41 (2019/07 et 2019/10) sont parfaitement superposés. Cela signifie que le fait de laisser l'échantillon trois mois à l'air ambiant n'a pas eu d'impact sur la surface de ce matériau. De ce fait, une analyse fine des autres éléments est effectuée dans ce qui suit sur le spectre 2019/07.

La carbone C 1s est indexé à une énergie de 284,6 eV et montré en insert de la figure III.41. C'est cette énergie de liaison qui est prise comme référence. Cette signature du carbone est généralement retrouvée lorsque des pollutions organiques de quelques nanomètres d'épaisseur sont présentes à la surface d'un échantillon, du fait de son stockage à l'atmosphère par exemple [96]–[98]. Le spectre C 1s possède une forme de pic asymétrique pouvant contenir des contributions des liaisons de type C-O, C-C, C-OH ou autres [96].

La figure III.42 montre les raies du cuivre Cu 2p. L'ajustement des deux pics : Cu 2p<sub>3/2</sub> à 932,1 eV et Cu 2p<sub>1/2</sub> à 951,8 eV est effectué avec des fonctions lorentziennes-gaussiennes (avec un rapport L/G de 90 %). Une seule composante a permis de faire l'ajustement. Selon Vlasquez [96], [98], [99], le pic à 932,1 eV avec une largeur à mi-hauteur FWHM de 1,6 eV est la signature de l'oxide natif de cuivre Cu<sub>2</sub>O. Ce dernier est attendu mais son épaisseur est certainement très fine (quelques nanomètres voire la dizaine de nanomètres). Ceci justifie le comportement non-ohmique sur les premières dizaines de nanomètre durant la nanoindentation électrique de la phase riche en cuivre (cf. figure III.38.b).

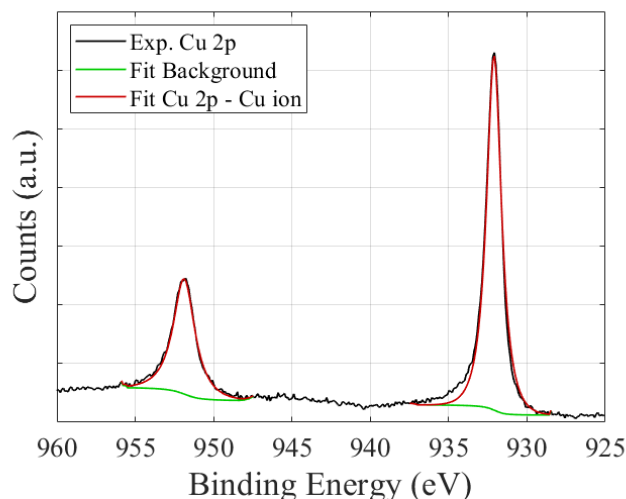


Figure III.42 – Spectre XPS des raies du cuivre Cu 2p.

Le deuxième élément analysé est l'argent. La figure III.43 présente le spectre de l'argent Ag 3d. L'ajustement des deux pics : Ag 3d<sub>5/2</sub> et Ag 3d<sub>3/2</sub> est effectué avec des fonctions lorentziennes-gaussiennes (avec un rapport L/G de 90 %). Deux composantes sont utilisées pour ajuster les deux pics Ag 3d. En effet, le pic de Ag 3d<sub>5/2</sub> a une première composante d'une énergie de liaison de 368,3 eV qui est la signature de l'argent métallique Ag<sup>0</sup> et la deuxième à 367,1 eV qui est la signature de l'ion argent Ag<sup>+</sup> [100]–[102]. Concernant le deuxième pic Ag 3d<sub>3/2</sub>, les deux composantes sont à 374,1 eV et 373,8 eV qui sont attribuées à l'argent métallique Ag<sup>0</sup> et l'ion Ag<sup>+</sup> respectivement [100]–[102].

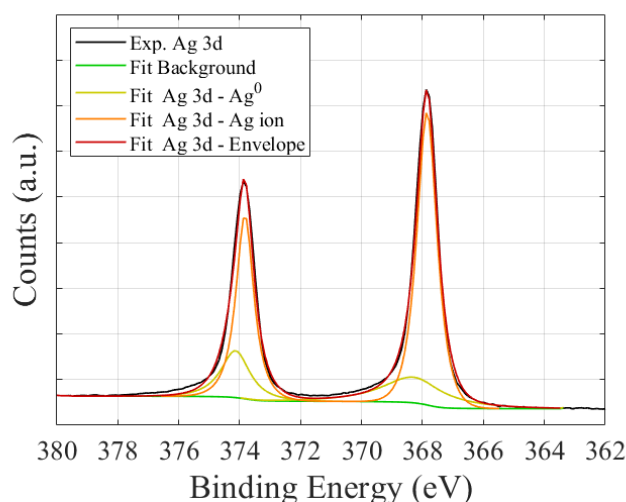


Figure III.43 – Spectre XPS de l'argent Ag 3d.

L'argent est considéré comme un métal noble, il est stable à température et pression ambiante [103], [104], à l'exception de sa possibilité d'adsorption d'une monocouche d'oxygène selon [105]. Cependant, l'argent est sensible à la corrosion atmosphérique à cause de sa grande affinité au soufre [106]–[109]. Le soufre est un élément qui existe dans l'air ambiant sous des formes telles que le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> ou le sulfure d'hydrogène

H<sub>2</sub>S [106]. La corrosion atmosphérique de l'argent est un phénomène beaucoup étudié dans la littérature. Elle peut être schématisée selon Graedel *et al.* [110] sur la figure III.44.

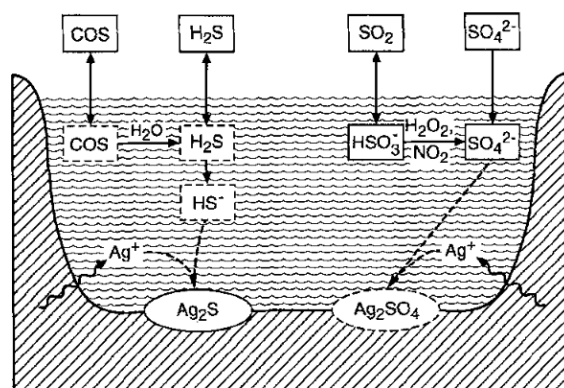


Figure III.44 – Représentation schématique des processus impliqués lors de la corrosion atmosphérique de l'argent [110].

Le seul pic à 169 eV correspondant au soufre S 2p est observé sur la figure III.45, ce qui correspond à l'état oxydé du soufre S<sup>6+</sup> et peut appartenir à l'espèce SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les sulfates d'argent Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [100], [101], [111].

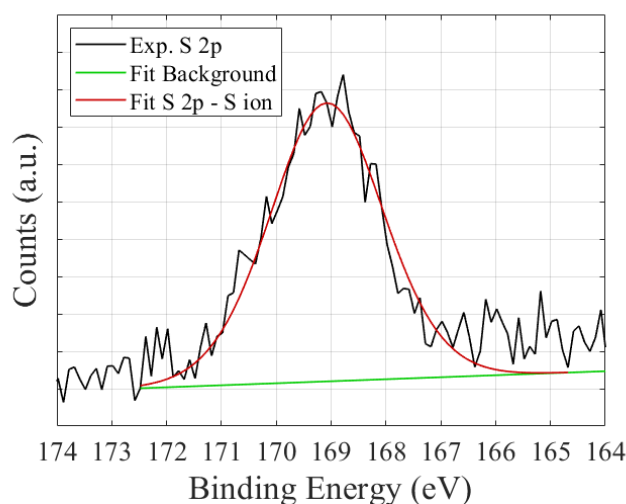


Figure III.45 – Spectre XPS du soufre S 2p.

L'existence de l'ion Ag<sup>+</sup> retrouvé sur les raies de l'argent par analyse XPS peut être attribuée d'après la littérature soit au sulfure Ag<sub>2</sub>S [102] soit au sulfate Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [104]. Le soufre sous forme de sulfure correspondrait à un pic situé entre 161 eV et 163 eV, alors que le soufre sous forme de sulfate serait associé à un pic aux alentours de 169 eV. Dans notre cas, le pic de soufre est centré à 169 eV, il est donc attribué au sulfate d'argent Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il est à noter que le pic de soufre présente un rapport signal/bruit faible ce qui témoigne qu'il y en a peu.

La figure III.46 présente le spectre XPS du palladium Pd 3d ainsi que son ajustement. Deux contributions sont identifiées pour les deux pics de Pd 3d. Le pic Pd 3d<sub>5/2</sub> situé à environ 335,2 eV est attribué à Pd<sup>0</sup>, celui à environ 336,6 eV est attribué à Pd<sup>2+</sup> [112]–[114]. Le pic Pd 3d<sub>3/2</sub> situé à environ 340,4 eV est attribué à Pd<sup>0</sup>, celui à environ 341,3 eV est attribué à

$\text{Pd}^{2+}$  [112], [115]. Les ions de palladium sont probablement dus à la formation de liaisons de coordination entre le palladium et les atomes d'oxygène [116].

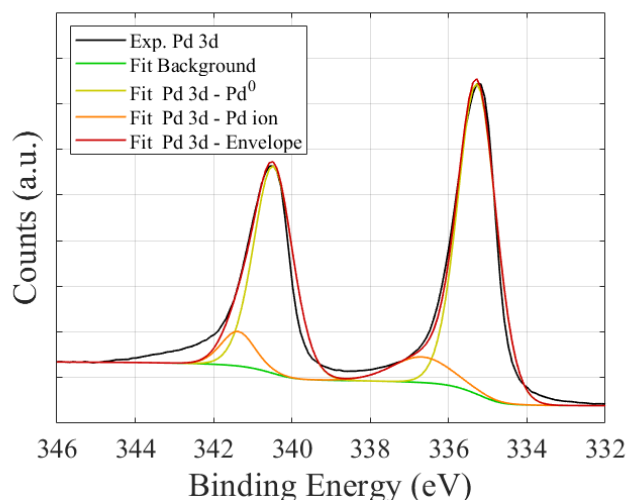


Figure III.46 – Spectre XPS du palladium Pd 3d.

L'étain est un élément non attendu dans l'analyse XPS de l'alliage AgPdCu, pourtant, un pic non négligeable associé à cet élément Sn 3d est retrouvé comme le montre la figure III.47.

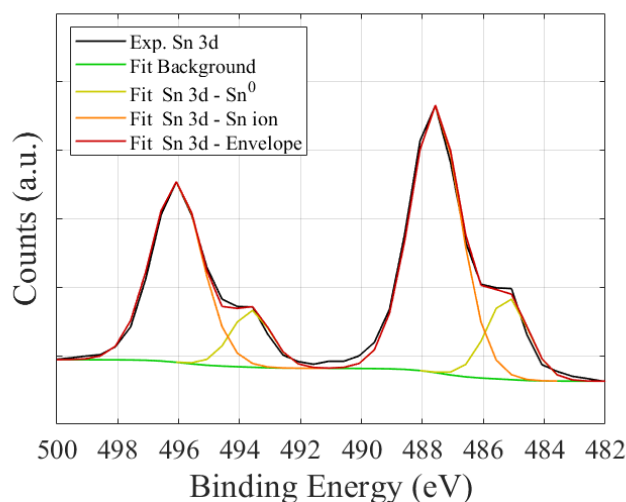


Figure III.47 – Spectre XPS de l'étain Sn 3d.

La déconvolution du spectre (figure III.47) suppose la présence de deux contributions : l'étain métallique  $\text{Sn}^0$  correspondant à l'ajustement Sn 3d<sub>5/2</sub> à 485,2 eV et Sn 3d<sub>3/2</sub> à 493,6 eV, et les ions d'étain  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$  correspondant à l'ajustement Sn 3d<sub>5/2</sub> à 487,5 eV et Sn 3d<sub>3/2</sub> à 496 eV et pouvant former des espèce  $\text{SnO}_y$ . Dans notre cas, l'existence du dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  a bien été confirmée par les analyses XPS [116]–[119]. L'ajustement est effectué avec des fonctions lorentziennes-gaussiennes avec une extraction de fond de type Shirley.

Le spectre XPS de l'oxygène O 1s sur la figure III.48 montre un pic à 532 eV. Le pic O 1s, en plus de son chevauchement avec le pic Pd 3p<sub>3/2</sub> [96], [98], contient plusieurs

contributions : liaison métal-oxygène ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ou encore les liaisons dues à la contamination de surface.

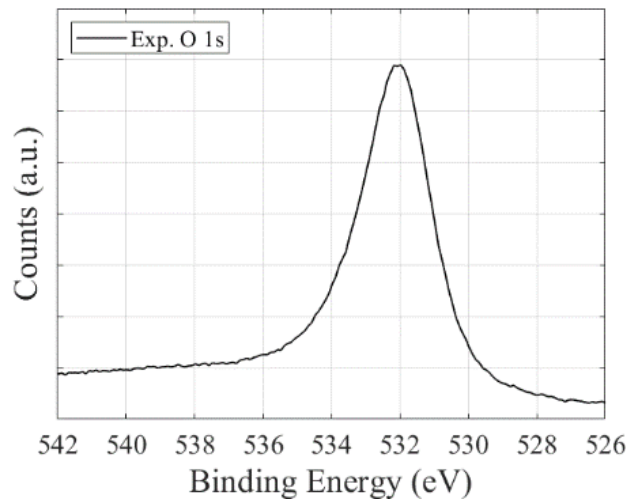


Figure III.48 – Spectre XPS de l’oxygène O 1s.

Finalement, le dioxyde d’étain retrouvé en surface est probablement à l’origine de la couche isolante retrouvée dans la partie III.5.2 durant les mesures électriques en nanoindentation et imagé en *post mortem*. La présence du  $\text{SnO}_2$  en surface de l’échantillon ne peut être expliquée que lors des étapes de préparation de l’échantillon (polissage mécano-chimique ou nettoyage ... (cf. annexe A.4)). En effet, lors du désenrobage de l’échantillon et afin de protéger la surface polie, une couche de vernis a été appliquée. Malgré l’utilisation d’un bain d’acétone avec ultrasons pour enlever la couche de vernis, l’acétone a dissous les molécules organiques mais les oxydes notamment  $\text{SnO}_2$  doivent adhérer à la surface de l’échantillon. Selon la littérature [120], le  $\text{SnO}_2$  est utilisé dans les vernis notamment comme opacifiant. Les autres campagnes d’expériences (parties III.3 et III.4) ont été préparées en évitant tout contact chimique avec la surface des échantillons étudiés.

### III.5.3.2. Influence des essais de nanoindentation électrique sur la formation d’une couche interfaciale isolante

Afin de vérifier que des couches isolantes ne se forment pas durant les essais de nanoindentation électrique, le même matériau que précédemment a été étudié mais avec une préparation différente évitant la présence de la couche d’oxyde d’étain (cf. annexe A.5). En effet, cet échantillon a été découpé sans vernis de protection à sa surface puis poli mécaniquement de manière manuelle. Ensuite, trois zones ont été analysées par XPS (cf. figure III.49) :

- une zone vierge (sans indent), dénommée « Ref. » ;
- une zone comprenant une matrice dense de 61 indents (indents Berkovich de  $1\ \mu\text{m}$  de profondeur) sans tension de polarisation, dénommée « Ind. » ;

- une zone comprenant une matrice dense de 61 indents (indents Berkovich de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur) avec une tension de polarisation de 0,25 V, dénommée « Ind. + Pol. ».

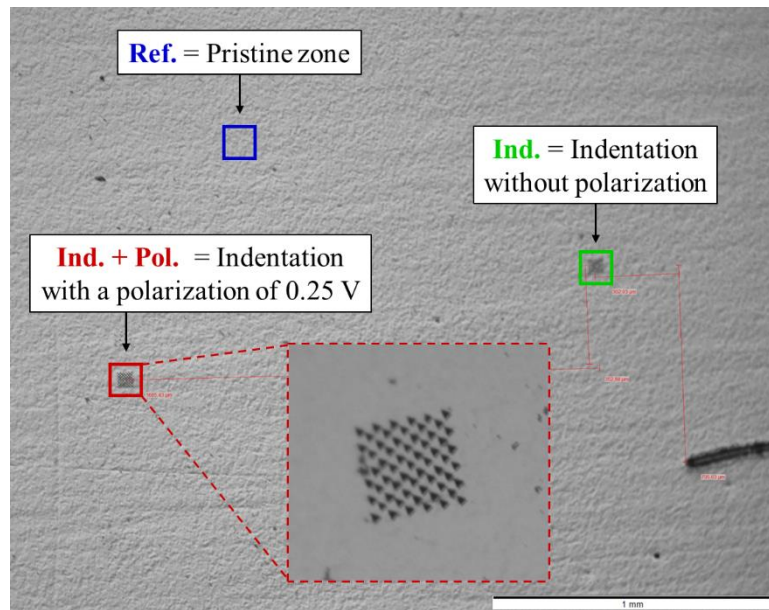


Figure III.49 – Zones sur lesquelles les analyses XPS ont été effectuées.

La figure III.50 donne les spectres XPS globaux sur les trois zones de l'alliage AgPdCu avec l'indexation des pics.

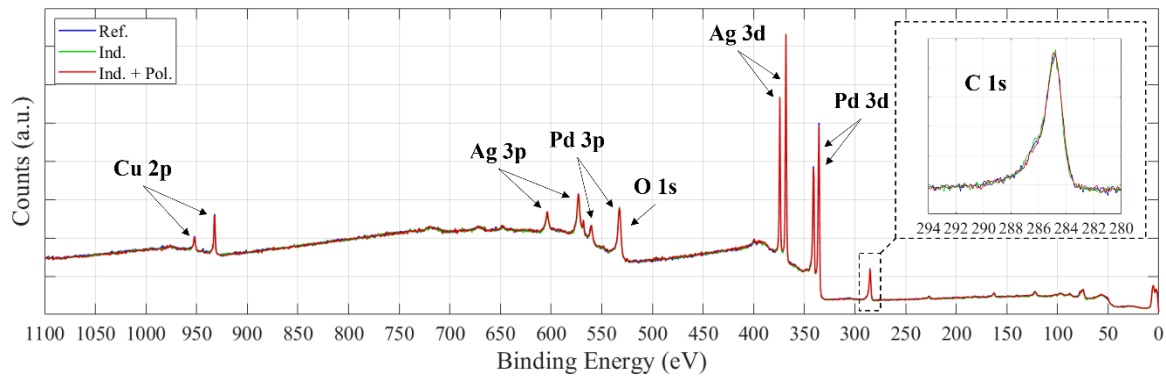


Figure III.50 – Spectres XPS globaux sur les trois zones de l'alliage AgPdCu avec l'indexation des pics.

Il est observé sur la figure III.50 qu'il ne semble pas y avoir de différence entre les trois zones analysées. Plusieurs analyses avec des pas d'énergie plus petits mettant en évidence des pics particuliers ont été effectuées afin de s'en assurer, et ont confirmé ce résultat (cf. annexe A.3. Spectres XPS complémentaires). Il peut donc finalement être conclu que les essais de nanoindentation électrique n'engendrent pas la formation de couche isolante en surface de l'échantillon.

Un deuxième point pouvant être noté est que l'oxyde d'étain n'est en effet plus présent sur les spectres XPS, ce qui atteste de l'importance de la préparation de surface pour réaliser des essais de nanoindentation électrique.

Conclusion partielle :

La présence d'une couche isolante à la surface de certains échantillons a été mise en évidence par des manipulations de nanoindentation électrique (cartographies, balayages en tension, ...), par imagerie MEB des empreintes résiduelles, et par XPS. Il a été découvert que cette couche provenait d'une étape de préparation de l'échantillon. Cela souligne l'importance des étapes de préparation/nettoyage de surface qui doivent être exécuter avec soin et minutie dans le but de réaliser des essais de nanoindentation électrique sur les métaux.

Pour conclure, les propriétés mécaniques des phases présentes dans un alliage ternaire AgPdCu multiphasé ont été déterminées quantitativement grâce à la nanoindentation couplée aux mesures électriques *in situ* MEB dont la procédure est détaillée dans ce chapitre. Cette méthode peut avoir des limites, comme la non-ohmicité du contact pouvant être engendrée par une couche isolante de surface par exemple.







# Chapitre IV – Etude d’un matériau piézoélectrique par nanoindentation électrique *in situ* MEB

Les matériaux piézoélectriques ont la particularité de convertir l’énergie mécanique reçue en énergie électrique, et réciproquement. Ils sont présents dans un très grand nombre d’applications couvrant différents domaines (microsystèmes, microélectronique, médecine, aéronautique...). La piézoélectricité peut être utilisée, soit dans des applications statiques (i.e. capteurs ou actionneurs), soit dans des applications dynamiques qui font appel à la résonance mécanique des systèmes utilisant les matériaux piézoélectriques. Parmi les applications dynamiques, on peut citer la génération et la réception d’ultrasons (utilisées en médecine)[121], les horloges, les filtres radiofréquences et les lignes à retard [122].

Grâce à leur aptitude de conversion électromécanique associée à de faibles puissances de fonctionnement, de grandes forces générées et de larges gammes de fréquences d’utilisation [121], [122], les couches minces et les structures architecturées piézoélectriques font l’objet de beaucoup de recherches scientifiques [121]. Par exemple, en microélectronique, des structures piézoélectriques capables de réagir aux stimuli extérieurs, sont continûment développées à toutes les échelles [122]. Les matériaux piézoélectriques sont utilisés dans les filtres à ondes acoustiques (SAW pour « Surface Acoustic Wave », BAW pour « Bulk Acoustic Wave ») intégrés dans les téléphones portables... mais également dans des microsystèmes électromécaniques (MEMS- MicroElectroMechanical Systems) comme les micromoteurs et les accéléromètres [121], [122]. L’utilisation des matériaux piézoélectriques dans divers composants à taille réduite nécessite alors leur caractérisation à l’échelle nanométrique.

La nanoindentation instrumentée est une des techniques utilisées pour la caractérisation mécanique à l’échelle submicronique des films minces ou des structures architecturées. L’une des étapes clés et complexes de la caractérisation de ces structures fines par nanoindentation est alors le positionnement de la pointe, devant s’effectuer avec une résolution nanométrique pour une visée précise [123], [124] en particulier pour les structures architecturées.

Le but de ce chapitre est d’explorer une des applications du nanoindenteur multifonctionnel pour la nanoindentation piézoélectrique *in situ* MEB. Le suivi des essais de nanoindentation sous MEB est un énorme avantage qui résout les problèmes de visée des microstructures, et qui permet donc d’éviter un grand nombre d’essais erreurs ou d’étapes de lithographie des électrodes. Un cas d’étude portant sur la caractérisation d’un matériau piézoélectrique, le nitrure d’aluminium (AlN) élaboré au SIMaP [125] sous forme d’îlots micrométriques, est détaillé dans ce chapitre.

La première section de ce chapitre décrit brièvement l’effet piézoélectrique, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des matériaux piézoélectriques à différentes échelles et l’intérêt de la caractérisation à l’échelle nanométrique. La description du dispositif utilisé dans cette étude, ainsi que le matériau étudié, ses caractéristiques, sa structure et son élaboration sont

détaillés dans la deuxième section. Pour finir, les différents résultats concernant les propriétés électromécaniques des microstructures étudiées sont présentés et discutés afin de montrer les capacités du dispositif développé.

## IV.1. Caractérisation des matériaux piézoélectriques : état de l'art

### IV.1.1. Introduction à la piézoélectricité

L'effet piézoélectrique a été découvert sur le quartz par les frères Curie en 1880 [126], [127]. Le sonar fut l'une des premières applications de la piézoélectricité permettant l'émission d'une onde acoustique puis la réception de son écho, conduisant à la détection, la localisation et l'identification d'objets sous-marins.

La piézoélectricité est une propriété de la matière que présentent différentes classes de matériaux (céramiques, polymères ou encore composites). L'effet piézoélectrique dit « direct » traduit la capacité d'un matériau à se polariser électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique. Inversement, lorsqu'une déformation mécanique du matériau est générée par l'application d'un champ électrique, on parle d'effet piézoélectrique « inverse ».

Les équations constitutives des effets direct (équation IV.1) et inverse (équation IV.2) de la piézoélectricité [128] sont les suivantes :

$$D_i = d_{ikl}\sigma_{kl} + \varepsilon_{ij}^\sigma E_j \quad \text{Équation IV.1}$$

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E \sigma_{kl} + d_{ijk} E_k \quad \text{Équation IV.2}$$

avec :

- $S_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  les tenseurs d'ordre 2 de déformation mécanique et de contrainte mécanique respectivement ;
- $E_i$  et  $D_i$  les vecteurs de champ électrique et de déplacement électrique respectivement ;
- $s_{ijkl}^E$  le tenseur d'ordre 4 de complaisance mécanique à champ électrique constant ou nul (21 coefficients élastiques dans le cas général) ;
- $\varepsilon_{ij}^\sigma$  le tenseur d'ordre 2 de permittivité électrique à contrainte mécanique constante ou nulle (6 coefficients diélectriques dans le cas général) ;
- $d_{ijk}$  le tenseur d'ordre 3 de piézoélectricité (18 coefficients piézoélectriques dans le cas général) [128].

Sous l'effet direct, l'application d'une contrainte mécanique  $\sigma$  (N/m<sup>2</sup>) fait apparaître une déformation de la maille cristalline, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives (ions) ne sont plus confondus ce qui induit une polarisation électrique  $D$  (C/m<sup>2</sup>) (cf. figure IV.1). Un moment dipolaire par unité de volume est alors créé et fait apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes. Cet effet est utilisé dans la conception de capteurs, d'accéléromètres, de microphones et des briquets.

Sous l'effet inverse, l'application d'un champ électrique  $E$  (V/m) induit une déformation de la maille cristalline pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques. De ce fait, une déformation  $S$  du matériau est observée. C'est le cas des applications 'actionneur' (moteurs, haut-parleurs, sonars, horloges...). L'effet inverse de la piézoélectricité a été montré par Lippmann en 1881 [129] et confirmé expérimentalement par les frères Curie [127]. Les figures IV.1.a et IV.1.b schématisent l'effet d'une contrainte sur une maille cristalline non centrosymétrique et centrosymétrique respectivement. Il pourra être noté que l'effet piézoélectrique ne concerne pas tous les matériaux. En effet, les propriétés de symétries des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou pas de l'effet piézoélectrique. La condition nécessaire à ce qu'un matériau soit piézoélectrique est soit son anisotropie à l'échelle cristalline, soit que la distribution de charges ne possède aucun centre de symétrie.

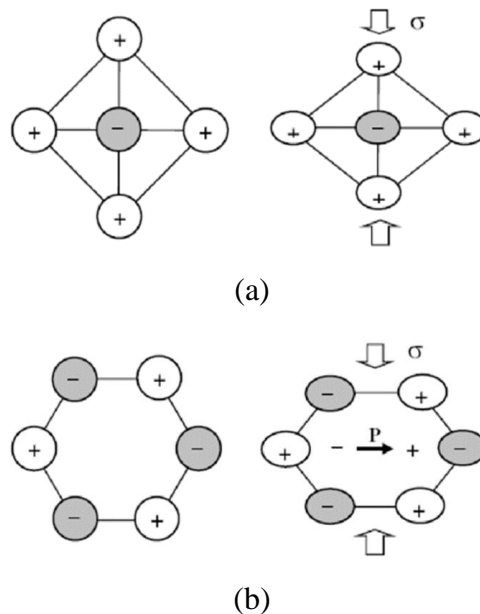


Figure IV.1 – Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité. (a) Corps centrosymétrique (non piézoélectrique) et (b) corps non-centrosymétrique (piézoélectrique) avec création d'un dipôle électrique [130].

Dans la présente étude, seul l'effet piézoélectrique direct a été caractérisé. Par ailleurs, le matériau testé étant architecturé dans une direction privilégiée, son comportement électromécanique peut être modélisé dans un cadre unidimensionnel. L'équation constitutive de la piézoélectricité considérée dans la suite de ce chapitre se simplifie donc ainsi :

$$D = d_{eff} \cdot \sigma \quad \text{Équation IV.3}$$

avec  $d_{eff}$  un scalaire représentant le coefficient piézoélectrique efficace du matériau caractérisé.

## IV.1.2. Caractérisation macroscopique et microscopique des matériaux piézoélectriques

Les méthodes de caractérisation des matériaux piézoélectriques sont très nombreuses. Leurs diversifications ainsi que leurs sensibilités dépendent de la réponse aux besoins spécifiques de l'application souhaitée, mais aussi de l'échelle spatiale considérée.

Parmi les méthodes de caractérisation piézoélectriques les plus utilisées, on peut citer :

- **la méthode de Berlincourt** : consiste à mesurer par effet direct le coefficient piézoélectrique d'un matériau [131], [132]. Le principe de cette méthode (cf. figure IV.2) est de positionner l'échantillon entre deux électrodes métalliques puis le soumettre à des cycles de charge mécanique. La réponse piézoélectrique induite permet de charger un condensateur mis en parallèle avec l'échantillon. La tension mesurée aux bornes de ce condensateur permet de déterminer la quantité de charges générées. Le coefficient piézoélectrique est alors déterminé en faisant le rapport entre la charge électrique induite et la charge mécanique appliquée.

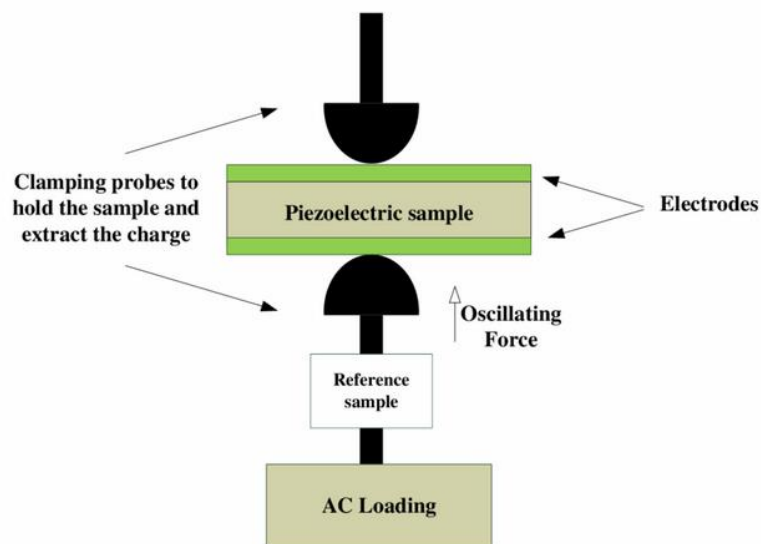


Figure IV.2 – Schéma de la méthode de Berlincourt [133].

- **La Piezoresponse Force Microscopy PFM** : elle consiste à mesurer le coefficient piézoélectrique  $d$  d'un matériau par effet inverse à l'échelle microscopique. Le principe est d'appliquer un champ électrique au matériau piézoélectrique puis de mesurer sa déformation locale induite. Une pointe conductrice en contact avec l'échantillon suit précisément le mouvement piézoélectrique de l'échantillon, l'oscillation de la pointe étant détectée par une photodiode. La microscopie à force piézoélectrique est un mode électrique de l'AFM (mode contact) pour la caractérisation des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle nanométrique. Cependant, le mouvement de la pointe peut être dû à une combinaison de piézoélectricité, d'électrostriction et d'interactions électrostatiques entre la pointe et le champ électrique [134]. La figure IV.3 donne un schéma de principe du PFM utilisé par [135].

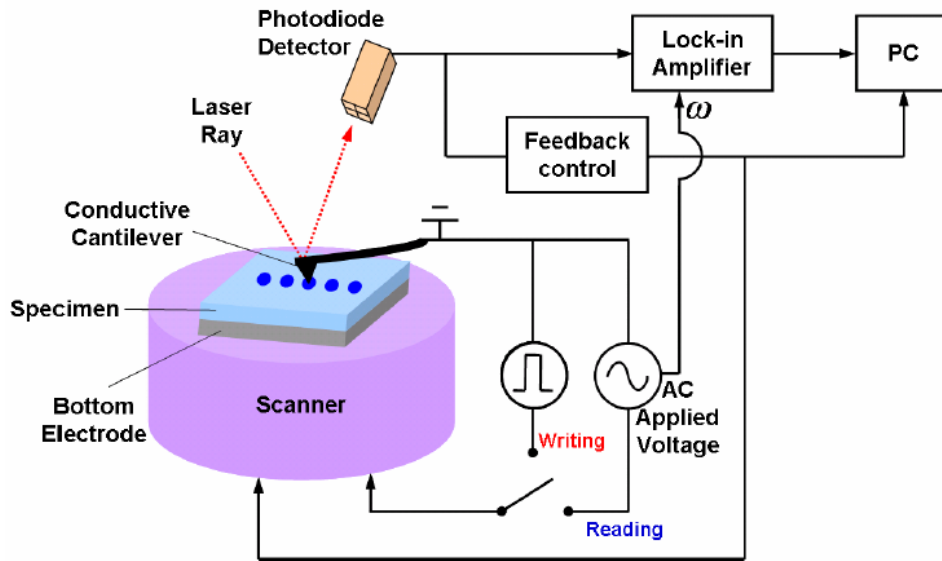


Figure IV.3 – Schéma pour une mesure PFM [135].

- **La nanoindentation piézoélectrique NIP** : le principe est le même qu'un test de nanoindentation standard mais couplé à des mesures électriques. La NIP sera détaillée dans la partie IV.1.3.

Il existe également d'autres méthodes de caractérisation comme la méthode de mesure d'impédance complexe, la spectroscopie de résonance acoustique, l'interférométrie laser ou encore la diffraction de rayons X à haute résolution. Ces dernières ne seront pas détaillées dans ce manuscrit soit parce qu'elles sont moins courantes, soit à cause de leurs échelles de caractérisation macro-microscopique où des formes spécifiques des échantillons sont nécessaires. L'intérêt de la présente étude est la caractérisation de l'effet piézoélectrique à l'échelle micro-nanométrique, qui est présentée dans la partie suivante.

### IV.1.3. Caractérisation par nanoindentation de matériaux piézoélectriques

La capacité à caractériser les propriétés électromécaniques à l'échelle nanométrique de nanostructures a été déterminante dans le développement de méthodes innovantes pour démontrer les capacités piézoélectriques de différents matériaux [124]. Ces techniques combinent des stimuli mécaniques et des mesures électriques (et réciproquement [136]), à l'échelle nanométrique [5]. La nanoindentation a été utilisée pour caractériser à la fois les matériaux piézoélectriques massifs, les films minces et les micro/nanostructures. Cette méthode de caractérisation permet de contrôler la force appliquée par l'indenteur et de mesurer le courant piézoélectrique généré (ou l'inverse) à l'échelle nanométrique.

A notre connaissance, les premières expériences de nanoindentation sur des matériaux piézoélectriques ont été réalisées sur des échantillons massifs (zirconate-titanate de plomb PZT-4, et titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>) [137]. Les réponses piézoélectriques de films minces de PZT

purs et dopés en manganèse Mn, dont les épaisseurs sont comprises entre 70 nm et 700 nm, ont par la suite été étudiées par effet direct [138]. Les transitoires de courant électrique induits par une charge mécanique appliquée de l'ordre de 500 mN par un indenteur sphérique en WC-Co ont été mesurés quantitativement. Une étude similaire comprenant des mesures piézoélectriques sur des films minces, mais cette fois par effet inverse, a été menée par [136]. Des résultats quantitatifs ont également été obtenus vis-à-vis de la réponse électromécanique des piézoélectriques. Alguero et al. [139] ont quant à eux étudié des films minces de titanate de plomb. Leur étude portait sur les phénomènes de dépolérisation dans les matériaux ferroélectriques sollicités par nanoindentation.

La caractérisation de la réponse piézoélectrique par nanoindentation a été étendue à l'étude des échantillons nanostructurés par effet piézoélectrique direct [124], [140]. L'étude de Bhaskaran *et al.* [140] représente l'une des premières démonstrations de la caractérisation électromécanique nanométrique de couches minces piézoélectriques. Dans ce premier cas d'étude [140], des nano-îlots piézoélectriques de titanate de zirconate de plomb dopés au strontium (PSZT) tels que présentés sur la figure IV.4, ont été étudiés en faisant fonctionner le nanoindenteur en mode « piezo-scanning ». Ce mode permet de balayer la surface afin de détecter l'îlot par une méthode d'essai-erreur. Une fois l'îlot détecté, la tension en circuit ouvert ainsi que le courant de court-circuit sont mesurés durant l'essai de nanoindentation. La nanoindentation a été réalisée en pilotage en force avec des charges allant de 0,1 à 10 mN. La figure IV.4.c montre un schéma du dispositif de mesure configuré pour les mesures de tension en circuit ouvert pendant les tests de nanoindentation [140]. Les matériaux étudiés par Bhaskaran *et al.* [140] ont été testés avec différents niveaux de force et de taux de chargement afin de déterminer la tension en circuit ouvert et la génération de courant de court-circuit pendant la nanoindentation. Les cartographies obtenues ont ainsi permis de déduire l'uniformité de la génération de tension pour différents niveaux de force.

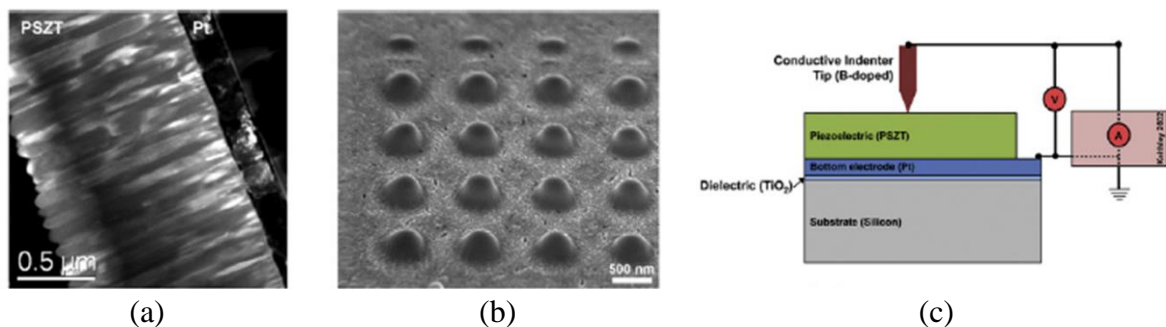


Figure IV.4 – Nanoindentation électrique *in situ* pour caractériser la génération d'énergie des matériaux piézoélectriques. Images MEB (a) de films minces et (b) de nano-îlots. (c) Schéma du dispositif expérimental [140].

Soomro *et al.* [123], [124] ont caractérisé des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) par nanoindentation. Ces nanofils de ZnO (figure IV.5.a) ont été récupérés par un FIB couplé au MEB et mis sur une grille afin de localiser leurs positions sur le substrat comme le montre la figure IV.5.b. Une fois le nanofil fixé en configuration de flexion trois points et localisé par SPM, des essais de nanoindentation ont été réalisés avec des charges comprises entre 0,2 et 20  $\mu\text{N}$  avec une pointe Berkovich.

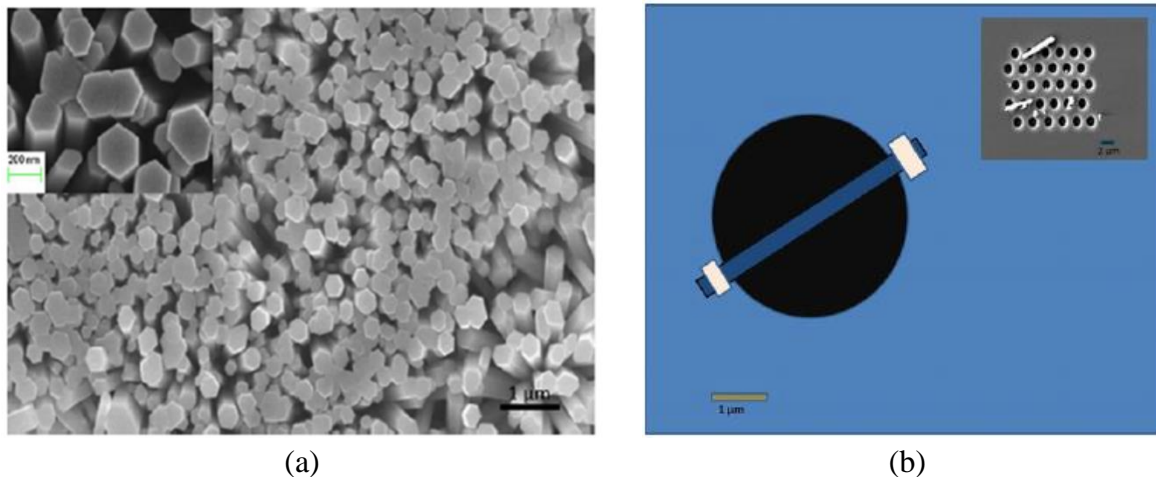


Figure IV.5 – (a) Image MEB montrant la morphologie des nanofils de ZnO sur le substrat de silicium. (b) Représentation schématique d'un seul nanofil de ZnO en configuration de flexion [123], [124].

La même équipe [123] a par la suite étudié la réponse piézoélectrique de ce type de système (nanofils de ZnO) par nanoindentation. L'effet piézoélectrique inverse (cf. figure IV.6.a) a été mesuré en appliquant une tension continue à l'échantillon en maintenant une force de  $50 \mu\text{N}$ . L'effet piézoélectrique direct a (cf. figure IV.6.b) également été mesuré en appliquant une force dans la gamme  $0,2\text{-}6 \text{ mN}$  puis en mesurant la tension générée. Les mesures par effet inverse ont permis de déterminer un coefficient piézoélectrique efficace  $d_{\text{eff}33}$  de  $9,2 \text{ pm/V}$ . Quant aux mesures par effet direct, les forces relativement élevées ont engendré une plastification du matériau qui a réduit sa réponse piézoélectrique.

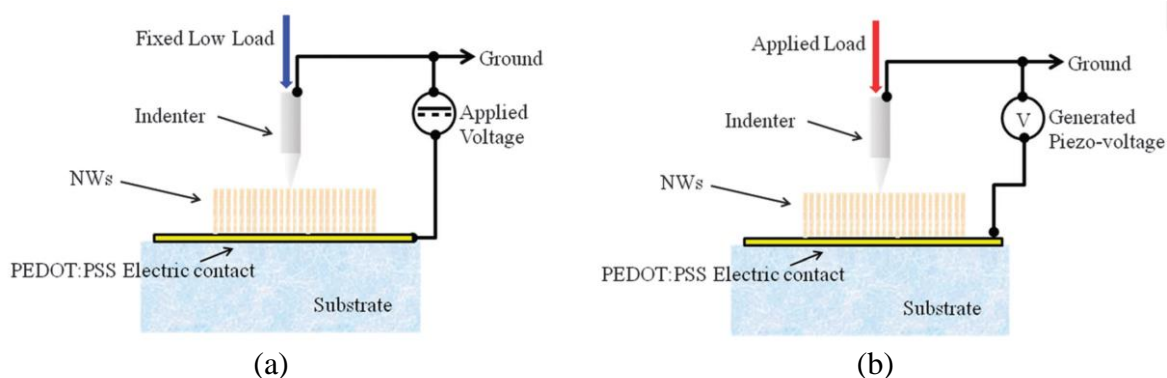


Figure IV.6 – Schémas des montages expérimentaux pour la mesure de l'effet piézoélectrique (a) inverse et (b) direct par nanoindentation de nanofils de ZnO [123].

Ces études [123], [124], [140] sont pertinentes dans le domaine de caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique obtenue par nanoindentation. Ces travaux pionniers soulignent le défi que représente le positionnement de la pointe dans les tests de nanoindentation sur des structures fines. Cependant, les procédures de nanoindentation des nanostructures rapportées dans ces études peuvent présenter des limitations. Par exemple, dans le cas du « piezo-scanning » [140], la procédure peut induire des endommagements de surface des échantillons sensibles. Cette procédure de positionnement présente un deuxième inconvénient : elle ne s'applique pas dans le cas des échantillons avec une géométrie plane. Il est à noter que



les méthodes présentées sont chronophages puisqu'elles nécessitent un grand nombre d'essais erreurs afin de caractériser un nombre réduit de structures piézoélectriques. Pour des applications où la combinaison d'essais électromécaniques à un positionnement spatial est nécessaire, une solution permettant d'imager en temps réel les essais de nanoindentation sur des microstructures grâce au couplage nanoindenteur-MEB avec des mesures électriques est présentée dans la suite.

## IV.2. Le nitrure d'aluminium : structures, propriétés et applications

Dans cette partie, les structures cristallographiques du nitrure d'aluminium (AlN), ses principales propriétés ainsi que ses applications les plus répandues sont présentées.

Le nitrure d'aluminium est principalement retrouvé sous la structure cristallographique Wurtzite hexagonale correspondant à sa phase thermodynamiquement stable pour des pressions hydrostatiques inférieures à 16 GPa [141]. La structure Wurtzite de l'AlN est représentée en figure IV.7. Elle est formée d'un empilement de 2 couches atomiques ABABA selon la direction [0001]. Cet empilement correspond à un polytype dit « 2H ».

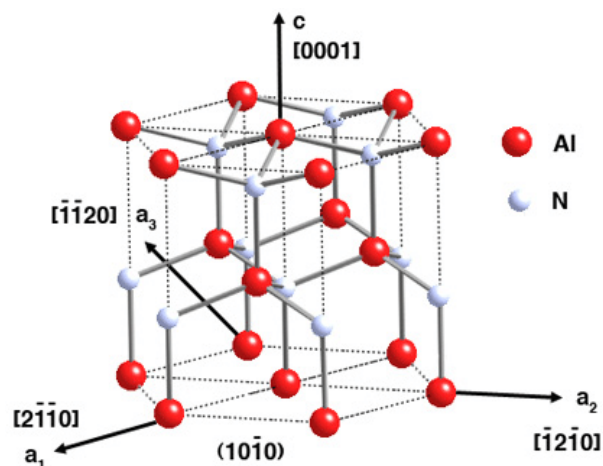


Figure IV.7 – Structure hexagonale 2H du nitrure d'aluminium AlN (Wurtzite) [142].

Ce matériau est notamment connu pour ses propriétés piézoélectriques, découlant de sa maille non-centrosymétrique. Son coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  (axe c) est de 5,1 pm/V d'après [143]. Par ailleurs, comme de nombreux nitrures, il est très dur et rigide mécaniquement [144]. Ichiro [145] mesure sa dureté à 17,7 GPa à température ambiante (comparable à celle du carbure de silicium à 22,9 GPa d'après [144]) alors que son module élastique est d'environ 270 - 350 GPa d'après [146]. La vitesse des ondes mécaniques dans un solide étant une fonction croissante du module d'élasticité de ce dernier, l'AlN présente de grandes vitesses d'ondes acoustiques ( $1,1 \times 10^4$  m/s pour la vitesse longitudinale [147]). Ses propriétés piézoélectriques couplées à ses bonnes caractéristiques de transport d'ondes mécaniques en font finalement un matériau particulièrement prisé pour des applications telles que les filtres à onde acoustique de surface de type « SAW » (Surface Acoustique Wave).

Le nitrure d'aluminium (AlN) est l'un des matériaux piézoélectriques qui présentent des techniques d'élaboration compatibles avec la microélectronique comme le zirconate-titanate de plomb (PZT), le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc (ZnO) [148]. Ces matériaux sont donc majoritairement utilisés dans les microsystèmes électromécaniques. Les propriétés de l'AlN sont comparées à celles d'autres matériaux piézoélectriques dans le tableau IV.1.

Les premières études concernant le nitrure d'aluminium s'intéressaient à sa conductivité thermique très élevée à température ambiante ( $200\text{-}250 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , soit 80 % de celle du cuivre pur [149]) alors que d'autre part, ce matériau est un isolant électrique. Un enjeu pour maximiser cette conductivité thermique est alors d'élaborer des monocristaux d'AlN de haute pureté afin que le transport de chaleur (assuré par les phonons) ne soit pas perturbé par des défauts cristallins (joints de grains, impuretés comme l'oxygène [149], ...). Le nitrure d'aluminium est donc couramment utilisé dans des applications nécessitant une dissipation thermique importante comme dans le « packaging » de composants.

Concernant son comportement électrique, l'AlN est un semi-conducteur III-V [147] à large bande interdite (6,2 eV) [147]. Cette énergie de gap est très grande pour un semiconducteur (1,12 eV et 0,66 eV pour le silicium et le germanium respectivement) et est plutôt comparable à celle d'un isolant électrique ( $\sim 6$  eV pour le diamant). Ceci explique les fortes résistivités électriques que possède ce matériau (entre  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  et  $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K selon les conditions d'élaboration [148], [150]). Par ailleurs, sa constante diélectrique  $\epsilon_r$  est d'environ 8 - 9,5 d'après [151]. L'AlN est utilisé pour ses propriétés diélectriques dans les substrats pour circuits hybrides que l'on peut retrouver dans le secteur d'électronique de puissance [152].

Finalement, ces différentes propriétés expliquent pourquoi les nitrures d'aluminium sont si répandus dans diverses applications, telles que l'optoélectronique, l'électronique de puissance [153], la microélectronique [122] ou encore en acoustique [154].

	AlN	ZnO	PZT	Quartz
Constante piézoélectrique $d_{33}$ (pC/N)	4,5-6,4	12	289-380	2,3 (d11)
Constante diélectrique $\epsilon$	8-10	8,66	380	4,3
Module élastique (GPa)	270-350	110-140	61	71,7
Vitesses des ondes acoustiques de surface (m.s-1)	~6000	~2800	~2200	-
Vitesses des ondes acoustiques de volume (m.s-1)	~11000	~6300	~4600	~5900
Conductivité thermique (W/m.K)	200-285	54	1,4	-
Résistivité ( $\Omega$ .cm)	$10^8$ - $10^{13}$	$10^7$	$10^9$	-
Compatibilité CMOS	Oui	Non	Non	-

Tableau IV.1 – Comparatif des propriétés de l'AlN, du ZnO, du PZT et du Quartz selon [122], [146], [148], [149], [151], [155].

### IV.3. Cas d'étude : caractérisation par nanoindentation piézoélectrique *in situ* MEB de structures micrométriques de nitrure d'aluminium

#### IV.3.1. Les structures testées : îlots d'AlN sur des piliers de silicium

Les échantillons de nitrure d'aluminium ont été élaborés par l'équipe Thermodynamique, Modélisation et Optimisation des Procédés (TOP) du laboratoire SIMaP dans le cadre d'une collaboration avec Frédéric Mercier [125]. Deux types de structure d'AlN ont été étudiés. La première structure est sous forme d'îlots d'AlN hexagonaux déposés sur des piliers de silicium, représentés sur la figure IV.8. La deuxième est un film continu d'AlN déposé sur du silicium. L'AlN étudié a une épaisseur de quelques micromètres, que ce soit sous forme d'îlots ou de film.

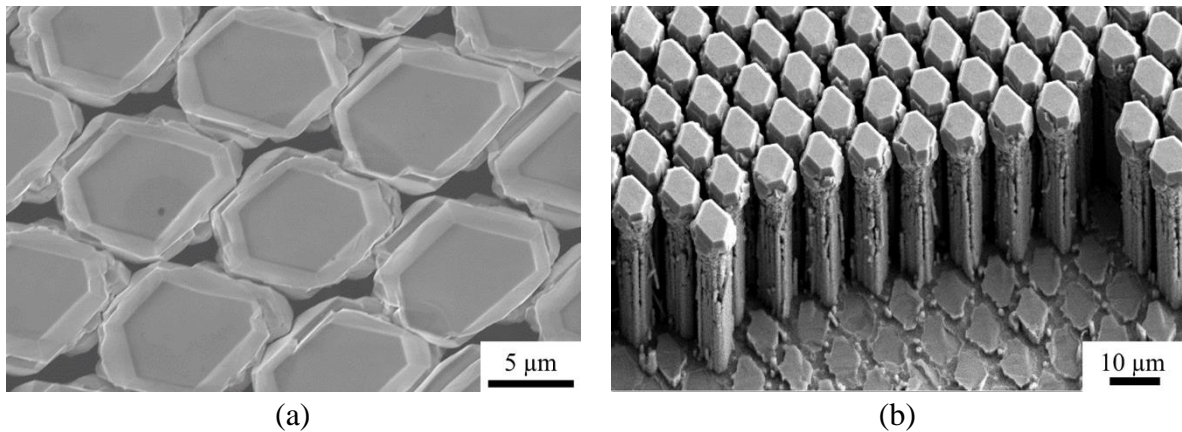


Figure IV.8 – Images MEB (a) en surface et (b) de côté des îlots d'AlN sur les piliers de silicium.

Le choix de déposer de l'AlN sur un substrat sous forme de piliers de silicium est très prometteur pour la croissance d'un film d'AlN à très faible densité de dislocations [125]. En effet, les défauts structuraux de manière générale nuisent à la réponse piézoélectrique des matériaux [150]. L'intégration de substrats sous forme de piliers est alors très stratégique dans de nombreuses structures incluses dans des dispositifs basés sur les systèmes de nitrure III-V. La figure IV.9 représente les étapes de croissance d'un film continu d'AlN sur des piliers de silicium.

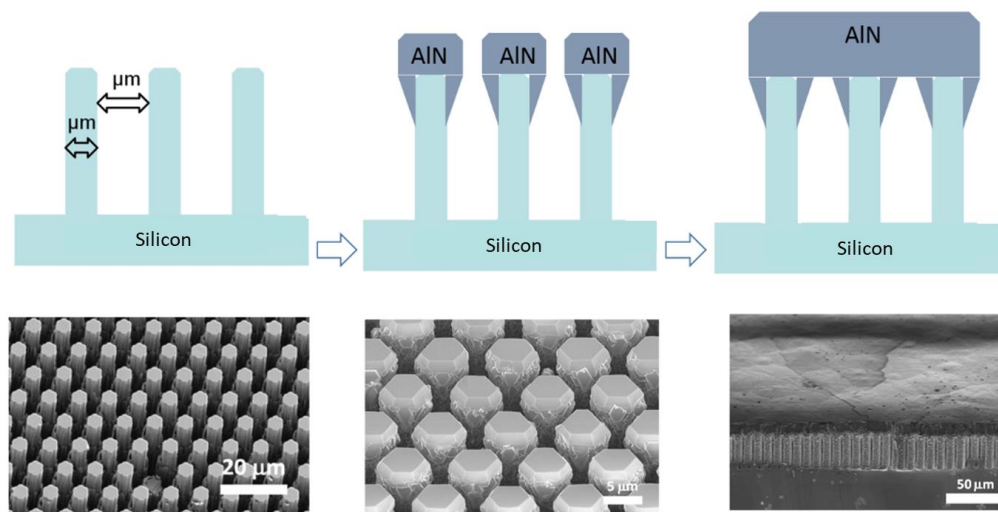


Figure IV.9 – Représentation schématique des étapes de croissance d'un film continu d'AlN sur des piliers de silicium [156].

Les piliers en silicium sont élaborés par photolithographie sur des substrats Si épitaxiés et dopés au bore. Le substrat en silicium (111) type p a été recouvert d'un masque en résine photosensible (2,2 μm de résine AZ TX 1311) ensuite éliminé après gravure à l'aide d'acide sulfochromique. La gravure ionique réactive profonde (Deep reactive-ion etching) a été utilisée pour graver les motifs alignés de manière hexagonale et losange avec une hauteur typique de 30 μm, une largeur de 5,2 μm et une séparation de 2,8 μm. Les piliers sont gravés de manière à

ce que le sommet hexagonal (ou losange) corresponde à l'orientation spontanée de l'AlN (0001) sur le Si (111).

Les îlots d'AlN sont monocristallins de type wurtzite. Ces îlots de taille micrométrique sont déposés sur des piliers de silicium dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur HCVD (pour halide chemical vapor deposition) en utilisant l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) comme précurseurs, et l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) comme gaz vecteur. Les dépôts ont été effectués à une température de 1260 °C. Afin de promouvoir la croissance locale de l'AlN uniquement au sommet des piliers de Si, la croissance hétéroépitaxiale a été réalisée à basse pression (150 mbar) avec une concentration élevée des précurseurs en phase gazeuse. Le débit du gaz vecteur  $\text{H}_2$  est de 2000 sccm.

Il a été montré [125] que l'utilisation d'une couche tampon de carbure de silicium SiC permettait d'éviter la désorientation de la couche d'AlN. 5 à 10 nm de SiC ont alors été synthétisés *in situ* avant la croissance de l'AlN, en introduisant du propane dans la zone de réaction pendant 1 minute à la pression de croissance. Après l'étape de carburation, le substrat est exposé à  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NH}_3$  pour former une couche de nucléation puis de croissance de l'AlN. Une fois la croissance terminée, l'échantillon est refroidi jusqu'à 600 °C à une vitesse d'environ 10 °C/min dans l'atmosphère  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ . A l'étape finale,  $\text{H}_2$  est remplacé par Ar pour purger le réacteur et la ligne d'échappement, le  $\text{NH}_3$  est éliminé et l'échantillon est laissé refroidir à la température ambiante.

L'étude de la microstructure par MET et spectroscopie Raman révèle une densité de défauts plus faible et une réduction des contraintes dans l'AlN déposé localement sur le pilier par rapport à l'AlN déposé sur le substrat plat de Si [125]. Les piliers hexagonaux ont typiquement une hauteur de 20-30  $\mu\text{m}$  et une largeur de  $\sim 5 \mu\text{m}$ .

L'étude par diffraction de rayon X (DRX) des échantillons a révélé que la seule orientation de l'AlN présente est [0001] [125]. Cette direction [0001] dans les structures cristallines type wurtzite représente l'unique axe polaire présent. Rappelons qu'une structure hexagonale comporte un seul axe de rotation d'ordre 6, soit l'axe [0001]. Or, lorsqu'on considère le motif AlN sur cette structure, la symétrie est brisée. Cet axe est alors appelé axe polaire (axe c sur la figure IV.7). Une mesure statique ou quasi-statique de l'effet piézoélectrique, en appliquant une contrainte parallèle à cet axe polaire unique, permet de définir le module piézoélectrique  $d_{33}$  [128]. L'axe polaire est perpendiculaire au plan des électrodes représentées dans notre cas par la pointe de nanoindentation et le substrat de silicium. Le schéma de la figure IV.10 illustre l'essai réalisé : la force de module  $F$  est appliquée parallèlement à l'axe polaire créant la contrainte de compression  $-F/A$  avec  $A$  l'aire de contact entre la pointe (électrode) et l'échantillon. La quantité de charge générée par effet piézoélectrique est définie alors par  $Q = -d_{33}.F$ .

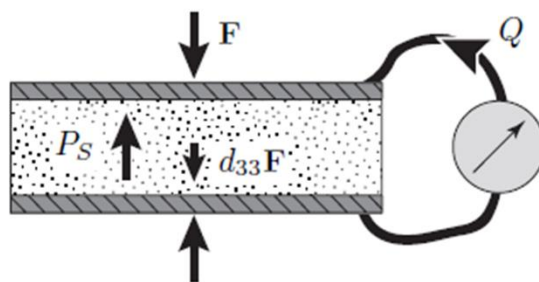


Figure IV.10 – Relation entre le sens de circulation de la charge, le signe de la contrainte et la polarité [128].

### IV.3.2. Le montage expérimental : Nanoindentation piézoélectrique *in situ* MEB

La caractérisation de l'effet piézoélectrique direct peut se faire en mesurant la réponse électrique (courant ou tension) induite par le stimulus mécanique. Dans cette étude, une mesure de courant est effectuée. La figure IV.11 montre un schéma illustrant le montage expérimental utilisé pour les essais de nanoindentation piézoélectrique (caractérisation de l'effet direct) *in situ* MEB sur des films et des structures micrométriques de nitrure d'aluminium. Le dispositif de nanoindentation est monté sur la platine MEB. Cette dernière est inclinée de  $30^\circ$  qui est sa position optimale permettant la focalisation du faisceau MEB sur la pointe en contact avec la surface de l'échantillon.

La réponse piézoélectrique du matériau a été évaluée en appliquant des cycles de charges mécaniques par paliers de 10 mN jusqu'à 45 mN maximum (incrément puis décréments), alors que le module « Keithley 6514 » mesure le courant généré. L'électromètre est utilisé en mode ampèremètre ce qui lui permet de maintenir une différence de potentiel nulle à travers l'échantillon et donc d'appliquer la condition de champ électrique nul. Cet instrument a une très bonne sensibilité permettant de mesurer un courant de l'ordre du femto Ampère. Il pourra être noté que les mesures ont été réalisées à une fréquence d'acquisition de 5 Hz. Le positionnement de la pointe d'indentation est guidé par la visualisation au MEB. Le MEB est en mode électrons secondaires avec un faible courant, une tension d'accélération de 5 kV et un diaphragme d'ouverture de  $10 \mu\text{m}$ . Ces conditions sont optimales pour éviter « les effets de charge » lors de la visualisation MEB (écoulement lent des charges qui perturbe le faisceau d'électrons).

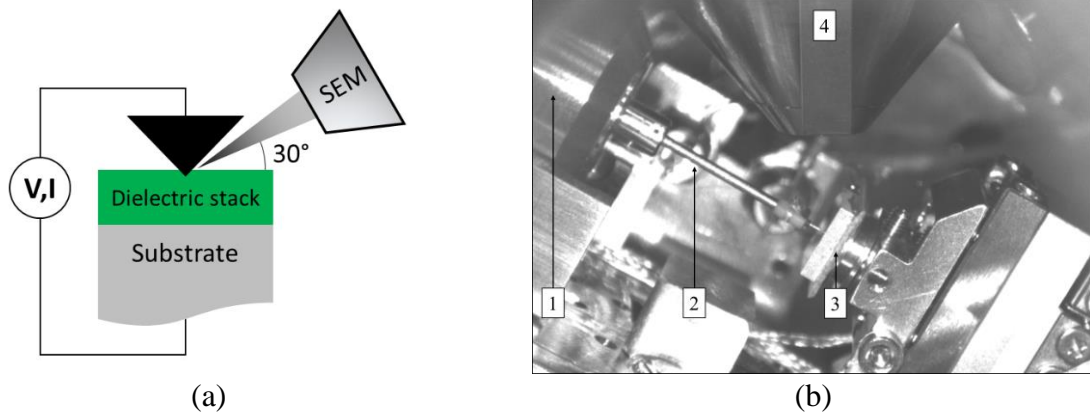


Figure IV.11 – (a) Schéma du dispositif de nanoindentation électrique *in situ* MEB. (b) Vue infrarouge du dispositif une fois intégré dans le MEB (1 = tête du nanoindenteur, 2 = extender + pointe, 3 = Echantillon, 4 = colonne MEB).

Trois différentes géométries de pointes ont été utilisées pendant ces campagnes d’essais de nanoindentation. Deux sont schématisées sur la figure IV.12 et la troisième est présentée dans l’annexe B.1. « Réponse piézoélectrique d’îlots d’AlN avec une pointe Berkovich en carbure de tungstène ». La première pointe (figure IV.12.a) est un poinçon plat de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre, permettant de travailler à aire de contact constante au cours des essais. Une pointe Berkovich (figure IV.12.b) est également utilisée afin d’estimer l’effet de la géométrie de la pointe sur la réponse piézoélectrique du matériau. Ces deux pointes sont en diamant dopé au bore.



Figure IV.12 – Schéma des pointes de nanoindentation utilisées dans cette étude. (a) Poinçon plat de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre en BDD. (b) Pointe Berkovich en BDD.

Après avoir monté l’échantillon sur le dispositif de nanoindentation, il existe une désorientation angulaire entre la surface du poinçon plat et celle de l’échantillon. Cette dernière, ne peut pas être corrigée sur notre système qui ne dispose que de degrés de liberté en translation. Finalement, cet angle a été mesuré expérimentalement et estimé à 0,01 rad ( $0.57^\circ$ ), ce qui est standard pour les systèmes de nanoindentation [157].

Afin de s’assurer que la surface du poinçon plat soit entièrement en contact avec la surface de l’échantillon tout au long de l’essai, une charge mécanique initiale d’environ 10 mN a été appliquée avant de commencer les cycles de charge des tests piézoélectriques.

Le montage pour la caractérisation des échantillons sous forme d’îlots d’AlN par nanoindentation piézoélectrique *in situ* MEB est décrit par un schéma sur la figure IV.13.a. Cette figure montre que les îlots d’AlN subissent une microcompression par la pointe de nanoindentation (poinçon plat dans ce cas de figure). La mesure de courant généré par effet piézoélectrique se fait par l’électromètre décrit dans la partie II.1.1.3. La figure IV.13.b montre

une image MEB de l'échantillon d'AlN dans le MEB pendant la campagne d'essai de nanoindentation piézoélectrique.

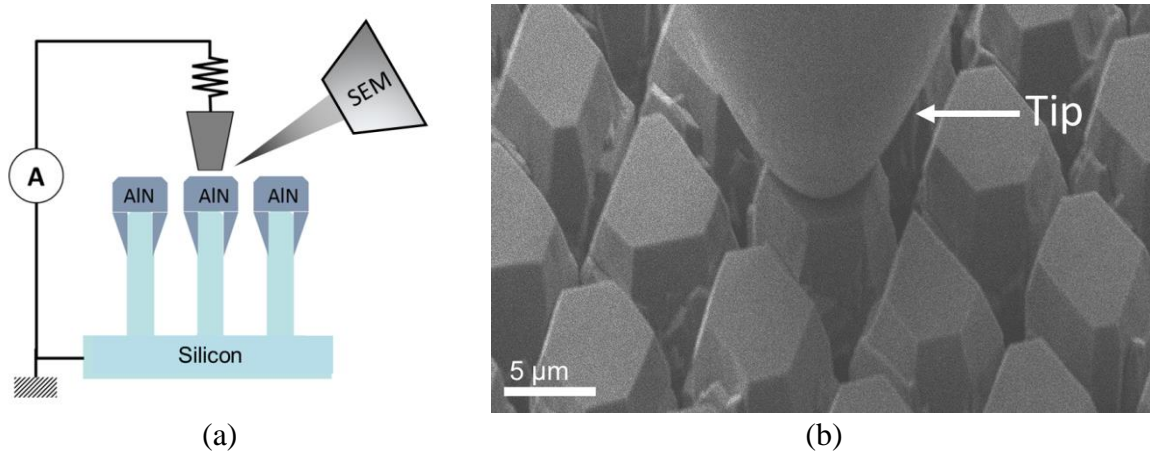


Figure IV.13 – (a) Schéma de l'ensemble du montage pour la caractérisation de l'échantillon d'îlots d'AlN. (b) Vue MEB du même échantillon pendant un test de nanoindentation *in situ* MEB.

## IV.4. Réponse piézoélectrique d'AlN

Le but de cette partie est d'évaluer la réponse électromécanique des structures micrométriques d'AlN grâce à la nanoindentation piézoélectrique *in situ* MEB. L'effet de la géométrie de la pointe ainsi que de la forme de l'échantillon (film ou îlot) seront examinées. Les deux campagnes expérimentales suivantes ont été effectuées (cf. tableau IV.2) :

- Des essais de nanoindentation-piézoélectriques ont d'abord été réalisés sur les îlots d'AlN/*piliers de silicium* avec une pointe de géométrie plane (poinçon plat de 5 μm de diamètre) en diamant dopé au bore BDD.
- Le même type d'essais ont été effectués avec une pointe Berkovich BDD sur les *îlots d'AlN* ainsi que sur *un film continu d'AlN/substrat plan de silicium*.

Pointes	Îlots d'AlN	Film d'AlN
Poinçon plat	x	
Pointe Berkovich	x	x

Tableau IV.2 – Récapitulatif des géométries d'AlN caractérisées lors des trois campagnes de nanoindentation piézoélectrique, et des pointes utilisées.

### IV.4.1. Caractérisation d'îlots d'AlN avec un poinçon plat

La figure IV.14 schématise la première manipulation (système caractérisé et pointe utilisée).



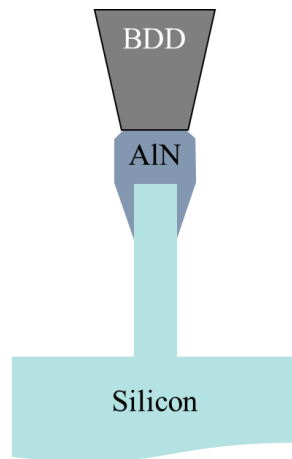


Figure IV.14 – Schéma de l'essai de nanoindentation piézoélectrique sur un îlot d'AlN avec un poinçon plat.

La réponse piézoélectrique des îlots d'AlN a été évaluée par des cycles de charge mécanique effectués par paliers de 10 mN jusqu'à 40 mN (incrément puis décréments). Une courbe typique charge-déplacement obtenue avec le poinçon plat BDD montrant le comportement mécanique réversible de la structure sur trois cycles successifs est présentée sur la figure IV.15. Ceci a été confirmé par l'observation de la zone indentée durant et après l'essai de nanoindentation *in situ* MEB (cf. figure IV.16). En effet, aucune empreinte résiduelle n'a été retrouvée sur l'îlot d'AlN après l'essai.

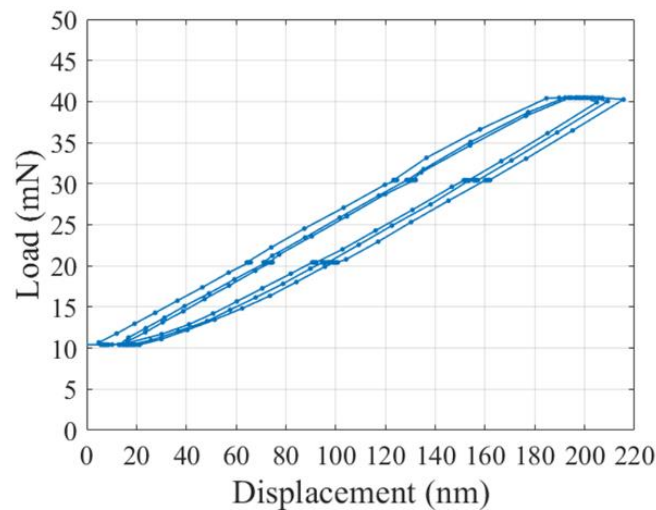


Figure IV.15 – Courbes de charge-déplacement sur trois cycles de force successifs.

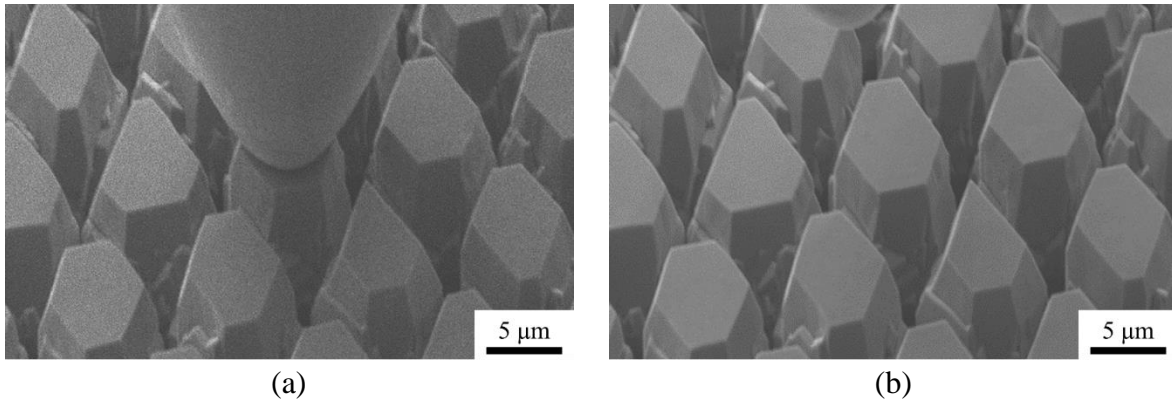


Figure IV.16 – Observation MEB de la zone indentée durant et après l’essai de nanoindentation *in situ* MEB.

Le suivi de la charge mécanique ainsi que du courant induit au cours du temps sur un cycle représentatif est montré en figure IV.17.

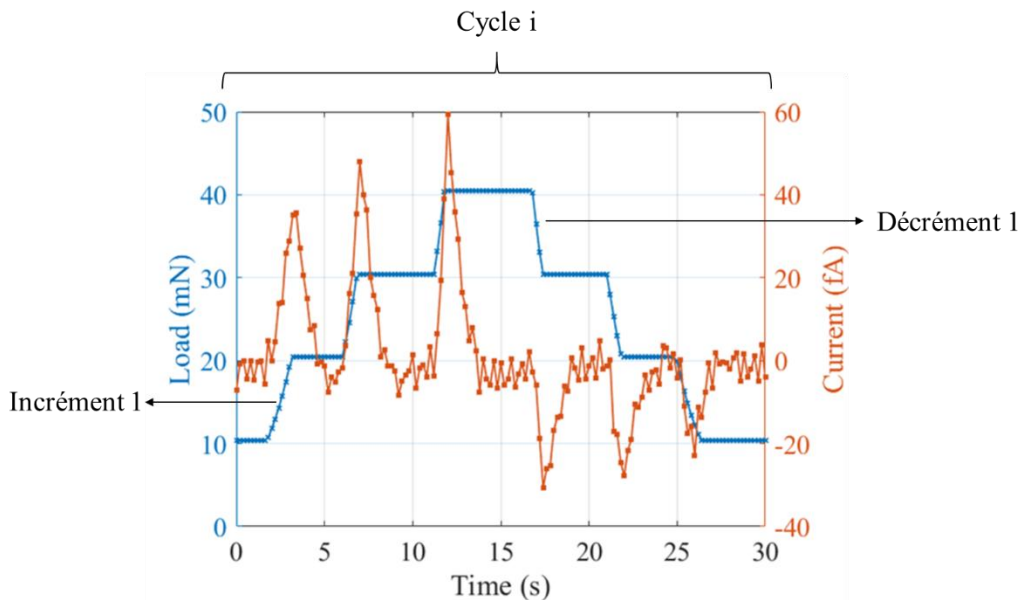


Figure IV.17 – Courant et charge mécanique en fonction du temps sur un cycle de charge-décharge.

Des pics de courant sont clairement observés pour chaque incrément/décément de charge sur la figure IV.17. Les forces de compression entraînent des pics de courant positifs et la décharge (retrait de la pointe) produit un courant négatif. L'amplitude des pics de courant de décharge a une valeur deux fois plus faible que le courant de charge. Les faibles valeurs de courant électrique (quelques dizaines de fA) sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celui rapporté dans la littérature [136], [140].

La très bonne répétabilité de la mesure est illustrée sur la figure IV.18, où la réponse piézoélectrique sur plusieurs cycles de charge successifs se superpose clairement. Les faibles valeurs de courant électrique mesurées montrent la bonne sensibilité du système.

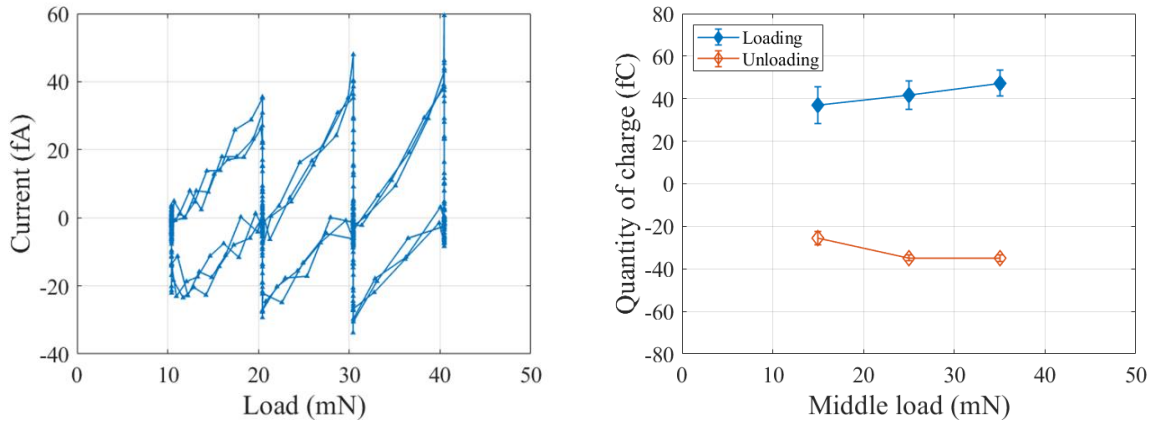


Figure IV.18 – (a) Courant électrique et (b) quantité de charge électrique en fonction de la charge mécanique appliquée sur trois cycles de contrainte successifs.

Ensuite, la quantité de charges générées a été obtenue en intégrant les pics de courant sur leur intervalle temporel. L'ordre de grandeur pour chaque pic de charge électrique est de plusieurs dizaines de fC (cf. figure IV.18.b). Le rapport entre les charges électriques générées et l'incrément de charge mécanique permet alors d'extraire un coefficient piézoélectrique. Cependant, cette méthode ne permet pas de mesurer directement le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  intrinsèque au matériau, mais plutôt un coefficient piézoélectrique efficace  $d_{33\text{eff}}$  [138] incluant plusieurs contributions dont il est complexe de s'affranchir. Ces contributions seront discutées juste après. Il est à noter que les incréments et décréments de charge mécanique ont été effectués à taux de déformation constant, égal à 0,5 %/s. Les essais de nanoindentation étant contrôlés en force, le taux de déformation est défini par  $\dot{F}/F$  où  $\dot{F}$  est la vitesse de charge et  $F$  la force appliquée. Afin de maintenir un taux de déformation constant, la vitesse de charge doit donc varier. La figure IV.19 donne finalement les valeurs mesurées du  $d_{33\text{eff}}$  pour différentes vitesses de charge.

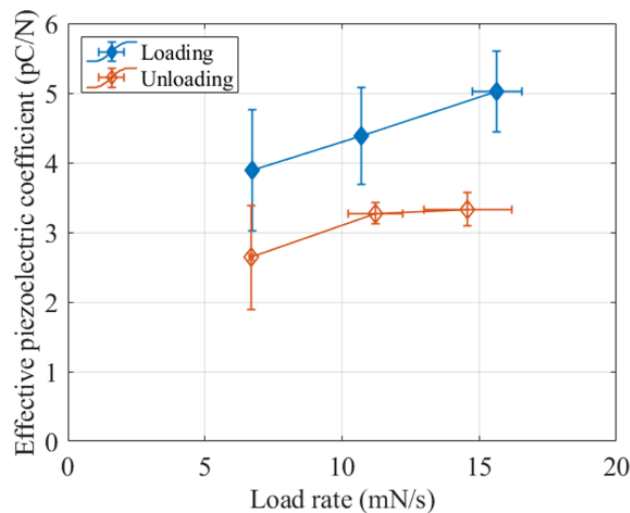


Figure IV.19 – Coefficient piézoélectrique efficace en fonction de la vitesse de chargement et de déchargement.

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant la figure IV.19. D'abord, le coefficient piézoélectrique efficace est dépendant de la vitesse de charge puisqu'il augmente clairement avec cette dernière. Ensuite,  $d_{33\text{eff}}$  dépend également du mode de chargement (charge ou décharge) puisqu'il augmente d'environ 50% entre l'étape de décharge mécanique et celle de chargement. Enfin, les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  sont de l'ordre de quelques picocoulombs par newton. Afin de comprendre ces tendances et le sens physique du coefficient piézoélectrique effectif mesuré, il est important de lister les différentes contributions pouvant y être intégrées. Sur l'appui de la littérature, ces contributions sont potentiellement les suivantes :

- 1- *La polarisation spontanée.* En l'absence de champs externes, la polarisation macroscopique totale d'un solide est la somme de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique induite par la déformation appliquée au matériau. A déformation nulle, en l'absence de toute contrainte dans une couche de nitrure wurzite, une polarisation spontanée non nulle peut être présente [158]. La polarisation spontanée de l'AlN, n'est que 3 à 5 fois plus petite que celle des pérovskites ferroélectriques typiques [158], [159]. Cette polarisation spontanée peut avoir comme origine des défauts cristallins comme par exemple l'irrégularité des tétraèdres de la structure wurzite. Ceci fait varier les distances entre les atomes à fort caractère ionique ce qui génère une polarisation spontanée dirigée suivant l'axe de croissance du matériau [0001] [158]. La wurzite est la structure de symétrie la plus compatible avec l'existence d'une polarisation spontanée [160]. Par conséquent, la polarisation dans ce système de matériau (wurzite) peut posséder à la fois une composante spontanée et une composante piézoélectrique [158].
- 2- *Les propriétés mécaniques du substrat.* Cheng *et al.* [161] ont montré sur l'appui de simulations par FEM que la réponse piézoélectrique de nano-îlots de PSZT par nanoindentation conique et sphérique dépend fortement de la profondeur d'indentation. Ils identifient une profondeur critique de 5% de l'épaisseur des îlots, au-delà de laquelle la réponse mécanique du substrat se manifeste de manière non négligeable. Dans le cas d'un substrat rigide et/ou dur, la déformation de l'îlot va alors être plus forte que dans le cas d'un substrat souple et/ou mou qui accommoderait la déformation. La réponse électrique étant liée au niveau de déformation de l'îlot, elle sera donc différente en fonction des propriétés mécaniques du substrat.
- 3- *La géométrie du système.* Senkevich *et al.* [162] ont mené une étude comparative, réalisée par PFM, de la réponse piézoélectrique d'îlots et de films minces continus de PZT déposés sur un substrat de silicium Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Ils ont montré que la valeur de polarisation spontanée des îlots micrométriques était environ 1,4 fois plus élevée que celle des films continus. Cette différence entre les deux morphologies est expliquée par les auteurs comme la relaxation des contraintes mécaniques de traction causées par le substrat de silicium à la périphérie de l'îlot.
- 4- *L'encastrement du film au substrat.* Pour la mesure des propriétés piézoélectriques des films minces, il faut considérer la liaison du film au substrat. En effet, cela ajoute une contribution du coefficient piézoélectrique transverse  $d_{31}$  dans la mesure du coefficient effectif  $d_{33\text{eff}}$ . Lefki et Dormans [135], [163]–[165] montrent que dans le cas d'un film mince parfaitement lié à un substrat élastique linéaire isotrope, le coefficient piézoélectrique réel  $d_{33}$  peut être déduit à partir du coefficient effectif mesuré  $d_{33\text{eff}}$  par la relation :

$$d_{33} = d_{33eff} + 2d_{31} \frac{S_{13}^E}{S_{11}^E + S_{12}^E} \quad \text{Équation IV.4}$$

avec  $S_{ij}^E$  les complaisances élastiques à champ électrique constant (leurs valeurs pour l'AlN selon [143] sont  $S_{11}^E = 3,0$  ;  $S_{12}^E = -0,9$  ;  $S_{13}^E = -0,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ , et  $d_{31}$  est admis égal à  $-d_{33}/2$ ).

5- *L'effet ferroélectrique.* Certains matériaux piézoélectriques sont aussi ferroélectriques, c'est-à-dire que leur polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. C'est par exemple le cas des PZT ou encore de ZnO. Le coefficient piézoélectrique de ces matériaux est alors dépendant de la vitesse de charge [138]–[140].

Ces contributions étant citées, il peut maintenant être discuté de leur effet dans le cas de cette étude.

La dépendance du coefficient piézoélectrique efficace  $d_{eff}$  entre les étapes de charge et de décharge peut être causée par l'arrangement distinct de la direction de l'axe  $c$  (axe polaire) qui dirige la polarisation le long des grains. Dans notre cas, cette différence observée peut être liée à la polarisation spontanée qui favorise la réponse piézoélectrique pour une certaine direction de sollicitation mécanique par rapport à l'axe polaire [138], [140]. En plus, cette précédente explication est soutenue par Bernardini *et al.* [158], qui montrent que l'AlN a la valeur de polarisation spontanée la plus grande parmi l'ensemble des composés binaires piézoélectriques (seulement 3 à 4 fois plus petite que dans les pérovskites ferroélectriques). Ce point est donc bien en accord avec la polarisation spontanée attendue sur ces îlots d'AlN selon la bibliographie [158].

Quant à la dépendance du coefficient piézoélectrique efficace  $d_{eff}$  à la vitesse de charge, elle est délicate à expliquer. En effet, comme il vient d'être dit, elle est généralement observée sur les matériaux ferroélectriques où la cinétique de dépolarisation modifie la réponse globale. Cependant, l'AlN n'est pas connu pour avoir un comportement ferroélectrique.

Concernant l'influence des propriétés du substrat sur la réponse piézoélectrique de l'îlot, les essais effectués dans cette étude permettent de s'en affranchir. L'effet piézoélectrique direct est causé par l'application d'une contrainte (cf. équation IV.1), ce qui est notre cas (application d'une force sur l'aire définie du poinçon plat). La réponse piézoélectrique mesurée est donc indépendante de la déformation relative de l'îlot par rapport au substrat, en supposant que cette déformation est élastique.

La réversibilité du comportement mécanique lors des cycles de charge suggère également que l'îlot est parfaitement lié au substrat de silicium (aucune délamination). La contribution du coefficient piézoélectrique transverse  $d_{31}$  doit donc être prise en compte.

Il est à noter que les valeurs du coefficient piézoélectrique effectif  $d_{33eff}$  variant entre 2 et 5 pC/N sont en parfait accord avec les données rapportées sur les films minces d'AlN [135], [143], [164].

Finalement, les faibles valeurs de courant électrique présentées sur la figure IV.17 (quelques dizaines de fA) s'expliquent à la fois par la faible réponse piézoélectrique liée à l'utilisation de l'AlN (de nombreux travaux de la littérature se concentrent sur des structures de type pérovskite) et/ou par la petite surface de contact qui constitue l'interface pointe/échantillon

puisque le poinçon plat utilisé a un diamètre de 5  $\mu\text{m}$ . En effet, ce diamètre de pointe utilisé est inférieur d'un ou deux ordres de grandeur au diamètre de contact typique obtenu avec des pointes sphériques [137], [139]. Ce point illustre la grande sensibilité du présent instrument, qui ouvre la voie aux tests de matériaux à réponse piézoélectrique modérée et/ou à la caractérisation de structures à petite échelle (micrométriques).

Afin de s'assurer de l'origine piézoélectrique du signal mesuré précédemment, la même procédure a été appliquée à un film de silice amorphe, qui n'a généré aucun signal électrique comme le montre la figure IV.20.

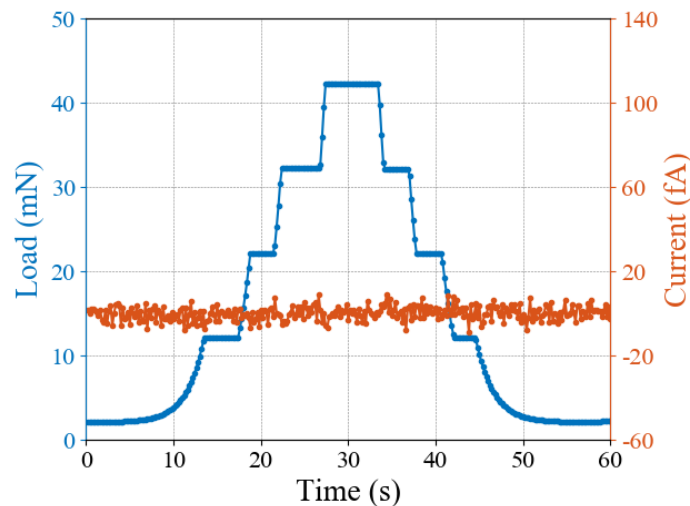


Figure IV.20 – Evolution de la charge mécanique et de la réponse en courant en fonction du temps sur la silice amorphe, matériau non-piézoélectrique.

#### Conclusion partielle :

Pour conclure, des essais de nanoindentation-piézoélectriques ont été réalisés sur des *îlots d'AlN sur piliers de silicium* avec un poinçon plat. Des cycles de charge/décharge mécanique successifs, comprenant chacun plusieurs paliers de force, ont été effectués et la réponse piézoélectrique de l'AlN en courant a été mesurée. Grâce à la répétabilité et sensibilité des mesures, un coefficient piézoélectrique efficace a pu être déterminé. Il a été montré que ce coefficient piézoélectrique augmentait avec la vitesse de charge et était plus petit à la décharge qu'en chargement. Enfin, sur l'appui de la littérature, il est probable que le coefficient piézoélectrique mesuré intègre différentes contributions comme celle de coefficients transverses dus à la complexité de la réponse du système ou encore celle de la polarisation spontanée de l'AlN.

### IV.4.2. Caractérisation d'îlots d'AlN avec une pointe Berkovich

Afin d'estimer l'effet de la géométrie de la pointe d'indentation sur la réponse piézoélectrique de l'AlN, un indenteur Berkovich a été utilisé en plus du poinçon plat. Il peut être rappelé que la géométrie Berkovich, contrairement à celle du poinçon plat, possède des

singularités géométriques (apex et arrêtes de la pyramide) pouvant être à l'origine de l'introduction de défauts structuraux dans le matériau. Par ailleurs, l'aire de contact entre la surface de la pointe et celle de l'échantillon va évoluer d'un niveau de charge mécanique à l'autre, ce qui est encore une fois une différence notable par rapport à l'indentation avec un poinçon plat. Enfin, les champs de déformation induits par une pointe Berkovich et un poinçon plat sont différents.

La figure IV.21 présente le schéma du système caractérisé et la pointe utilisée.

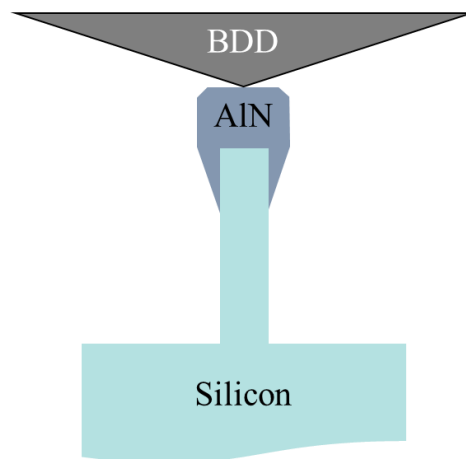


Figure IV.21 – Schéma de l'essai de nanoindentation piézoélectrique sur un îlot d'AlN avec un une pointe Berkovich.

Afin de voir l'effet de la géométrie de pointe sur la réponse piézoélectrique, il a été appliqué des cycles de charge mécanique avec une pointe Berkovich et le courant électrique généré sous champ électrique externe nul a été mesuré. Les essais de nanoindentation sont réalisés avec une pointe Berkovich en diamant dopé au bore (BDD) sur les *îlots d'AlN/piliers de silicium* ainsi que sur *un film continu d'AlN/substrat plan de silicium*. La figure IV.22 montre les différents cycles de charge appliqués sur un même îlot d'AlN ainsi que le courant électrique mesuré en fonction du temps. Il est à noter que le cycle initial de charge (noté cycle 0) est constitué d'un seul incrément.

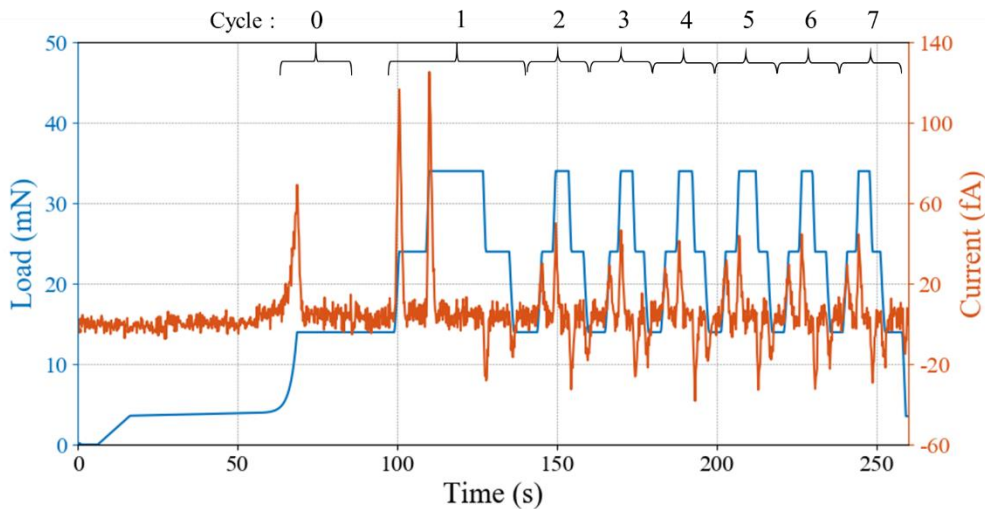


Figure IV.22 – Evolution de la charge mécanique et de la réponse en courant en fonction du temps sur un îlot d’AlN avec une pointe Berkovich.

Comme dans la partie IV.4.1, la quantité de charge générée a été obtenue en intégrant les pics de courant sur leur intervalle temporel. Le coefficient piézoélectrique efficace  $d_{33\text{eff}}$  a ensuite été calculé en faisant le rapport entre les charges électriques générées et l’incrément de charge mécanique. La figure IV.23 donne les valeurs du  $d_{33\text{eff}}$  pour le premier incrément (à même vitesse de charge) des différents cycles. Il est observé que pour le premier cycle de charge, le coefficient piézoélectrique est trois à quatre fois plus élevé que celui des autres cycles, que ce soit en incrément ou décrément de charge.

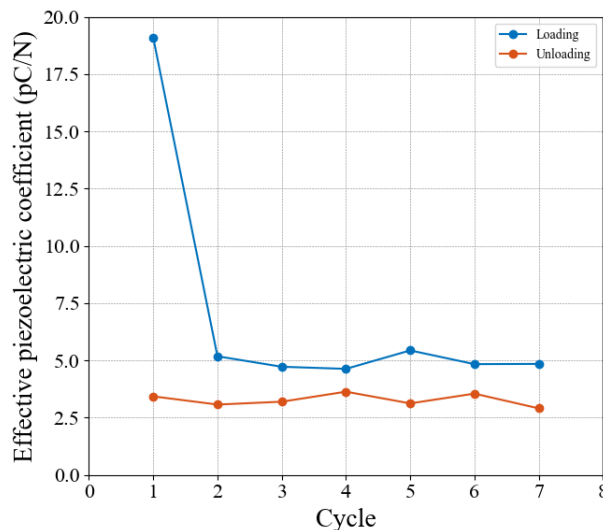


Figure IV.23 – Evolution du coefficient piézoélectrique efficace au cours de différents cycles de charge/décharge sur un îlot d’AlN avec une pointe Berkovich au cours du premier incrément (15 à 25 mN).

Ce phénomène peut être attribué aux défauts structuraux introduits par la pointe Berkovich lors de sa pénétration dans le matériau. En effet, les singularités géométriques de la pointe Berkovich peuvent engendrer des défauts dans le matériau, se comportant comme des chemins de conduction préférentiels (cf. figure IV.24.b). Pour soutenir cette hypothèse, les



empreintes résiduelles ont été retrouvées par MEB. Il est clairement observé sur la figure IV.24.a que la pointe Berkovich a laissé une empreinte pyramidale dans l'îlot ce qui est la signature d'événements irréversibles causés par l'introduction de défauts structuraux. Ce raisonnement est cohérent avec le fait qu'aucune dégradation structurale n'a été observée dans le cas de la microcompression avec le poinçon plat, indenteur ne présentant pas de singularité.

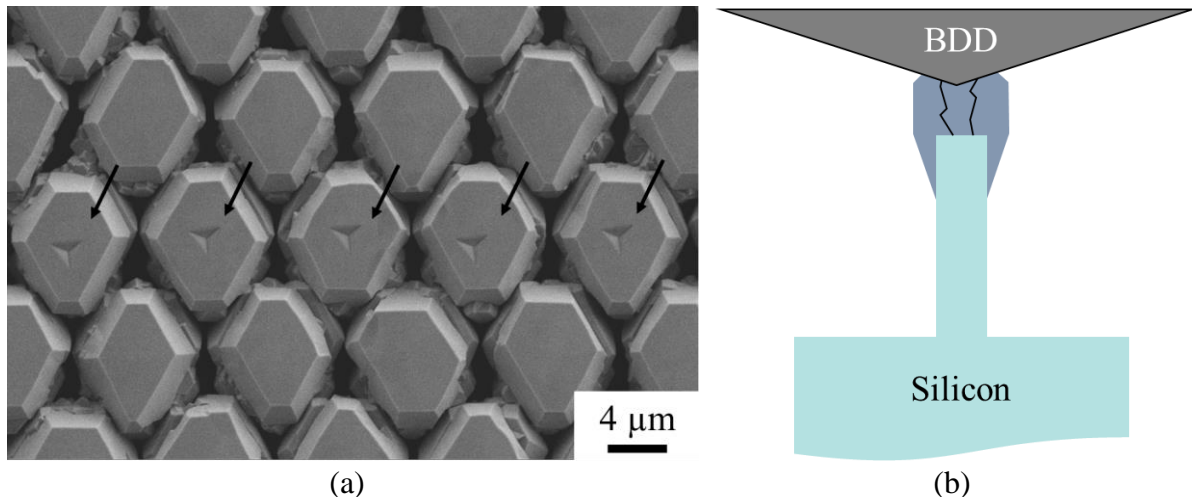


Figure IV.24 – (a) Image MEB des empreintes résiduelles (pointées par des flèches) laissées sur les îlots d'AlN avec une pointe Berkovich. (b) Schéma du système. La pointe Berkovich introduit des défauts dans le matériau menant à des fuites de courant électrique (schématisées par les deux traits noirs).

La réponse piézoélectrique élevée obtenue avec une pointe Berkovich durant le premier cycle de charge mécanique, comparée aux cycles suivants, peut être due à une vitesse de charge plus grande. En effet, il a été montré dans la partie précédente que le coefficient piézoélectrique efficace augmentait avec la vitesse de charge. Cependant, cette hypothèse a été écartée en comparant deux cycles successifs dont les incréments ont été réalisés à même vitesse de charge. La figure IV.25 montre finalement que ce phénomène résultant de l'indenteur Berkovich ne dépend pas de la vitesse de charge.

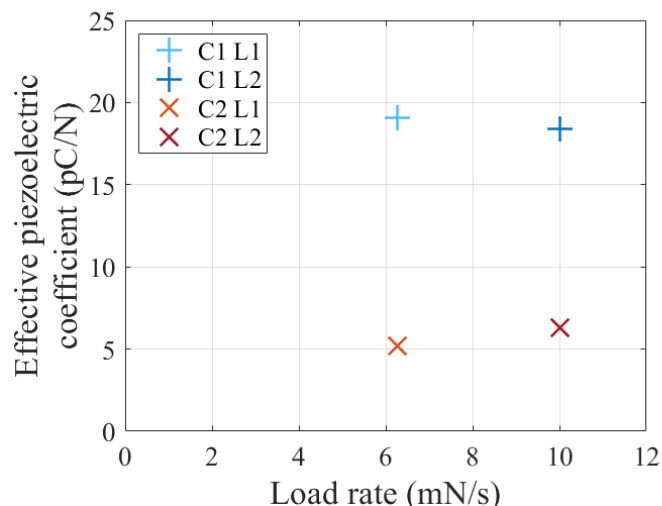


Figure IV.25 – Evolution du coefficient piézoélectrique efficace en fonction de la vitesse de chargement pour deux cycles de charge (« Cycle » C1 et C2) contenant chacun deux incréments (« Loading » L1 et L2) dans le cas de l'indentation des îlots avec une pointe Berkovich.

Conclusion partielle :

L'indentation avec une pointe Berkovich montre finalement l'importance de l'état cristallin sur la réponse piézoélectrique de l'AlN. En particulier, il a été montré que l'introduction de défauts structuraux pouvait diminuer de plus d'un facteur 3 la valeur du coefficient piézoélectrique efficace.

### IV.4.3. Caractérisation de film d'AlN avec une pointe Berkovich

Des essais de nanoindentation piézoélectriques ont été réalisés d'une part sur des *îlots d'AlN déposés sur des piliers de silicium* et d'autre part sur un *film continu d'AlN sur un substrat de silicium massif* et ce avec une pointe Berkovich. L'objectif est de comparer la réponse piézoélectrique de différentes géométries d'AlN (film et îlot). La figure IV.26 présente le schéma du système caractérisé et la pointe utilisée.

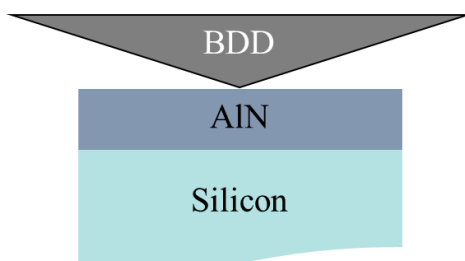


Figure IV.26 – Schéma de l'essai de nanoindentation piézoélectrique sur un film continu d'AlN avec une pointe Berkovich.

La figure IV.27 montre un cycle de charge appliqué à un îlot d'AlN (cf. figure IV.27.a) et celui appliqué à un film continu d'AlN (cf. figure IV.27.b). Le courant électrique généré par l'application de la charge mécanique est également représenté sur ces graphiques.

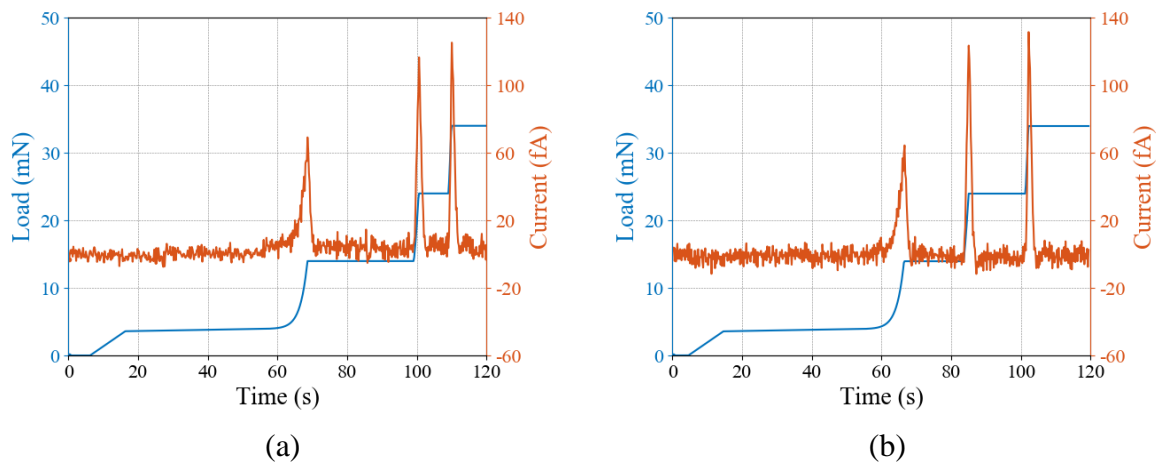


Figure IV.27 – Evolution de la charge mécanique et de la réponse en courant en fonction du temps sur (a) un îlot d'AlN et (b) un film continu d'AlN avec une pointe Berkovich à même vitesse de charge pour un incrément donné.

Il peut être observé sur la figure IV.27 que de la même manière que sur les îlots d'AlN, l'indentation d'un film continu provoque des réponses piézoélectriques différentes au cours d'incrément successifs de charge. En effet, que cela soit pour l'îlot ou pour le film continu, la hauteur du pic de courant augmente avec le nombre d'incrément de charge, alors que sa largeur (étendue temporelle du signal) diminue. Afin de quantifier l'évolution de la réponse piézoélectrique au cours du temps à chaque incrément de charge pour les deux géométries d'échantillon, la quantité de charge a de nouveau été calculée par intégration temporelle des pics de courant. Le coefficient piézoélectrique efficace a ensuite été déduit en normalisant les quantités de charge par les incréments de force qui ici ont tous les mêmes valeurs, soit 10 mN. La figure IV.28 présente l'évolution du coefficient piézoélectrique efficace au cours des trois incréments de charge visualisés sur la figure IV.27.

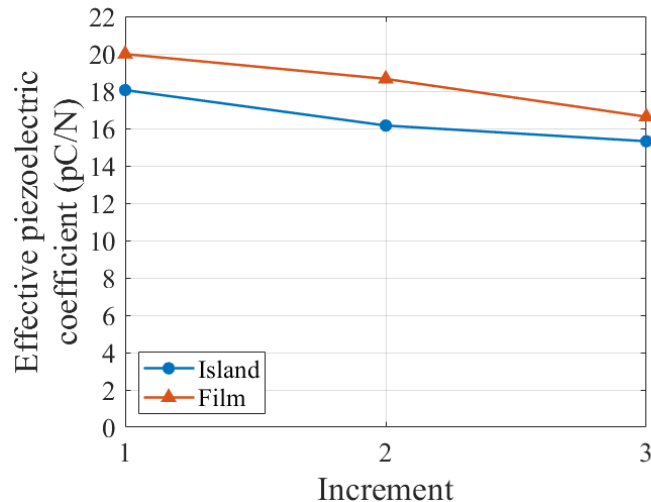


Figure IV.28 – Evolution du coefficient piézoélectrique efficace au cours de trois incréments de charge dans le cas de l'indentation d'un îlot et d'un film continu d'AlN avec une pointe Berkovich.

Deux tendances peuvent être notées sur la figure IV.28. D'abord, pour les deux géométries d'échantillon, le coefficient piézoélectrique efficace diminue au fil des incréments de charge et donc de la vitesse de charge. D'autre part, pour un incrément donné, la réponse piézoélectrique du film d'AlN est environ 10 % plus élevée que celle de l'îlot. Il faut être conscient que la vitesse de charge varie en fonction des incréments. D'après la partie IV.4.1, plus la vitesse de charge est grande, plus le coefficient  $d_{33\text{eff}}$  est élevé. Or ici, la tendance est inversée. D'un côté, la diminution du  $d_{33\text{eff}}$  en fonction des incréments de charge est la signature des défauts structuraux injectés dans le matériau par la pointe Berkovich qui participe à dégrader la réponse piézoélectrique de l'AlN malgré l'augmentation de la vitesse de charge. D'un autre côté, à même vitesse de charge, la différence de 10 % observée entre les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  de l'îlot et du film peut être due au manque de statistique (test unique). Malgré cette difficulté, on peut supposer que la réponse piézoélectrique de ces échantillons est essentiellement contrôlée par la dégradation mécanique de l'AlN.

Pour conclure sur cette partie, il a été démontré que l'imagerie MEB *in situ* permet de positionner précisément la pointe d'indentation sur des structures piézoélectriques à une échelle micrométrique. La sensibilité et la répétabilité des essais permettent le suivi et l'analyse quantitative de la réponse piézoélectrique (faible signal électrique), ouvrant ainsi la voie à la caractérisation de structures à petite échelle avec une réponse piézoélectrique modérée. Ce chapitre a également permis de caractériser le comportement piézoélectrique de l'AlN pour différentes géométries (îlot et film). Le coefficient piézoélectrique efficace a ainsi été quantifié.



# Chapitre V – Etude d’un système multicouche par nanoindentation électrique *in situ* MEB

Les empilements de films minces sont largement utilisés dans des applications fonctionnelles dans les domaines de la microélectronique, de l’optoélectronique, de l’électronique de puissance, ... Ces systèmes multicouches sont élaborés par des technologies planaires qui permettent de déposer successivement des films minces les uns sur les autres. Le système final est souvent complexe puisqu’il peut être composé d’une succession de matériaux avec des comportements électriques et mécaniques très différents : conducteur, semi-conducteur, diélectrique et fragile, ductile.

Au cours de leur cycle de fabrication et de leur fonctionnement, ces systèmes sont soumis à des contraintes mécaniques, par exemple durant les étapes de packaging (découpe, clivage, sciage, ...) [166], [167], et à des contraintes thermomécaniques en fonctionnement (cyclage thermique, dilatation thermique, ...) [168]–[170]. Ces contraintes peuvent conduire à l’endommagement mécanique des empilements (initiation et propagation de fissures, décohésion d’interfaces, ...) ou encore à leur dégradation électrique (fuites, claquage, ...), tous deux menant à des défaillances du dispositif. La prévention des défaillances, le choix des matériaux et leur dimensionnement passent donc inévitablement par la compréhension des mécanismes intervenant lorsque de tels systèmes sont soumis à des contraintes à la fois mécaniques et électriques.

Dans ces empilements, les films ont des épaisseurs pouvant varier de la dizaine de nanomètres à la dizaine de microns. A cette échelle, la nanoindentation est donc une technique convenant particulièrement bien à la caractérisation des propriétés mécaniques des multicouches [171], [172]. La nanoindentation électrique *in situ* MEB est d’ailleurs parfaitement adaptée à la caractérisation de ces systèmes puisqu’elle permet à la fois :

- d’étudier les réponses mécanique et électrique de l’empilement soumis à des contraintes mécanique et électrique externes ;
- d’être sensible électriquement à la dégradation mécanique du système ;
- d’imager en temps réel la dégradation des matériaux en surface.

Ce chapitre est structuré en deux sections : l’une consacrée aux mesures et observations expérimentales, la seconde dédiée à l’analyse des mesures avec l’appui de simulations numériques (méthode des éléments finis FEM).

## V.1. Sensibilité électrique à la dégradation mécanique d'un film diélectrique

### V.1.1. Matériaux et méthode

Le système étudié ici est un exemple typique d'un empilement multi-matériaux de puces microélectroniques. La couche supérieure est composée de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . C'est une couche de passivation permettant de protéger l'ensemble de la puce de l'humidité et des contaminants ambiants [173]–[176]. L'empilement est constitué :

- d'un substrat de silicium Si monocristallin orientée (001) d'épaisseur  $675\ \mu\text{m}$  ;
- d'une couche de silice  $\text{SiO}_2$  de  $450\ \text{nm}$  d'épaisseur déposée par « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition » (PECVD) ;
- d'une couche d'un alliage métallique polycristallin  $\text{Al}_{98,96}\text{Si}_{1,00}\text{Cu}_{0,04}$  d'épaisseur  $3\ \mu\text{m}$  déposée par pulvérisation cathodique ;
- d'une couche d'encapsulation composée d'un nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe de  $1,3\ \mu\text{m}$  déposé par PECVD [175], [177], [178] à basse température (environ  $400\ ^\circ\text{C}$ ) en utilisant un mélange gazeux  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$ .

Une image MEB d'une coupe transversale de ce système est montrée en figure V.1.

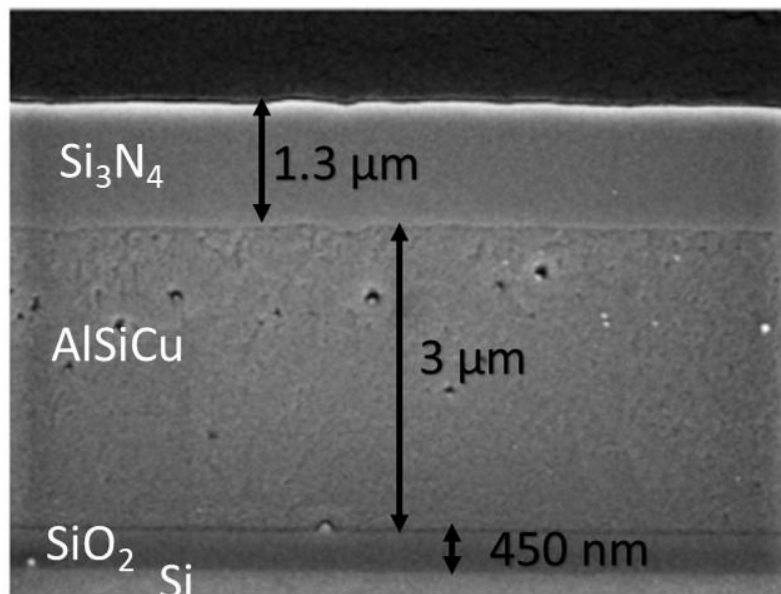


Figure V.1 – Image MEB d'une coupe transversale de l'empilement fonctionnel  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

L'objectif de l'étude présentée dans cette section est de profiter des capacités du dispositif de nanoindentation fonctionnalisé *in situ* MEB non seulement pour viser une zone à indenter (cf. chapitre III et chapitre IV) mais également pour imagier en temps réel la dégradation mécanique du système sous sollicitation mécanique. Pour ce faire, deux campagnes de nanoindentation électrique ont été menées :

- Campagne 1 : essais *in situ* MEB afin de corrélérer les évènements mécaniques et électriques notés sur les courbes brutes  $F - h$  et  $I - h$  aux observations directes, issues de l'imagerie en temps réel.
- Campagne 2 : essais permettant l'amélioration de la sensibilité aux courants de fuite (mesure des courants de fuite très faibles), en s'affranchissant des limitations de gamme de mesure électrique dues au faisceau électronique du MEB (cf. partie II.2.1 du chapitre II).

Il est à noter que ces deux campagnes ont été réalisées avec une pointe de géométrie cube-coin pour permettre un large champ de vision de la zone indentée sous les  $60^\circ$  de tilt de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau lors de la campagne *in situ* MEB. En outre, une pointe cube-coin permet d'atteindre une déformation mécanique plus importante qu'une géométrie Berkovich. Les campagnes d'essais 1 et 2 seront présentées dans les parties V.1.2 et V.1.3 respectivement.

### V.1.2. Campagne 1 : Imagerie en temps réel de la dégradation mécanique d'un film fragile

Les essais de nanoindentation électrique figurant dans cette partie ont été réalisés *in situ* MEB. L'application de la polarisation électrique ainsi que l'acquisition de sa réponse électrique ont été faites avec le module ResiScope. Par soucis de lisibilité, les résistances électriques mesurées avec ce module ont été traduites en courant (rapport de la tension appliquée par la résistance mesurée). Pour chaque indent effectué, la tension de polarisation a été maintenue constante au cours de l'enfoncement de la pointe à une valeur de 10 V. La figure V.2 schématise le dispositif.

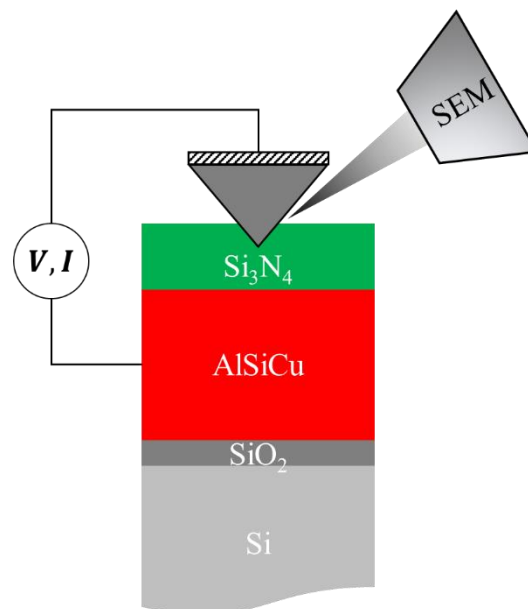


Figure V.3 – Schéma du dispositif permettant la caractérisation du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  lors de la première campagne *in situ* MEB.



Une vingtaine d'indents ont été réalisés sur l'empilement  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec une charge maximale de 45 mN, correspondant à une profondeur de pénétration de la pointe cubicoïn d'environ  $3,5 \mu\text{m}$ . La figure V.4 présente le suivi continu de la charge mécanique et du courant électrique au cours de l'enfoncement de la pointe, sur un seul indent représentatif.

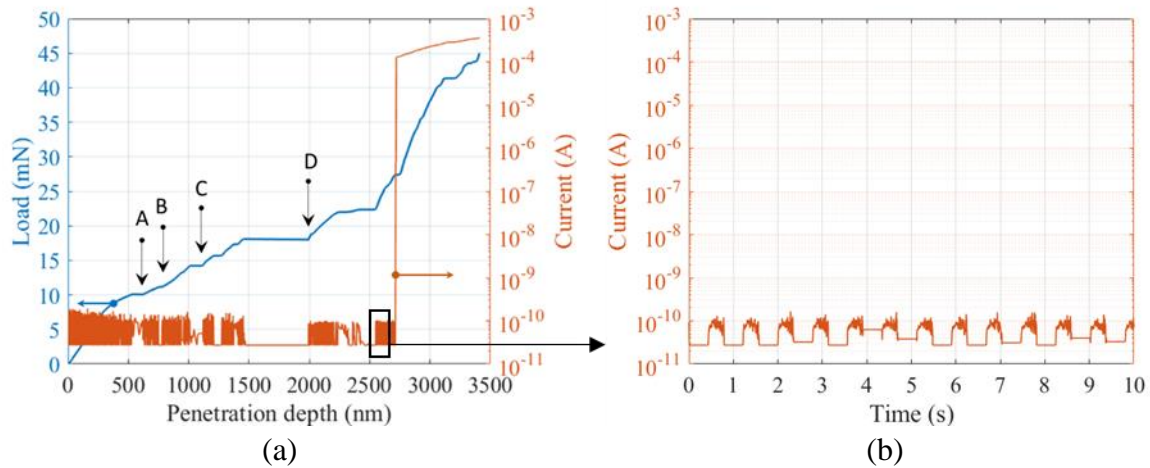


Figure V.4 – (a) Courbes de charge mécanique  $F - h$  et de courant électrique  $I - h$  obtenues à partir d'un essai de nanoindentation-résistive *in situ* sur l'empilement  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  sous une polarisation électrique de 10 V. (b) Courbes de courant électrique contenant le courant parasite du faisceau MEB.

D'un point de vue mécanique, il peut être observé sur la figure V.4.a une succession de sauts de déplacement à charges constantes au cours du test, appelés « pop-in ». Comme les essais de nanoindentation sont pilotés en force, ces plateaux horizontaux correspondent à des enfoncements brusques de la pointe dans l'échantillon. Dans le cas du présent système, ces pop-in peuvent être attribués sans ambiguïté grâce à la littérature [179]–[181] à de la fissuration du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et/ou à de la décohésion d'interface(s). D'un point de vue électrique, deux points sont à noter. Premièrement, la réponse en courant du système est sous le seuil de détection du ResiScope qui est de l'ordre de 100 pA. Deuxièmement, le courant mesuré est parasité par le faisceau électronique du MEB jusqu'à environ  $2,7 \mu\text{m}$  de profondeur, puis un saut de courant de plus de 6 ordres de grandeur apparaît à cette même profondeur, avant que le courant finisse par augmenter lentement de manière continue jusqu'à la fin du test. Le courant parasite lié au faisceau électronique du MEB est de l'ordre de 150 pA comme le montre la figure V.4.b.

Afin de corréliser ces évènements à des mécanismes physiques intervenant dans le(s) matériau(x), cet essai de nanoindentation-résistive a été entièrement imagé en temps réel sous un format vidéo. La figure V.5 présente des captures d'écrans extraites aux instants critiques du test, soit après les principaux pop-in observés sur la figure V.4.a.

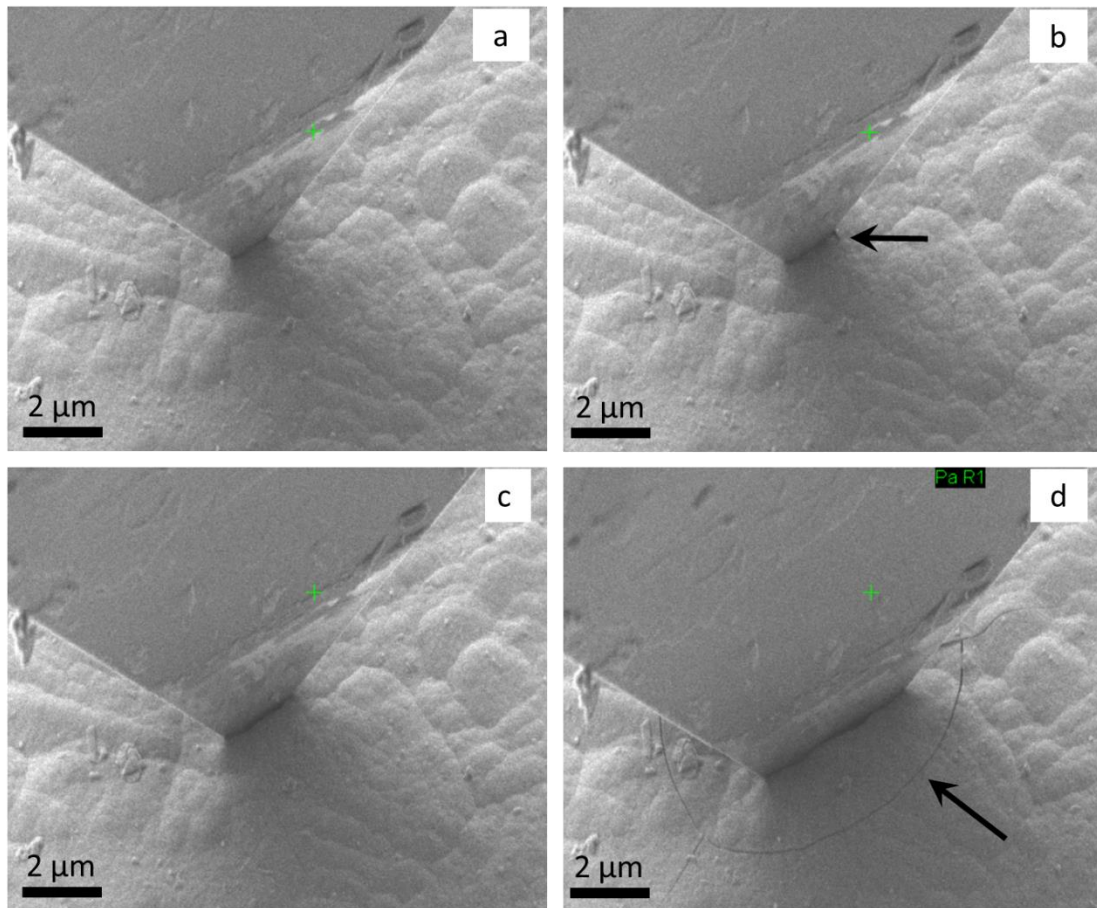


Figure V.5 – Captures d’écran à 4 instants de l’essai de nanoindentation-résistive présenté en figure V.4. Les étiquettes a, b, c et d correspondent aux pop-in annotés de cette même figure.

En corrélant les observations de la figure V.5 avec la courbe de charge de la figure V.4.a, il peut être noté que les 3 premiers pop-in (a, b et c) ne sont liés à aucune trace en surface du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le plus long pop-in d’une longueur de plus de 500 nm apparaissant pour un couple de profondeur-charge de ( $h = 1454 \text{ nm}$  ;  $F = 18 \text{ mN}$ ) est quant à lui associé à une fissure orthoradiale visible en surface du film de nitrure (flèche sur image d).

Des simulations numériques menées par la méthode des éléments finis [182] montrent que dans le cas de l’indentation de ce système avec une pointe Berkovich, les pop-in ne laissant pas d’empreinte en surface sont induits par des fissures coniques qui s’amorcent à l’interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}$  et se propagent jusqu’à une zone de compression située sous l’apex de la pointe. Cette famille de fissures n’émerge alors jamais en surface, puisque leur propagation prend fin dans la zone de compression. Les fissures orthoradiales apparaissent quant à elles à des profondeurs d’indentation plus grandes, s’amorcent en surface du film de nitrure pour des positions supérieures au rayon de contact, et se propagent vers l’interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}$ . Cette étude numérique souligne également que la décohésion de l’interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}$  ne joue aucun rôle sur la propagation des fissures coniques et orthoradiales, et n’engendre pas non plus l’apparition d’un nouveau pop-in. Il est cependant nécessaire de rester prudent quant à l’interprétation des expériences montrées ici sur l’appui des résultats numériques exposés dans [182]. La géométrie des pointes utilisées n’étant pas la même, le champ de contraintes dans le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  au cours de l’indentation est également différent, ce qui est critique du

point de vue de l'endommagement par fissuration. Le scénario conduisant à identifier les pop-in a, b et c aux fissures coniques est donc crédible mais non vérifié. Le pop-in d est quant à lui clairement identifié à la fissure orthoradiale grâce aux mesures *in situ* MEB seulement.

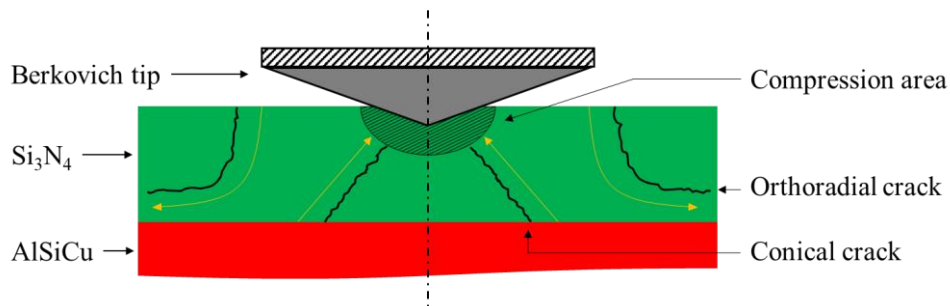


Figure V.6 – Schéma représentant la fissuration du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  au cours de l'indentation avec une pointe Berkovich. Les flèches jaunes montrent la direction de propagation des fissures.

Après s'être intéressé à la corrélation entre courbe de charge et imagerie, il peut être discuté l'origine de la fuite de courant, qui a lieu à une profondeur supérieure à celles des principaux pop-in. Pour expliquer cela, des images MEB ont été prises sur une coupe transverse réalisée par abrasion ionique d'un indet. La figure V.7 présente les images MEB avant (cf. figure V.7.a) et après abrasion ionique (cf. figure V.7.b).

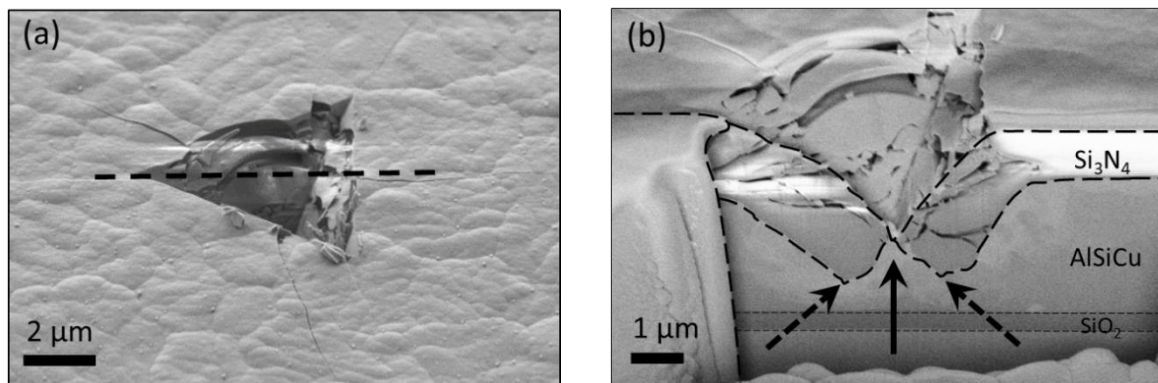


Figure V.7 – (a) Image MEB d'un indet avant abrasion ionique. Les traits pointillés indiquent la position de la coupe transverse effectuée par la suite. (b) Image MEB après abrasion ionique. Les flèches pointillées soulignent les bords du film de nitrure et la flèche pleine pointe l'extrusion de l'AlSiCu à travers le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Sur la figure V.7.b, il est observé la rupture du film de nitrure en son centre, laissant le métal AlSiCu s'extruder (flèche centrale en trait plein sur image (b)). Cela signifie que la pointe touchait le métal en fin d'indentation, et que finalement, l'augmentation drastique du courant à  $2,7 \mu\text{m}$  de profondeur correspond au court-circuit électrique entre la pointe et le métal. L'augmentation plus faible de courant au-delà  $2,7 \mu\text{m}$  de profondeur correspond alors à l'extrusion d'AlSiCu qui s'amplifie à mesure que l'on déforme/endommage le film de nitrure. Ceci est la signature de l'augmentation de l'aire de contact entre la pointe et le métal AlSiCu. Ces événements sont chronologiquement décrits sur la figure V.8.

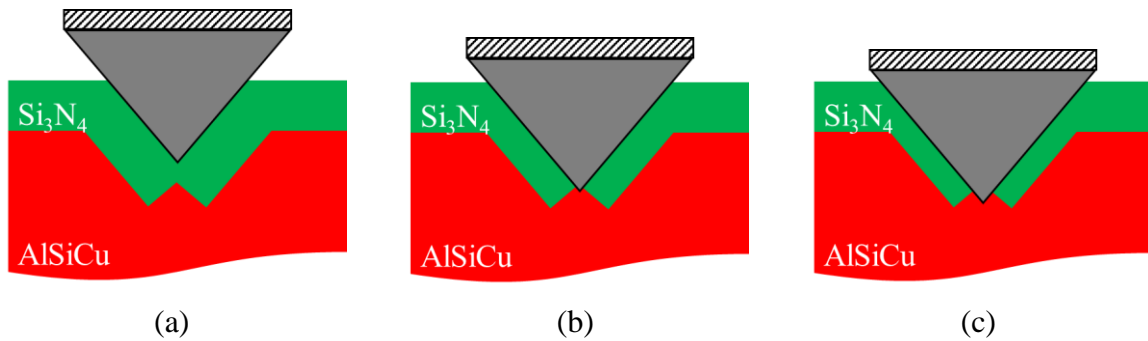


Figure V.8 – Schéma représentant le contact pointe/échantillon pour des profondeurs (a)  $h < 2,7 \mu\text{m}$ , (b)  $h = 2,7 \mu\text{m}$  et (c)  $h > 2,7 \mu\text{m}$ .

Le ResiScope limite la plage de courant mesurable à des valeurs supérieures à  $10^{-10}$  A. D'un autre côté, le faisceau électronique du MEB ajoute un signal parasite de l'ordre de  $1.5 \times 10^{-10}$  A. Pour s'affranchir de ces deux problèmes, des mesures effectuées sans faisceau MEB avec le Keithley 6430 qui est sensible à de faibles courants ( $10^{-15}$  A) ont été réalisées et sont présentées dans la sous-section suivante.

### V.1.3. Campagne 2 : sensibilité électrique à la dégradation mécanique

Des indents avec une charge maximale de 45 mN ont été effectués sur l'empilement  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  sans le faisceau MEB pour ne pas avoir l'effet de l'injection de charges sur les mesures électriques. Par ailleurs, le module électrique permettant d'appliquer la tension et de mesurer le courant résultant a été remplacé par le Keithley 6430 qui permet d'être sensible à des courants de l'ordre du fA (cf. partie II.1.1.3 du chapitre II). La figure V.9 présente les réponses mécanique et électrique à un essai de nanoindentation-résistive sous 10 V, obtenues sur un indenteur représentatif.

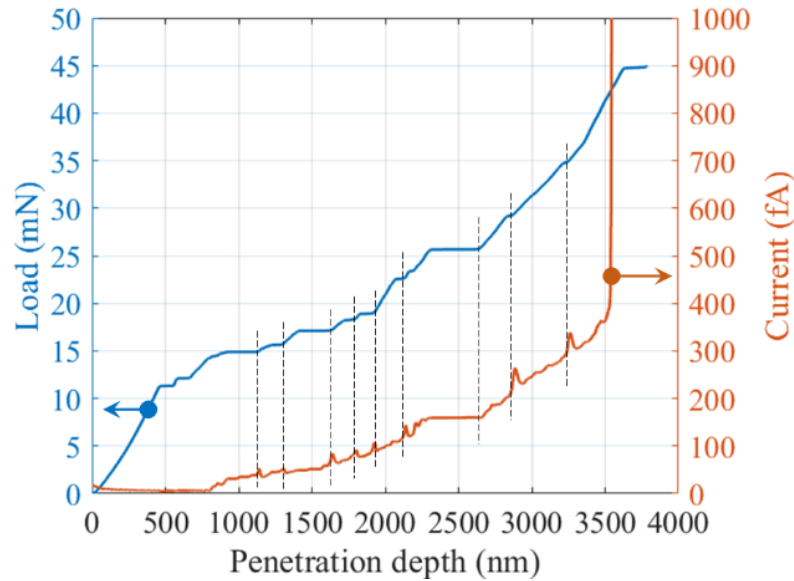


Figure V.9 – Courbes de charge mécanique  $F - h$  et de courant électrique  $I - h$  obtenues à partir d'un essai de nanoindentation-résistive *ex situ* sur l'empilement  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  sous une polarisation électrique de 10 V.

L'essai présenté en figure V.9 permet cette fois de mettre en évidence des courants de fuite à travers le diélectrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dès 800 nm de profondeur (peu après le premier pop-in à 400 nm de profondeur). Le courant de fuite augmente ensuite de manière quasi-continue, avec un niveau compris entre le fA et 400 fA, jusqu'à ce que l'augmentation drastique de courant apparaisse comme observé dans la sous-section précédente (court-circuit induit par l'extrusion du métal à travers le diélectrique rompu). La grande sensibilité électrique aux évènements mécaniques peut être également soulignée (traits pointillés sur la figure V.9). Finalement, l'augmentation du courant de fuite entre 700 nm et 3,5  $\mu\text{m}$  est attribuée à la création de défauts structuraux dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui vont se comporter comme des chemins préférentiels de conduction [44]. La figure V.10 schématise des chemins de conduction préférentiels (flèches) pouvant être causés par des défauts structuraux lors de l'indentation.

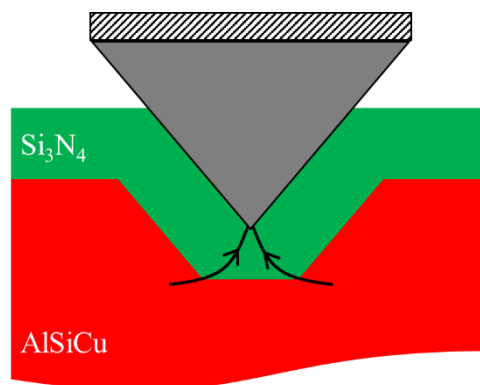


Figure V.10 – Schéma représentant des chemins de conduction préférentiels (flèches) pouvant être causés par des défauts structuraux lors de l'indentation.

### Conclusion partielle :

Le travail présenté dans cette section souligne la capacité de la nanoindentation électrique *in situ* MEB à caractériser des systèmes fonctionnels complexes tels que des empilements multicouches. L'excellente sensibilité électrique de cet équipement (mesure de courant en deçà de 10 fA) est très intéressante afin d'accéder à l'acquisition de courants de fuite sur des films isolants tels que des diélectriques, mais aussi pour détecter et identifier certains évènements mécaniques. Enfin, l'imagerie en temps réel offerte par l'intégration du dispositif sous MEB permet le positionnement précis de l'indenteur sur des zones microscopiques, ainsi que la discrimination des mécanismes de défaillance mécanique.

## V.2. Effet d'une sous-couche ductile sur l'endommagement mécanique d'un film fragile

### V.2.1. Essais de nanoindentation avec et sans couche ductile

Le travail présenté dans cette section consiste à mettre en évidence l'effet d'une sous-couche ductile sur l'endommagement mécanique d'un film fragile. Pour cela, des essais de nanoindentation instrumentée ont été réalisés sur le système étudié dans la section précédente ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) mais également sur une autre zone de cet échantillon ne présentant pas la couche ductile d'AlSiCu ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Les épaisseurs de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de  $\text{SiO}_2$  et de Si sont identiques dans les zones avec ou sans AlSiCu, et sont données dans la section précédente. Par ailleurs, ces tests ont été effectués avec un indenteur Berkovich. La figure V.11 montre des courbes de charge représentatives obtenues à partir des systèmes (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  et (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

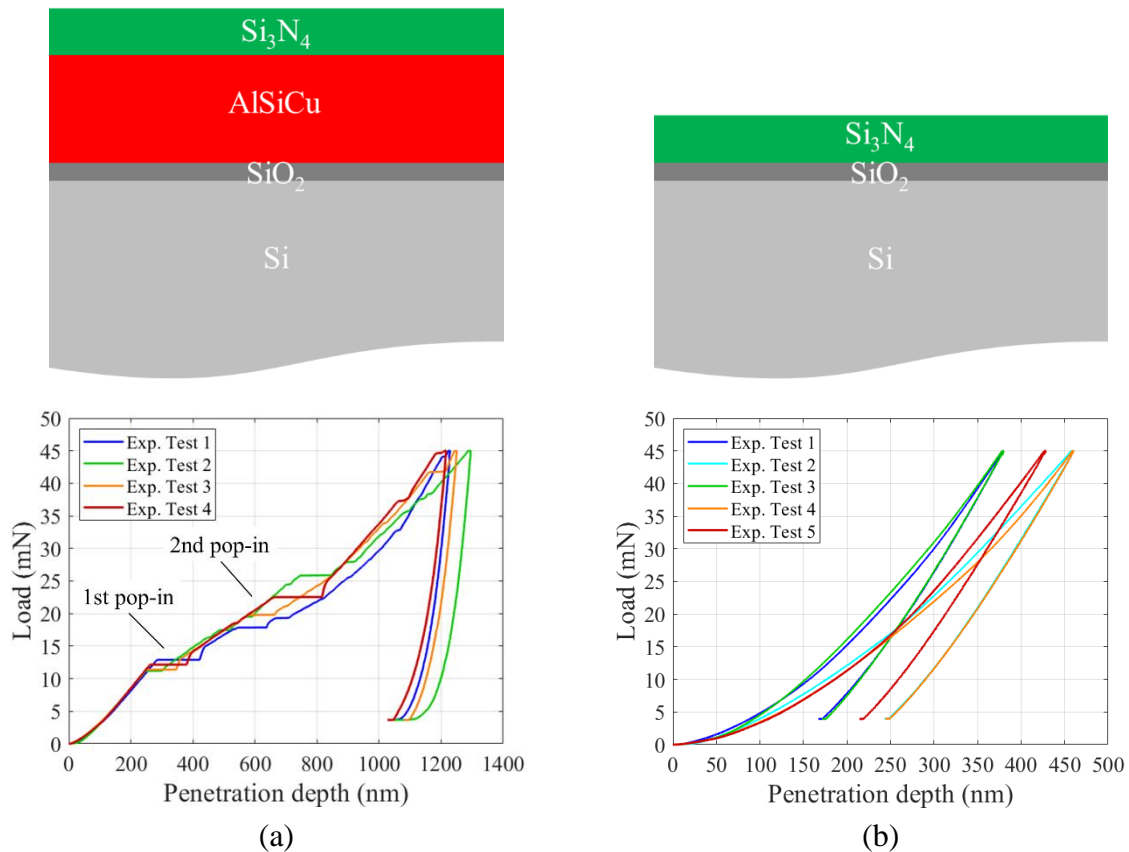


Figure V.11 – Schémas et courbes de charge représentatives obtenues à partir des systèmes (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AlSiCu/SiO<sub>2</sub>/Si et (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si par nanoindentation avec une pointe Berkovich.

Concernant l'empilement Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AlSiCu/SiO<sub>2</sub>/Si (cf. figure V.11.a), chacune des courbes de charge présente deux pop-in. Le premier est très reproductible et apparaît pour une charge de 12 mN. Le second est quant à lui beaucoup plus dispersé [182] et a lieu pour des charges comprises entre 17 et 27 mN environ. Dans le cas du présent système, ils sont la signature de l'endommagement par fissuration du film fragile de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Une étude numérique simulant ces essais de nanoindentation par la méthode des éléments finis réalisé par M. Rusinowicz [182] a permis de décrire complètement ces évènements mécaniques, leur chronologie, et les propriétés d'endommagement de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en découlant. Elle a notamment montré que ces deux pop-in étaient causés par la propagation de deux familles de fissures, l'une *conique* s'amorçant à l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AlSiCu et se propageant jusqu'à une zone de compression située sous l'apex de la pointe, et l'autre *orthoradiale* apparaissant en surface du film de nitrure pour des positions supérieures au rayon de contact, et se propageant vers l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AlSiCu. La figure V.12 atteste du bon accord entre la prédiction de la simulation numérique et l'expérience, visualisée par une image MEB d'une coupe transverse FIB. Tous les détails de la description de ce système sont donnés dans [182].

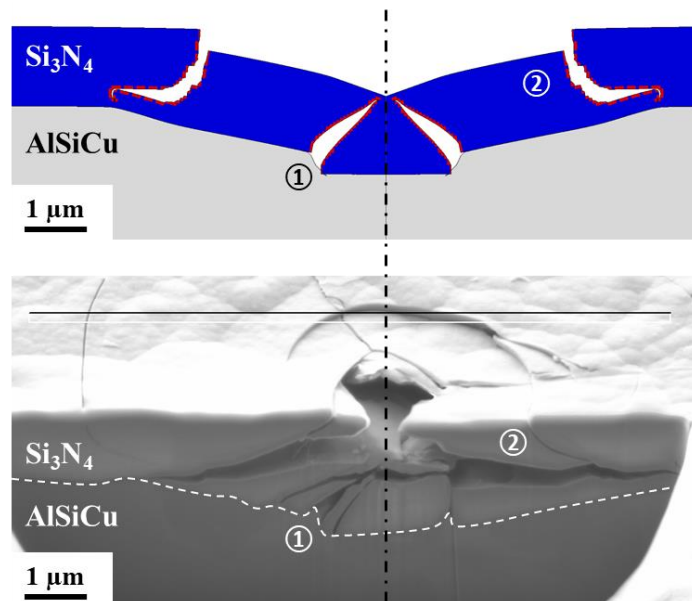


Figure V.12 – Confrontation de la prédiction de la simulation numérique à une image MEB d’une coupe transverse FIB d’un échantillon  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  indenté avec une pointe Berkovich à une charge de 45 mN.

Sur le second empilement, la figure V.11.b représentant les courbes de charge du système sans AlSiCu, peut quant à elle être décrite par les quatre points suivants. Premièrement, il est observé une forte dispersion entre les courbes de charge des différents indents. Deuxièmement, l’inflexion des courbes de charge est plus importante sans AlSiCu plutôt qu’avec AlSiCu (profondeurs de pénétration 2 à 3 fois moins élevées à niveaux de charge égaux). Troisièmement, la décharge mécanique n’est pas superposée à la charge. Et quatrièmement, aucun pop-in n’est cette fois présent, contrairement au cas avec AlSiCu.

A propos de la dispersion des courbes de charge, des images MEB ont été prises pour visualiser l’état de surface du nitrure de silicium (cf. figure V.13). Il peut être remarqué sur cette dernière figure que la surface de l’échantillon présente une grande rugosité (avec des particules d’une taille de l’ordre du micron et une densité relativement importante). Or les indents ont une profondeur maximale d’environ 400 nm, soit un rayon de contact de l’ordre de 1,2  $\mu\text{m}$  avec une pointe Berkovich, ce qui correspond à la taille des rugosités. La dispersion des courbes de charge peut donc être entièrement expliquée par cette forte rugosité de surface.



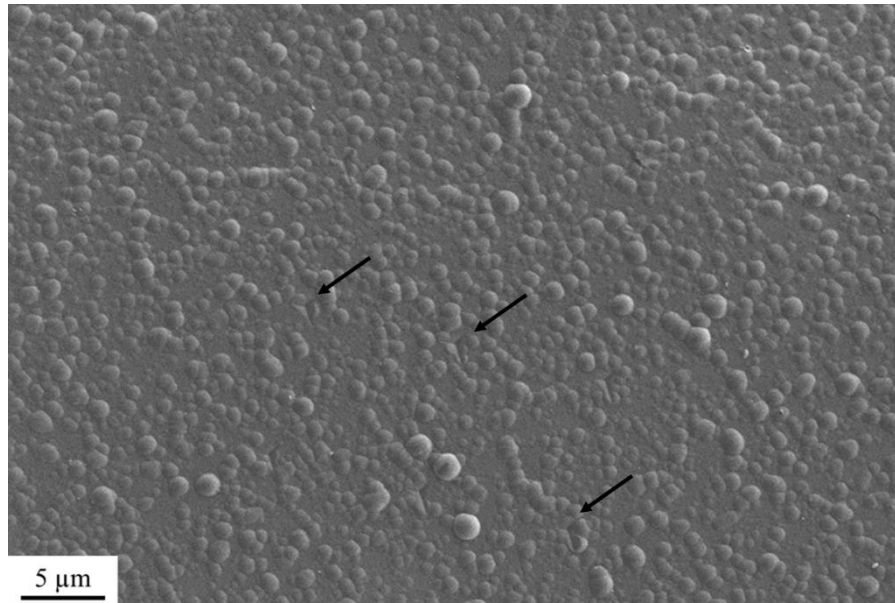


Figure V.13 – Image MEB de l'état de surface du nitrure de silicium dans le cas du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec les flèches noires montrant quelques indents.

Le deuxième point (l'inflexion des courbes de charge) s'explique aisément par le fait qu'en présence d'AlSiCu, la réponse mécanique globale du système est celle d'un film rigide ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sur une couche ductile (AlSiCu), se déformant beaucoup sous une charge donnée due à la déformation plastique du métal. Au contraire, sans AlSiCu, la réponse mécanique du système est celle d'un empilement rigide, se déformant peu sous une charge donnée.

Le troisième point (charge et décharge mécaniques non superposées) traduit le fait qu'un événement irréversible s'est produit pendant l'étape de chargement mécanique. Cela peut-être de la plasticité, de la fissuration, ou encore de la décohésion d'interface.

Le quatrième point (absence de pop-in), tout comme le troisième, mérite une étude approfondie afin de comprendre la raison pour laquelle aucun pop-in n'est présent en absence de couche ductile, ainsi que le mécanisme (plasticité, fissuration, décohésion d'interface...) conduisant à la réponse mécanique globale du système mesurée sur les courbes de charge. Pour répondre à cette problématique, le modèle numérique développé dans [182] a été utilisé et modifié en retirant la couche d'AlSiCu. La prochaine sous-section sera donc dédiée à l'introduction de ce modèle numérique.

## V.2.2. Modélisation numérique du système $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Le modèle numérique présenté ici a été développé et appliqué par Morgan Rusinowicz dans le cadre de sa thèse [183]. Il a été utilisé dans un premier temps dans [182] pour décrire le système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  puis dans un deuxième temps pour le système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (sans AlSiCu). Ce travail numérique a été combiné aux travaux expérimentaux et les résultats sont présentés dans cette section. Les éléments principaux du modèle sont les suivants.

Les calculs numériques ont été effectués par la méthode des éléments finis (FEM) via le logiciel commercial ABAQUS<sup>®</sup>, dans le cadre d'une modélisation 2D axisymétrique visant à reproduire l'essai d'indentation. Un indenteur est alors amené au contact de l'échantillon en mode « déplacement contrôlé » dans une première étape (chargement), puis retiré de la surface de l'échantillon dans une seconde étape (décharge). Le modèle est constitué de quatre parties :

- un indenteur parfaitement rigide dont l'angle définissant le profil conique est équivalent à l'angle d'ouverture d'une géométrie Berkovich ( $70,32^\circ$ ) ;
- le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  d'épaisseur  $1,3 \mu\text{m}$  ;
- la couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $0,5 \mu\text{m}$  ;
- le substrat de Si d'épaisseur  $6 \mu\text{m}$ .

La taille latérale de toutes les couches a été fixée à un rayon de  $15 \mu\text{m}$  de sorte que les champs mécaniques générés dans l'échantillon par l'indentation n'interagissent pas avec les bords de l'échantillon.

Un contact rigide sans frottement a été défini entre la surface de l'indenteur et la surface haute du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La couche de  $\text{SiO}_2$  est quant à elle parfaitement liée à la couche inférieure de Si. L'interaction entre le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et la couche de  $\text{SiO}_2$  sera discutée dans la sous-section suivante.

Le comportement mécanique des couches a été modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes, définies par un module de Young  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$ . Seul le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été enrichi avec une loi d'endommagement qui sera donnée dans la sous-section suivante, tout comme les propriétés élastiques des différents matériaux.

En termes de conditions aux limites, un déplacement vertical est appliqué sur la surface haute de la pointe alors que la surface basse du Si est encastée. De plus, les degrés de liberté de translation horizontale et de rotation autour de l'axe de symétrie ont été bloqués sur toutes les surfaces des parties confondues avec l'axe de symétrie.

Une intégration temporelle dynamique implicite a été employée afin de calculer la réponse quasi-statique du système à cause de la forte non-linéarité du problème. Par ailleurs, les forts niveaux de déformation intrinsèques à l'essai d'indentation ont nécessité de se placer dans le cadre de la mécanique des « grands déplacements ». Le solveur ABAQUS<sup>®</sup>/standard a été utilisé pour résoudre les équations régissant le problème mécanique.

Finalement, le maillage a été réalisé avec des éléments bilinéaires à 4 nœuds (CAX4R dans ABAQUS<sup>®</sup>). La taille des éléments dans le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est de  $50 \text{ nm}$ .

La figure V.14 schématise le modèle numérique venant d'être décrit.

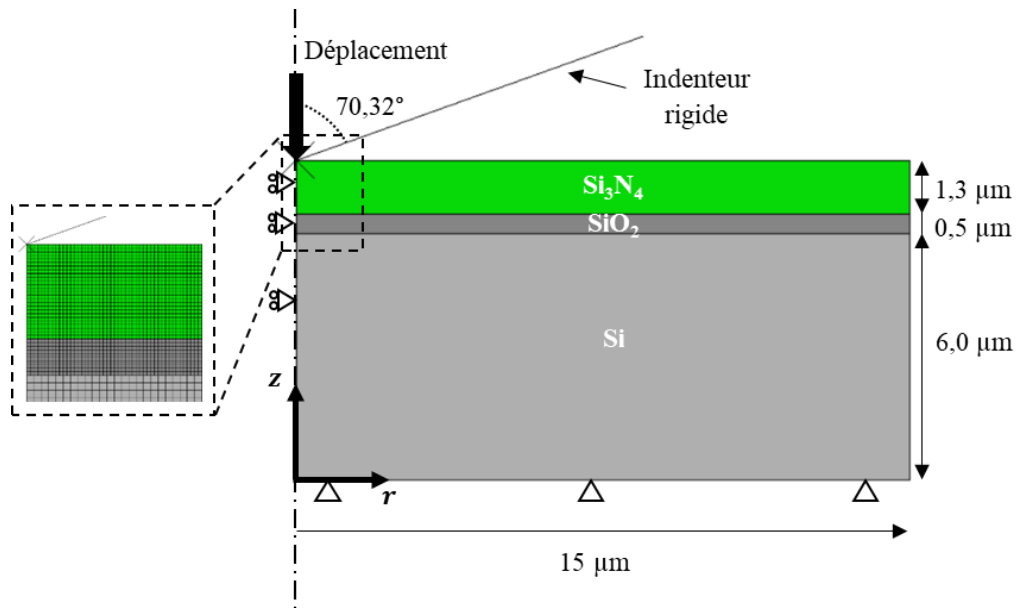


Figure V.14 – Modèle numérique consistant à simuler l’essai d’indentation de l’empilement  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  par une pointe Berkovich.

### V.2.3. Méthodologie

Cette sous-section a pour but d’établir une méthodologie visant à mettre en évidence l’effet d’une sous-couche ductile sur l’endommagement d’un film fragile. Cette méthodologie repose à la fois sur l’exploitation des courbes de charge expérimentales et sur le modèle numérique introduit dans la sous-section précédente.

En premier lieu, la fissuration du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et la décohésion de l’interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  ont été rendu possibles par l’implémentation d’un modèle de zones cohésives intégrant des lois d’endommagement bilinéaires. Ce dernier est décrit en détail dans [182] et ne sera donc pas développé dans ce manuscrit.

Concernant le film, deux paramètres matériaux doivent être introduits dans le modèle :

- La contrainte de rupture  $\sigma^{0, \text{film}}$ . Le critère d’amorce de fissure est alors défini avec la contrainte maximale principale en traction  $\sigma_{\text{max}}$  tel que :

$$\frac{\sigma_{\text{max}}}{\sigma^{0, \text{film}}} = 1 \quad \text{Équation V.1}$$

- Le travail de rupture  $G_c^{\text{film}}$  contrôlant la propagation de la fissure dans le film.

L’interface nécessite quant à elle trois paramètres à introduire dans le modèle :

- Les tractions critiques normale  $T_n^{0, \text{int}}$  et tangentielle  $T_t^{0, \text{int}}$ . L’amorce de la décohésion d’interface est alors définie sur l’appui des tractions normale  $T_n$  et tangentielle  $T_t$  par le critère quadratique suivant :

$$\left(\frac{T_n}{T_n^{0,int}}\right)^2 + \left(\frac{T_t}{T_t^{0,int}}\right)^2 = 1 \quad \text{Équation V.2}$$

- Le travail de rupture  $G_c^{int}$  contrôlant la propagation de la décohésion d'interface.

Tous les paramètres des lois (propriétés élastiques et d'endommagement) ont préalablement été déterminés par analyse inverse dans les travaux de Rusinowicz *et al.*[182]. Le tableau V.1 donne les valeurs numériques correspondantes.

Comportement mécanique	Matériau / Interface	Propriété
Elastique	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$E = 160 \text{ GPa}$
		$\nu = 0,27$
	SiO <sub>2</sub>	$E = 68 \text{ GPa}$
		$\nu = 0,17$
	Si	$E = 165 \text{ GPa}$
		$\nu = 0,22$
Endommagement	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\sigma^{0, film} = 2,5 \text{ GPa}$
		$G_c^{film} = 1 \text{ J/m}^2$
	Interface	$T_n^{0,int} = 100 \text{ MPa}$
		$T_t^{0,int} = 100 \text{ MPa}$
		$G_c^{int} = 1 \text{ J/m}^2$

Tableau V.1 – Valeurs numériques des propriétés des matériaux et de l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> d'après Rusinowicz *et al.*[182].

La méthodologie ayant pour objectif de décrire les courbes de nanoindentation expérimentales du système Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si avec une pointe Berkovich repose alors sur plusieurs calculs, chacun d'eux permettant de tester une hypothèse sur le comportement mécanique des matériaux/interface (élasticité, plasticité, fissuration ou décohésion d'interface). Dans la prochaine sous-section, les courbes de charge issues des six calculs suivants seront donc présentées et confrontées à une courbe de charge expérimentale :

*Calcul 1* : matériaux élastiques linéaires isotropes et couches parfaitement liées.

*Calcul 2* : fissuration dans le film de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et couches parfaitement liées.

*Calcul 3* : matériaux élastiques linéaires isotropes et décohésion de l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

*Calcul 4* : plasticité dans le silicium et couches parfaitement liées.

*Calcul 5* : plasticité dans le nitrure de silicium et couches parfaitement liées.

*Calcul 6* : plasticité dans le nitrure de silicium et décohésion de l'interface Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

## V.2.4. Résultats et discussions

Afin de comprendre quels sont les mécanismes physiques responsables de la réponse mécanique du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  mesurée par nanoindentation, six calculs numériques ont été menés. Chacun de ces calculs a pour but de tester une hypothèse quant au comportement des matériaux (élasticité, plasticité, fissuration, ...). L'objectif est alors de trouver le mécanisme, ou une combinaison de mécanismes, de sorte que la courbe de charge numérique se superpose à la courbe de charge expérimentale. Cette analyse inverse a été effectuée à la fois sur l'étape de charge et de décharge mécanique. Les valeurs des propriétés mécaniques apparaissant dans les lois de comportement ont également été mises en perspective avec celles de la littérature afin de s'assurer de leur crédibilité. Il est à noter qu'en raison de la dispersion des courbes de charge expérimentales (due à la rugosité de la surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) une seule courbe a été isolée. La détermination quantitative des propriétés matériaux peut donc en être affectée, sans pour autant remettre en cause l'exploitation semi-quantitative des résultats expérimentaux.

### Calcul 1 : matériaux élastiques linéaires isotropes et couches parfaitement liées.

Dans le premier calcul, le comportement de tous les matériaux du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  a été supposé élastique linéaire isotrope et les couches sont parfaitement liées les unes aux autres. Le module élastique et le coefficient de Poisson de chacun des matériaux sont donnés dans le tableau V.1. La figure V.15 présente les résultats de la simulation, avec en (a) la confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique, et en (b) une cartographie de la contrainte de Von Mises à une profondeur d'indentation de 430 nm.

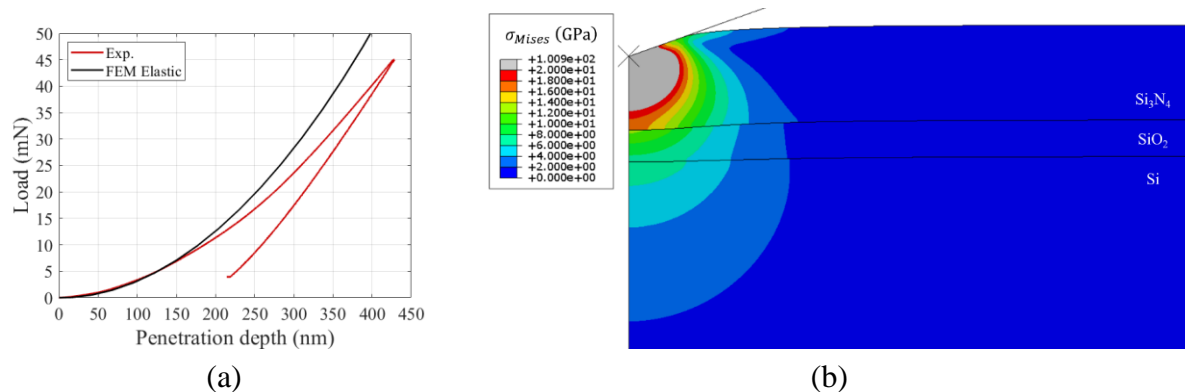


Figure V.15 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, les matériaux sont décrits par des lois élastiques linéaires isotropes et les couches sont parfaitement liées les unes aux autres. (b) Cartographie de la contrainte de Von Mises à une profondeur d'indentation de 430 nm.

Sur la figure V.15.a, il est observé qu'à profondeur donnée, le niveau de charge dans la simulation est supérieur à celui de l'expérience à partir de 150 nm de profondeur environ. En deçà de cette profondeur, les courbes expérimentale et numérique sont superposées. Par ailleurs, du fait des comportements purement élastiques implémentés dans le modèle, la décharge mécanique est parfaitement superposée à la charge dans la simulation. Bien que ce modèle

simpliste ne permette pas de décrire la réalité, il montre que l'intégration d'un mécanisme dissipatif est nécessaire.

Sur la figure V.15.b, il est remarqué que les niveaux de contrainte de Von Mises pour une profondeur d'indentation de 430 nm sont très importants. Ces derniers peuvent atteindre localement 100 GPa dans le film de nitrure et 7 GPa dans le substrat de silicium. Au vu de leur limite élastique de l'ordre de 7-12 GPa [184], [185] et de 4 GPa [186], [187] respectivement, de la plasticité dans l'un et/ou l'autre de ces matériaux pourrait être un bon candidat pour expliquer la réponse mécanique globale du système à l'essai d'indentation. Cette hypothèse sera testée dans les calculs 4 et 5 décrits dans la suite de cette sous-section.

Calcul 2 : fissuration dans le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et couches parfaitement liées.

Comme dit précédemment, Rusinowicz *et al.* [182] ont déterminé les propriétés d'endommagement du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (contrainte et travail de rupture) à partir de simulations numériques reproduisant les essais de nanoindentation réalisés sur le système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Le même modèle de zones cohésives contenant les mêmes paramètres (propriétés données dans le tableau V.1) a donc été intégré dans le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du présent système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Les propriétés élastiques restent quant à elles inchangées et les couches sont toujours parfaitement liées les unes aux autres. La figure V.16.a donne les courbes de charge expérimentale et numérique issues de ce calcul, alors que la figure V.16.b présente une cartographie de la contrainte principale maximale à une profondeur d'indentation de 430 nm. Sur cette dernière figure, l'échelle de couleur a été filtrée avec une limite basse à 0 (les zones noires sont en compression) et une limite haute à 2,5 GPa (les zones grises dépassent le critère d'amorce de fissures).

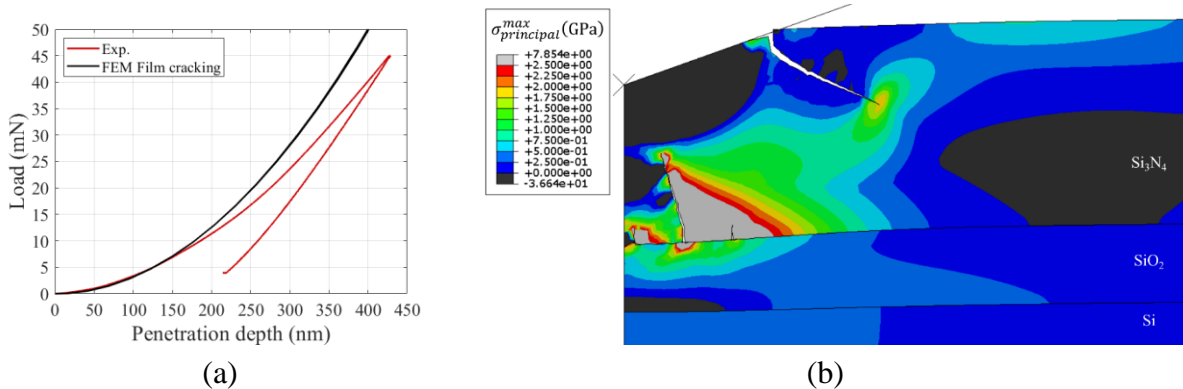


Figure V.16 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  intègre une loi d'endommagement en plus de sa loi élastique linéaire isotrope. Le comportement des autres matériaux est modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes et les couches sont parfaitement liées les unes aux autres. (b) Cartographie de la contrainte principale maximale à une profondeur d'indentation de 430 nm.

Il peut être vu sur la figure V.16.a que la courbe de charge simulée est quasiment identique à celle du calcul 1, soit au cas du système parfaitement élastique. La décharge mécanique est notamment superposée au chargement. La figure V.16.b montre pourtant que des fissures se

sont amorcées dans le film et que deux d'entre elles se sont propagées. Leur géométrie est similaire à celle observée par Rusinowicz *et al.* [182] en présence d'AlSiCu. En effet, au cours de l'essai, une première fissure *conique* s'amorce à l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  et se propage vers la zone de compression située sous l'apex de la pointe, puis une deuxième fissure *orthoradiale* apparaît en surface du film de nitrure et se propage vers l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ . Cependant, leur distance à l'axe de rotation est différente pour les systèmes  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La fissure conique est à une distance de 350 nm pour le premier système contre 1050 nm pour le second, alors que la fissure orthoradiale est à une distance de 950 nm pour le premier système contre 3000 nm pour le second. Il est à noter que la fissure orthoradiale dans le cas du système sans AlSiCu s'amorce au voisinage du rayon de contact, contrairement au cas avec AlSiCu où la fissure s'amorce à une distance de  $3,75 r_c$ . En l'absence d'AlSiCu, les fissures ont donc une surface développée beaucoup plus faible qu'en présence d'un matériau ductile. Ceci implique une dissipation d'énergie également plus faible, pouvant expliquer l'absence de pop-in sur les courbes de charge ainsi que le retour quasi-élastique à la décharge. Finalement, la réponse globale du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  à l'essai d'indentation n'est pas contrôlée par la fissuration du film de nitrure.

Calcul 3 : matériaux élastiques linéaires isotropes et décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ .

Dans ce calcul, la décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  a été rendue possible par l'intégration d'une interaction cohésive entre les deux matériaux. Les paramètres de cette loi ont été choisis dans la limite basse des ordres de grandeur trouvés dans la littérature [182] de sorte que l'interface soit faible. Les valeurs numériques des paramètres sont exposées dans le tableau V.1. D'autre part, le comportement des matériaux est modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes et la couche de silice est parfaitement liée au substrat de silicium. La figure V.17.a présente la confrontation des courbes de charge expérimentale et numérique obtenues alors que la figure V.17.b permet de visualiser la longueur de la décohésion d'interface à une profondeur d'indentation de 430 nm.

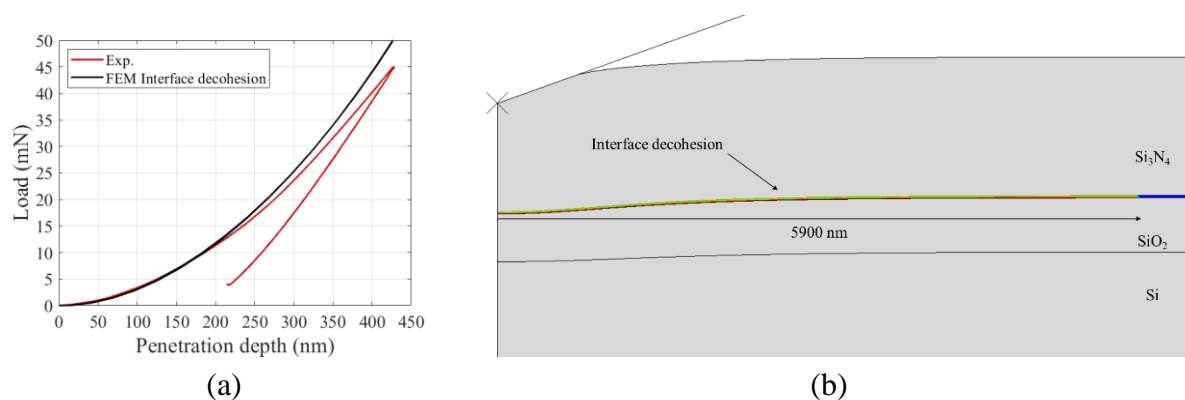


Figure V.17 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, une interaction cohésive a été implémentée à l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ . De plus, le comportement des matériaux est modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes et la couche de silice est parfaitement liée au substrat de silicium. (b) Visualisation de la longueur de la décohésion d'interface (paramètre d'endommagement de la loi cohésive égal à 1) à une profondeur d'indentation de 430 nm.

Il est observé sur la figure V.17.a que la décohésion d'interface permet de diminuer l'écart entre les courbes de charge numérique et expérimentale à partir de 150 nm lors de l'étape de chargement. Le rayon de la décohésion d'interface mesuré sur la figure V.17.b à une profondeur d'indentation de 430 nm est de 5900 nm. Cependant, malgré cette forte décohésion, la courbe de charge numérique n'est pas superposée à l'expérimentale lors de l'étape de chargement. Quant à l'étape de décharge mécanique, la simulation prédit un retour quasi-élastique, ce qui n'est pas le cas dans l'expérience. L'hypothèse de la décohésion d'interface ne suffit donc pas à elle seule à expliquer la réponse mesurée expérimentalement.

Calcul 4 : plasticité dans le silicium et couches parfaitement liées.

D'après [186], [187], l'ordre de grandeur de la limite élastique du silicium est de 4 GPa. Or il a été vu dans le calcul 1 (système purement élastique) que les niveaux de contrainte de Von Mises dans le Si pouvaient atteindre localement 7 GPa. Dans ce calcul, la plasticité du silicium a donc été décrite par une loi plastique parfaite, dont le seul paramètre ajustable est sa limite élastique. Les autres matériaux du système sont laissés élastiques linéaires isotropes et les couches sont parfaitement liées entre elles. La figure V.18.a présente les courbes expérimentale et numérique, alors que la figure V.18.b montre une cartographie de la déformation plastique équivalente dans le silicium à une profondeur d'indentation de 430 nm.

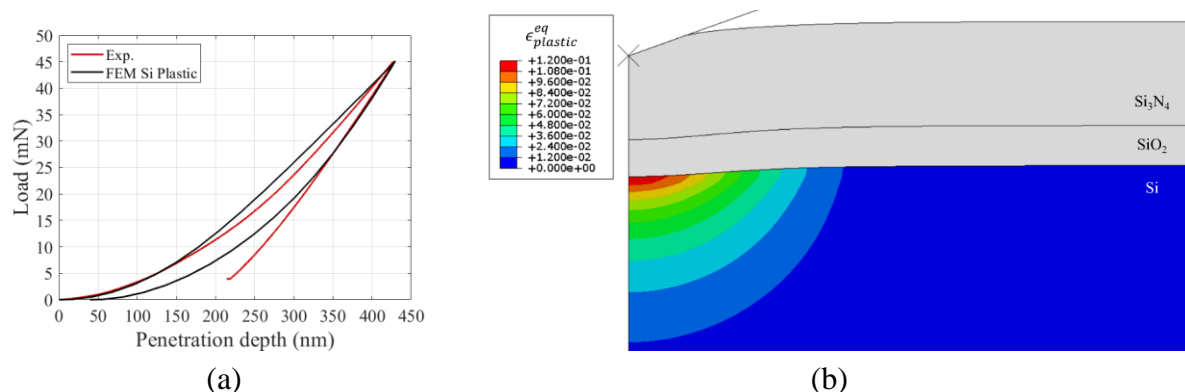


Figure V.18 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, le comportement du Si est modélisé par des lois élastique linéaire isotrope et plastique parfaite. Les autres matériaux sont laissés élastiques linéaires isotropes et les couches sont parfaitement liées entre elles. (b) Cartographie de la déformation plastique équivalente dans le silicium à une profondeur d'indentation de 430 nm.

Concernant la courbe de charge numérique de la figure V.18.a, le meilleur fit de la courbe expérimentale a été obtenu avec une limite élastique de 1 GPa. Deux remarques peuvent alors être faites. La première est que cette valeur de limite élastique est faible par rapport à l'ordre de grandeur de 4 GPa annoncé par [186], [187]. La deuxième remarque est que même avec une limite élastique à 1 GPa, le fit entre la simulation et l'expérience n'est pas bon. En effet, l'inflexion des courbes de charge à l'étape de chargement est différente, et à la décharge, les faibles niveaux de déformation plastique visualisés sur la figure V.18.b induisent un retour élastique trop élevé dans la simulation. La plasticité du silicium ne suffit donc pas non plus à expliquer la réponse mesurée expérimentalement.



### Calcul 5 : plasticité dans $\text{Si}_3\text{N}_4$ et couches parfaitement liées.

Au vu des très forts niveaux de contrainte présents dans le film de nitrure (cf. calcul 1), de la plasticité a été introduite pour modéliser son comportement. Deux lois de plasticité différentes ont été testées dans cette partie :

- une loi plastique parfaite, qui est la plus simple puisque seule la limite élastique est un paramètre ajustable ;
- une loi plastique à écrouissage linéaire dont la limite élastique et le module tangent ont été tirés de la littérature [182], [184], [185].

Il est à noter que les couches sont toujours parfaitement liées les unes aux autres et que le comportement de la silice et du silicium a été modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes. Le choix de garder ici une loi purement élastique pour le silicium et non élastoplastique se justifie *a posteriori* du calcul. En effet, en intégrant de la plasticité dans le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les niveaux de contrainte de Von Mises dans le silicium deviennent suffisamment faibles par rapport à sa limite élastique de  $\sim 4$  GPa pour que la plasticité de ce matériau n'ait pas d'influence sur la réponse mécanique globale du système. La figure V.19.a présente les courbes de charge obtenues et la figure V.19.b donne une cartographie de la déformation plastique équivalente dans le nitrure à une profondeur d'indentation de 430 nm.

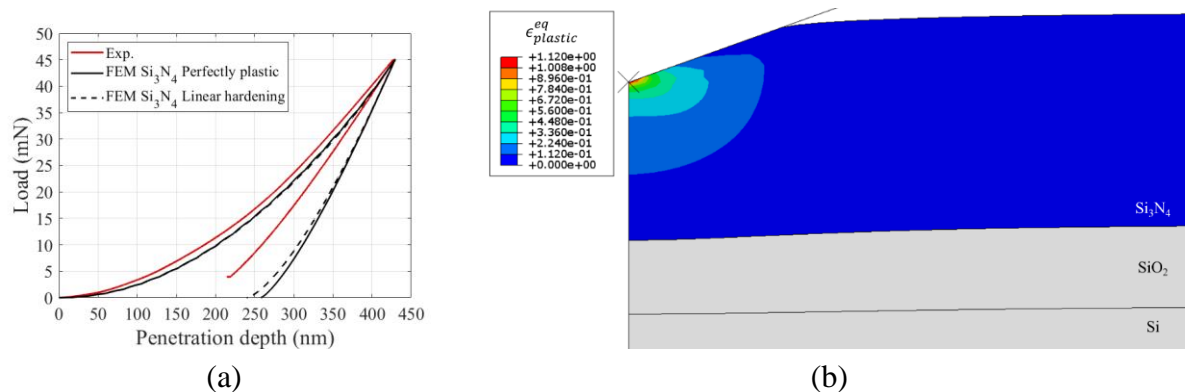


Figure V.19 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, le comportement de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est modélisé par des lois élastique linéaire isotrope et plastique parfaite ou plastique à écrouissage linéaire. Les autres matériaux sont laissés élastiques linéaires isotropes et les couches sont parfaitement liées entre elles. (b) Cartographie de la déformation plastique équivalente dans le nitrure à une profondeur d'indentation de 430 nm.

Sur la figure V.19.a, le meilleur ajustement de la courbe numérique avec le modèle de plasticité parfaite vis-à-vis de la courbe expérimentale est obtenu avec une limite élastique de 8,5 GPa dans le film de nitrure. Concernant le modèle de plasticité à écrouissage linéaire, les valeurs de la limite élastique et du module tangent ont été choisies en accord avec [184], [185], soit 6,5 GPa et 30 GPa respectivement. Il peut être observé que les deux modèles conduisent sensiblement aux mêmes courbes de charge. De par sa simplicité, le modèle de plasticité parfaite sera donc retenu dans le dernier calcul (calcul 6) qui suivra. Les courbes numériques ne sont cependant toujours pas confondues avec la courbe de charge expérimentale, notamment lors de l'étape de décharge. Ceci s'explique par les forts niveaux de déformation plastique

présents dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (cf. figure V.19.b) qui conduisent à un retour élastique plus faible dans la simulation que dans la réalité. Encore une fois, la plasticité du film de nitrure ne peut donc pas expliquer à elle seule la réponse mécanique mesurée expérimentalement.

Calcul 6 : plasticité dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ .

Les 5 calculs précédents ont montré qu'à elles seules, les hypothèses d'élasticité parfaite, de fissuration du film de nitrure, de décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ , de plasticité du substrat de Si et de plasticité du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ne pouvaient expliquer la réponse mécanique globale du système observée expérimentalement. Ce dernier calcul combine donc deux mécanismes testés précédemment : la plasticité du film de nitrure et la décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ . Pour ce faire, la plasticité du film de nitrure a été modélisée par une loi plastique parfaite afin de n'avoir qu'un seul paramètre ajustable : la limite élastique. La décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  a quant à elle été modélisée de la même manière que dans le calcul 3, avec des propriétés identiques (données dans le tableau V.1). Concernant le comportement de la silice et du silicium, il est modélisé par des lois élastiques linéaires isotropes. La silice est par ailleurs parfaitement liée au substrat de silicium. La figure V.20.a confronte la courbe numérique obtenue à la courbe expérimentale et la figure V.20.b présente une cartographie de la déformation plastique équivalente dans le nitrure à une profondeur d'indentation de 430 nm.

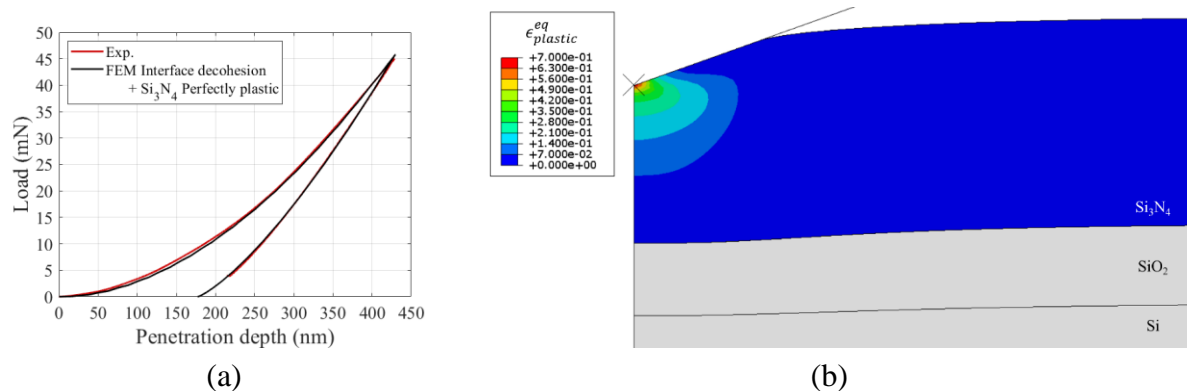


Figure V.20 – (a) Confrontation entre les courbes de charge expérimentale et numérique. Dans le modèle numérique, le comportement de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est modélisé par des lois élastique linéaire isotrope et plastique parfaite. Les autres matériaux sont laissés élastiques linéaires isotropes. Par ailleurs, une interaction cohésive a été implémentée à l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  et la couche de silice est parfaitement liée au substrat de silicium. (b) Cartographie de la déformation plastique équivalente dans le nitrure à une profondeur d'indentation de 430 nm.

A paramètres d'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  fixés (donnés dans le tableau V.1), le meilleur ajustement de la courbe numérique sur celle expérimentale conduit à une limite élastique de 15 GPa pour le film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il est observé sur la figure V.20.a que cette fois la courbe de charge issue de la simulation numérique est parfaitement superposée à la courbe expérimentale. Les niveaux de déformation plastique visualisés en figure V.20.b permettent d'ailleurs de reproduire la décharge mécanique de manière excellente. Il peut maintenant être discuté de l'interprétation physique des lois implémentées dans le modèle numérique et de leur(s) paramètre(s).

D'abord, la valeur de la limite élastique du nitrure de 15 GPa déterminée par analyse inverse excède la borne supérieure de la limite élastique donnée par [184], étant de 11,7 GPa. Ceci peut s'expliquer par le fait que Lee *et al.* ont caractérisé des nitrures de silicium obtenus par frittage de poudre et non pas par PECVD comme le présent système. Par ailleurs, le comportement plastique de leurs matériaux a été modélisé par une loi à écrouissage linéaire et non pas une loi plastique parfaite, ce qui va dans le sens de la surestimation de la limite élastique dans notre étude.

Ensuite, les paramètres choisis afin de décrire la décohésion de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  sont représentatifs d'une interface faible. A notre connaissance, aucune étude décrivant les propriétés d'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  n'apparaît dans la littérature. Il est donc difficile de juger de la crédibilité de cette hypothèse même si l'excellent accord entre les courbes de charge expérimentale et numérique (avec très peu de paramètres ajustables) est obtenu seulement par l'intégration d'une interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  faible, en plus de la plasticité dans le nitrure.

Un dernier argument en faveur de la plasticité de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui contrôle la réponse mécanique globale mesurée expérimentalement par nanoindentation dans le cas du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , repose sur l'observation des empreintes résiduelles des indents en MEB. En effet, en présence d'AlSiCu, les empreintes étaient très marquées par la fissuration du nitrure (cf. figure V.21.a), mécanisme qui d'après Rusinowicz *et al.* [182] est celui contrôlant la réponse mesurée expérimentalement. Au contraire, en l'absence d'AlSiCu (système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  étudié ici), les empreintes des indents ne contiennent aucune fissure et ressemblent à celles pouvant être obtenues sur un matériau métallique par exemple (cf. figure V.21.b), c'est-à-dire dominées par la plasticité.

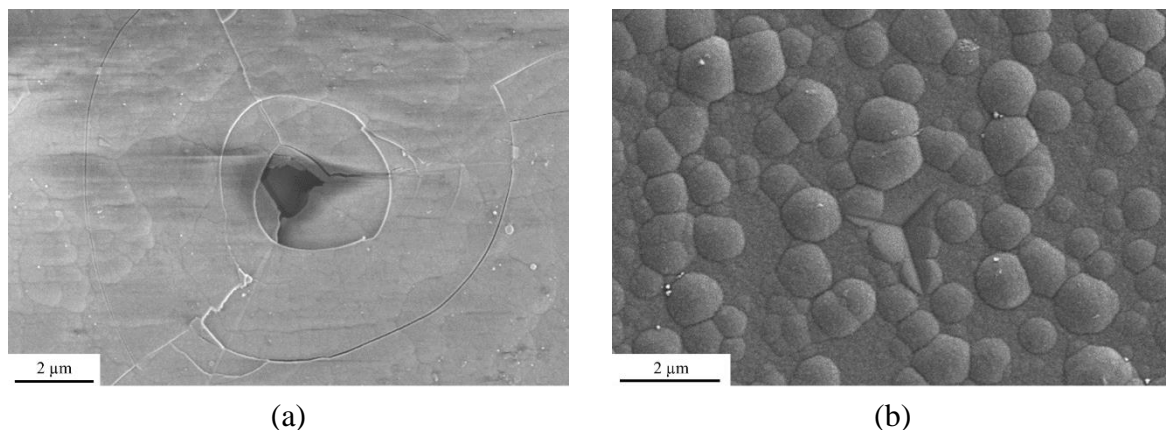


Figure V.21 – Images MEB représentatives d'un indent obtenu pour une charge de 45 mN sur le système (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  et (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  par nanoindentation avec une pointe Berkovich.

Le dernier point a été confirmé par l'indentation des systèmes avec et sans sous-couche ductile par un indenteur de géométrie cube-coin. Les images MEB des empreintes résiduelles obtenues pour une charge de 45 mN sur les systèmes  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont présentées sur les figures V.22.a et V.22.b respectivement. A nouveau, en présence d'une sous-couche ductile (cf. figure V.22.a), l'empreinte résiduelle est très fissurée alors qu'en absence d'AlSiCu (cf. figure V.22.b), le film de nitrure semble s'être déformé essentiellement de manière plastique.

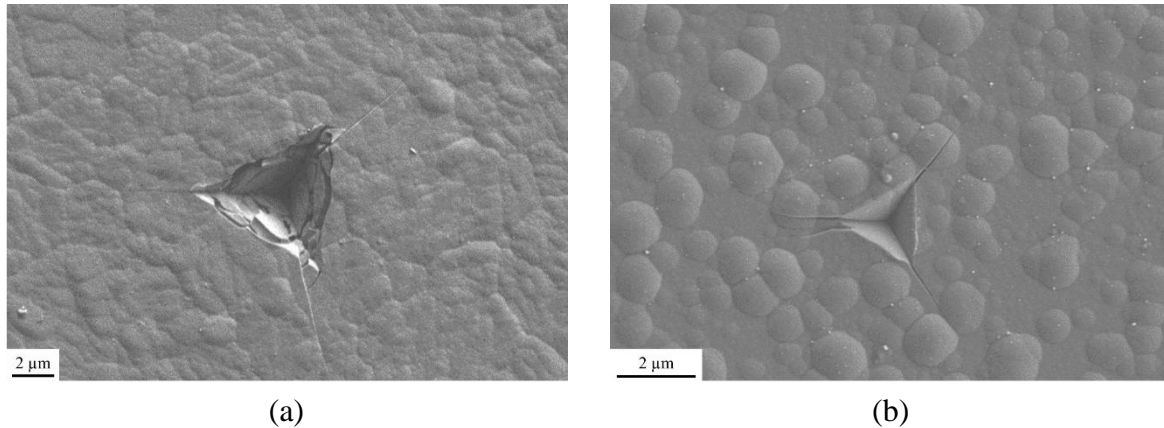


Figure V.22 – Images MEB représentatives d’un indent obtenu pour une charge de 45 mN sur le système (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSiCu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  et (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  par nanoindentation avec une pointe cube-coin.

Conclusion partielle :

Des simulations numériques ayant pour but de reproduire les essais de nanoindentation avec une pointe Berkovich ont permis de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de l’indentation du système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Deux mécanismes sont nécessaires à reproduire la réponse mécanique globale du système mesurée sur les courbes de charge expérimentales : la plasticité du film de nitrure de silicium (limite élastique estimée à 15 GPa avec un modèle de plasticité parfaite) et la décohésion de l’interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  en supposant l’interface faible.

Pour conclure, des expériences de nanoindentation électrique *in situ* MEB ont permis de mettre en évidence la sensibilité électrique à la dégradation mécanique d’un film diélectrique. L’imagerie en temps réel offerte par la visualisation MEB a mis en avant la dégradation mécanique induite par des sollicitations mécaniques. De plus, il a été montré que grâce à des mesures sensibles à des courants de fuite très faibles, il était possible de suivre la dégradation mécanique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en continu. Dans un deuxième temps, l’effet d’une sous-couche ductile sur l’endommagement d’un film fragile a été étudié. Le couplage entre expériences et simulations numériques par FEM a montré que les mécanismes contrôlant la réponse mécanique globale observée sur les courbes de charge n’étaient pas les mêmes avec ou sans couche ductile. En effet, en présence d’une sous-couche ductile, le mécanisme prédominant est la fissuration du film fragile, alors qu’en son absence le mécanisme prédominant est la plastification du film fragile.



# Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'appliquer la technique de nanoindentation électrique (NIE) intégrée dans un MEB à différents matériaux afin de caractériser leurs propriétés mécaniques et électriques locales. Le dispositif utilisé a été développé au sein du laboratoire SIMaP. Trois systèmes ont été étudiés : des alliages métalliques, des matériaux piézoélectriques architecturés et des films diélectriques.

Le couplage de la nanoindentation aux mesures électriques est un atout majeur afin de déterminer à la fois des propriétés électriques et mécaniques des matériaux. L'intégration du dispositif dans un MEB est quant à lui un bon moyen pour effectuer le positionnement de l'indenteur avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres, ainsi que pour visualiser des événements physiques en temps réel.

Un bilan des difficultés expérimentales rencontrées durant les essais de nanoindentation électrique *in situ* MEB a été présenté dans ce manuscrit. Ceci a mené à établir une méthodologie afin d'accéder aux propriétés des matériaux étudiés. La procédure développée résout les points suivants :

- *L'intégration du dispositif dans le MEB.* Deux éléments liés au balayage du faisceau électronique du MEB doivent être considérés. Le premier est la graphitisation induite sur la pointe et/ou sur l'échantillon par le faisceau MEB suivant les conditions d'observation. Cette couche de graphite ajoute une contribution à la résistance électrique mesurée qui peut altérer le signal électrique d'intérêt. Le second élément est d'éviter le balayage de la pointe avec le faisceau électronique lorsque le courant à mesurer est très faible (cas de la NIE sur les matériaux résistifs). En effet, les appareils de mesure électrique sont sensibles au courant du faisceau MEB qui est de l'ordre de quelques dizaines de pA.
- *La préparation des pointes.* Le stockage, le nettoyage et les calibrations géométrique et électrique des pointes d'indentation sont des étapes clés pour mener à bien un test de NIE. Ceci n'est pas indispensable pour un essai de nanoindentation classique, qui nécessite seulement l'étape de calibration géométrique.
- *La préparation des échantillons.* Ce point concerne essentiellement les matériaux métalliques. Les premières applications de la NIE sur les métaux nobles ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Solène Comby-Dassonneville. Les métaux présentant des couches isolantes en surface (oxyde natif, contaminations dues aux préparations de surface...) sont plus complexes à caractériser. Il faut donc soigner la préparation de surface de l'échantillon.

Les campagnes d'essais de nanoindentation électrique *in situ* MEB ont été effectuées sur les différents systèmes cités précédemment.

Dans un premier temps, un alliage métallique multiphasé « AgPdCu » a été caractérisé. Une attention particulière a été portée sur l'extraction des propriétés individuelles de deux phases de cet alliage: l'une riche en argent et l'autre riche en cuivre. Grâce aux mesures

électriques associées aux essais de nanoindentation, une méthodologie a été développée afin de suivre en continu l'évolution de l'aire de contact au cours de l'enfoncement de la pointe. La difficulté principale de cette démarche repose sur la présence d'une couche isolante en surface qui dégrade l'ohmicité du contact pointe-échantillon. Mais il a été montré qu'il est possible de s'appuyer sur les caractéristiques courant-tension de ce contact pour identifier le domaine de validité de notre protocole. Les modèles analytiques conventionnels type Oliver-Pharr et Loubet ne permettent pas de décrire la rhéologie complexe de cet alliage, ce qui justifie notre approche électrique. En outre, la visée au MEB a permis de positionner l'indenteur au centre des phases dont la taille est micrométrique, s'affranchissant ainsi d'essais statistiques chronophages. Les propriétés mécaniques des phases individuelles ont ainsi été déterminées. Les résultats ont montré que la phase « riche Cu » a un module élastique et une dureté plus élevés que celle « riche Ag ». En effet, les modules élastiques des phases « riche Ag » et « riche Cu » sont de  $108 \pm 3$  GPa et  $121 \pm 2$  GPa respectivement et leurs duretés sont de  $2,30 \pm 0,21$  GPa et  $3,80 \pm 0,13$  GPa. Il est à noter que la préparation de surface de l'échantillon est cruciale.

La nanoindentation électrique *in situ* MEB a également permis de caractériser la réponse piézoélectrique de structures architecturées d'AlN à une échelle micrométrique. L'effet piézoélectrique direct a été étudié en appliquant une force et en mesurant la réponse en courant. Les faibles valeurs de courant électrique mesurées (de l'ordre de quelques dizaines de femptoampères) soulignent la grande sensibilité du dispositif. Le coefficient piézoélectrique efficace a été déterminé avec un poinçon plat induisant une réponse mécanique parfaitement élastique du système. Les valeurs du coefficient piézoélectrique efficace  $d_{33\text{eff}}$  mesurées varient entre 2 et 5 pC/N. Ceci est en parfait accord avec les valeurs retrouvées dans la littérature sur les films minces d'AlN [135], [143], [164]. Le même matériau a été indenté avec une pointe Berkovich induisant de la plasticité. La réponse piézoélectrique est différente de la précédente certainement à cause des défauts structuraux injectés dans le matériau. En effet, les singularités géométriques de la pointe Berkovich peuvent engendrer des défauts dans le matériau, se comportant comme des chemins de conduction préférentiels. Les empreintes résiduelles des indents ont été observées en *post mortem* par MEB, ce qui est la signature d'événements irréversibles, contrairement aux essais effectués avec le poinçon plat.

Finalement, le couplage de caractérisations mécanique et électrique a mis en évidence la sensibilité électrique à la dégradation mécanique d'un film diélectrique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposé sur un métal AlSiCu. En effet, durant la sollicitation mécanique, des courants de fuite à travers le diélectrique ont été mesurés en corrélation avec des événements mécaniques. Ces courants sont de l'ordre de quelques centaines de femptoampères, ce qui souligne une nouvelle fois la haute sensibilité de notre équipement. L'intégration du dispositif dans le MEB a permis de visualiser la fissuration du film en temps réel. Par ailleurs, la même couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été étudiée cette fois sur une couche fragile de  $\text{SiO}_2$ . Le couplage des mesures expérimentales et de calculs numériques (réalisés par la méthode des éléments finis) a permis d'enrichir la compréhension de l'effet d'une sous-couche fragile ou ductile sur le comportement du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En présence d'une sous-couche ductile, le mécanisme prédominant est la fissuration du film fragile, alors qu'en son absence, le mécanisme prédominant est la plastification du film fragile.







# Perspectives

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives prometteuses qui peuvent se diviser en deux catégories : les perspectives liées au développement instrumental et les perspectives liées aux applications « Matériaux ».

## Perspectives liées au développement instrumental

Au moins quatre perspectives liées au développement instrumental peuvent être présentées.

### Accès à la résistivité locale du matériau par nanoindentation électrique

Comme vu dans le chapitre III, les essais de nanoindentation électrique sur les métaux ne permettent pas d'être sensible à leur résistivité. Ceci est dû aux pointes en diamant dopé au bore (BDD) qui présentent une résistivité  $10^4$  à  $10^5$  fois plus élevée que celle des métaux à caractériser. Une première perspective est de remplacer le BDD par un matériau dont la conductivité est comparable à celle des métaux. Des tests préliminaires ont été effectués avec des pointes Berkovich en carbure de tungstène (WC) sur de l'or massif. Les résultats de ces tests ont été comparés à des tests avec une pointe BDD. La figure i montre les résistances obtenues avec les deux pointes en fonction de la profondeur d'indentation. Il est observé que la résistance obtenue avec la pointe WC est plus faible que celle mesurée avec la pointe BDD d'au moins deux ordres de grandeur. Or, si la résistance de la pointe est similaire à la résistance de l'échantillon, et en supposant connue la rhéologie du matériau, alors il suffit de réaliser la calibration électrique de la pointe pour avoir accès à la résistivité de l'échantillon. Les pointes en WC sont donc une piste prometteuse pour accéder à la résistivité des matériaux conducteurs.

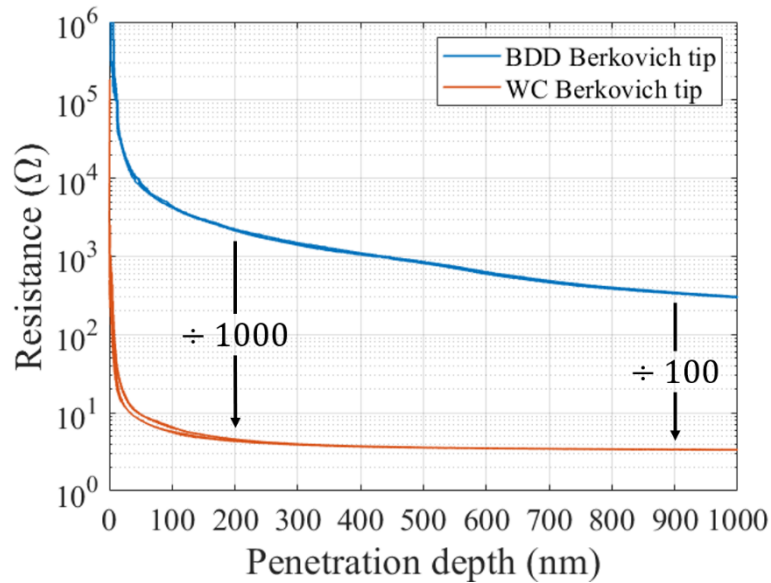


Figure i – Résistances obtenues sur l’or massif en fonction de la profondeur d’indentation avec une pointe Berkovich en BDD et une en WC.

Suivi de l’aire de contact par NIE sur les matériaux massifs résistifs

Les essais de nanoindentation électrique permettent le suivi de l’aire de contact indispensable pour extraire les propriétés mécaniques du matériau à caractériser (cf. chapitre III). Ceci est possible si la résistance de l’échantillon est plus faible que celle de la pointe. Dans le cas des matériaux présentant une résistance plus grande que la pointe, une piste à explorer est de faire le suivi d’aire de contact en déposant une couche conductrice en surface de l’échantillon. Cette technique innovante a été testée en déposant un film d’or de 5 nm sur un substrat de silice. Deux campagnes de nanoindentation ont été effectuées avec la même pointe Berkovich en BDD : l’une sur l’or massif et l’autre sur la silice recouverte du film d’or. La résistance mesurée sur les deux systèmes a été tracée en fonction de la profondeur de contact déterminée via le modèle Oliver-Pharr (cf. figure ii). Le but de cette représentation est de comparer les résistances électriques à même aire de contact. Les résistances obtenues sur les deux échantillons sont similaires à moins de 20 % près, ce qui montre que l’on peut suivre la résistance de la pointe jusqu’à des profondeurs d’au moins 500 nm.

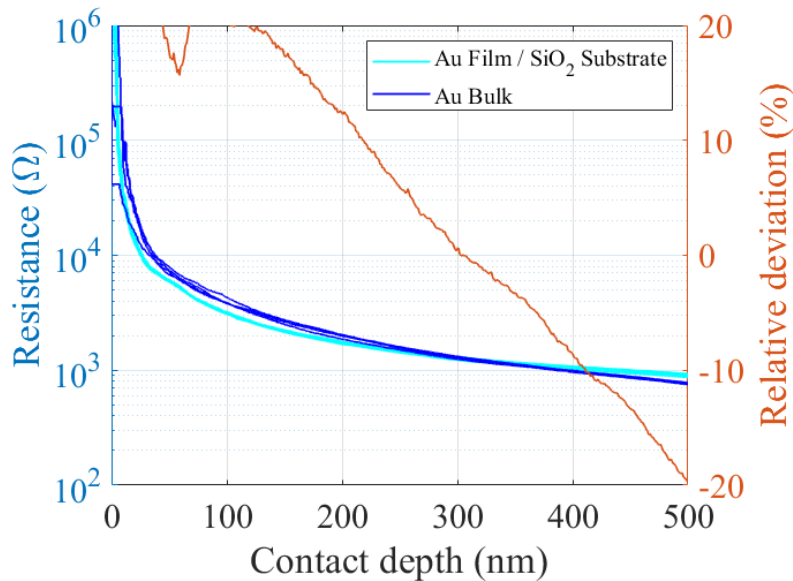


Figure ii – Résistances obtenues en fonction de la profondeur de contact avec une pointe Berkovich en BDD sur l’or massif et sur la silice recouverte d’un film d’or de 5 nm d’épaisseur. Ecart relatif des résistances par rapport à celle de l’or massif.

Enrichissement de la compréhension des essais de nanoindentation par détection synchrone

Le mode de nanoindentation dynamique CSM consiste à appliquer une faible modulation de force dynamique autour de la valeur moyenne de force statique (cf. chapitre I). La détection synchrone permet de mesurer finement la variation de déplacement associée à cette modulation de force. Ceci donne accès à la raideur de contact  $dF/dh$  continûment pendant l’essai d’indentation et permet ainsi d’accéder à une grandeur complémentaire pour extraire les propriétés mécaniques du matériau. Ce mode permet également une très fine détection de surface de l’échantillon. Il serait très intéressant d’accéder aux modulations de la résistance électrique qui sont associées aux modulations du rayon de contact, elles-mêmes induites par les modulations de force du mode CSM (cf. figure iii.).

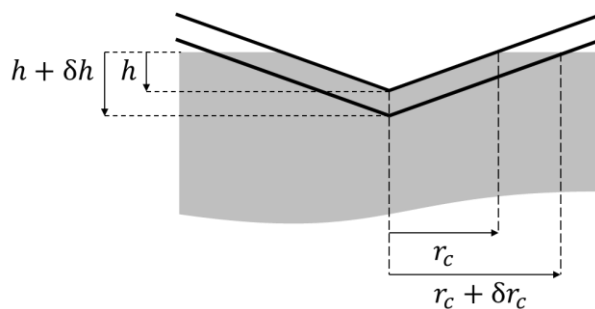


Figure iii – Schéma représentant la variation du rayon de contact associée aux modulations de déplacement, elles-mêmes induites par les modulations de force du mode CSM.

L’objectif serait d’avoir des données supplémentaires à exploiter afin d’enrichir la compréhension du contact électrique et mécanique. Ceci pourrait permettre d’extraire potentiellement la résistivité spécifique d’interface (celle de la couche isolante en surface, cf.

chapitre III) en la décorrélant de la résistance globale ou encore d'effectuer un meilleur suivi de la résistance en améliorant le rapport signal sur bruit.

Des travaux préliminaires ont été effectués afin de tester la faisabilité de la détection synchrone sur le signal de la résistance électrique. En effet, des essais de nanoindentation avec le mode CSM ont été effectués sur de l'or massif avec une fréquence d'acquisition cinq fois plus élevée que la fréquence de CSM (500 Hz contre 100 Hz respectivement). L'amplitude d'oscillation du mode CSM a été volontairement exagérée (~6 nm au lieu de 2 nm en standard). La figure iv.a montre le suivi de la résistance en fonction de la profondeur d'indentation en utilisant le mode dynamique CSM et une fréquence d'acquisition de 500 Hz. Un zoom est présenté sur la figure iv.a montrant que la mesure de la résistance est sensible aux sinusoïdes dues aux oscillations du mode CSM. Quant à la figure iv.b, elle présente le rapport des variations de la résistance sur les variations de la profondeur de contact (obtenue avec le modèle d'Oliver-Pharr) tracé en fonction de  $1/(h_c + h_0)$  pour le mode statique en jaune et dynamique en bleu. Il peut être observé que la pente est égale à 2 sur cette représentation en log-log, ce qui correspond à la dérivée de l'expression analytique dans le cas d'un métal noble présenté dans le chapitre III (cf. équation i).

$$-\frac{dR}{dh_c} = \frac{B}{(h_c + h_0)^2} \quad \text{Équation i}$$

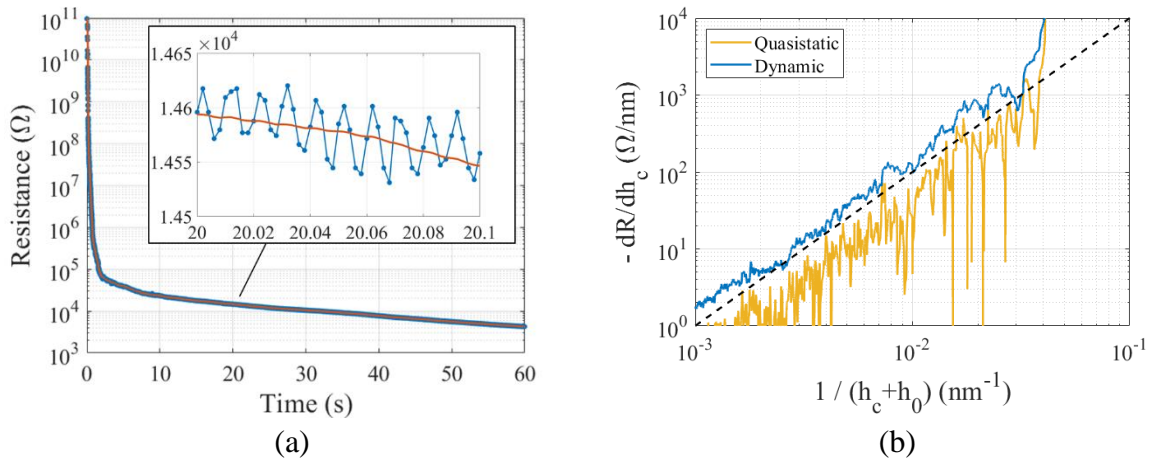


Figure iv – (a) Résistance en fonction de la profondeur d'indentation en utilisant le mode dynamique CSM et une fréquence d'acquisition de 500 Hz sur l'or (en bleu). La courbe orange correspond à la résistance moyennée sur 40 points. (b) Dérivée de la résistance par rapport à la profondeur de contact en fonction de  $1/(h_c + h_0)$  quasi-statique et dynamique.

Enfin, ces essais sont très prometteurs car ils ont montré qu'il était possible d'accéder aux oscillations de résistance induite par le mode CSM. La détection synchrone serait donc un bon moyen de mesurer cette résistance dynamique.

### Correction de la désorientation angulaire pointe/échantillon

D'un point de vue purement instrumental, un jeu de goniomètres pourra être mis en place sur le dispositif afin de s'affranchir de la désorientation angulaire entre la pointe et la surface de l'échantillon (cf. figure v). Cette perspective est en cours de réalisation au laboratoire SIMaP.

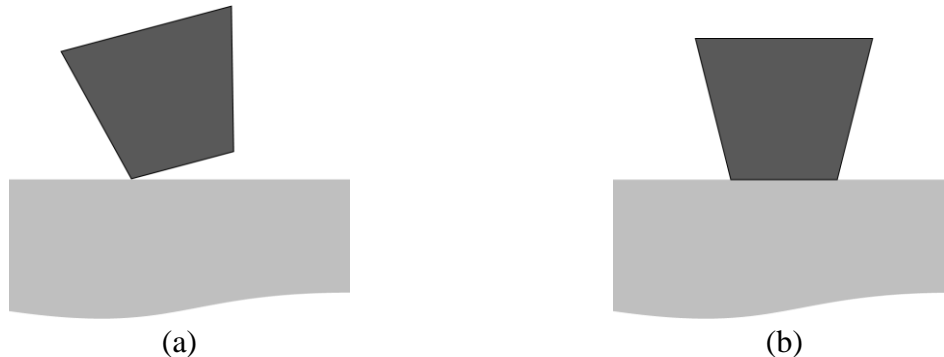


Figure v – (a) Schéma d'un poinçon plat désorienté et (b) orienté par rapport à l'échantillon.

## Perspectives liées aux applications sur les matériaux

Au moins trois types de systèmes sur lesquels la nanoindentation électrique pourrait apporter une plus-value en terme de caractérisation sont présentés ici.

### Matériaux métalliques hétérogènes

Les perspectives d'obtenir des pointes dont la conductivité serait comparable à celle des métaux offrent la possibilité de caractériser leur résistivité. Il serait alors possible de déterminer à la fois les propriétés mécaniques et électriques locales des métaux par nanoindentation électrique, ainsi que leur lien. Ce point est en lien direct avec le premier item présenté en perspectives de « Développements instrumentaux ».

### Matériaux du type « Metal-Organic-Framework »

Les « Metal-Organic-Frameworks » (MOFs) sont des matériaux innovants étudiés au laboratoire SIMaP [188]. Les MOFs sont des composés cristallins constitués d'ions métalliques liés par des ligands organiques (cf. figure vi.) pour former des structures poreuses. Grâce à leurs grandes versatilités chimiques et structurales, et leur porosité ajustable, les MOFs ont été largement étudiés pour diverses applications fonctionnelles : stockage de gaz, catalyse, administration médicamenteuse, diélectriques à basse permittivité ... [188]. Une sous-famille de MOF présente des propriétés commutables : les MOF à transition de spin (MOF-SCO pour Spin-Cross Over). Ces derniers présentent une bistabilité diélectrique pouvant être mesurée sous sollicitations mécaniques. Le couplage mécanique et électrique qu'offre la NIE est idéal pour caractériser ce type de matériaux.

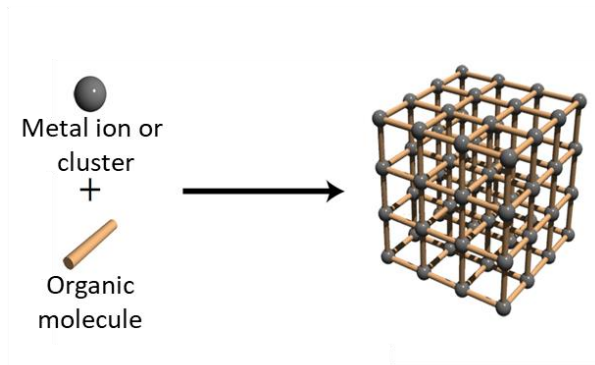


Figure vi – Structure d'un MOF [189].

### Matériaux diélectriques et semi-conducteurs

Plusieurs études sont en cours au laboratoire SIMaP mettant en jeu des films minces de matériaux semiconducteurs/diélectriques dont les propriétés électriques dépendent du stimulus mécanique et réciproquement.

Par exemple, différentes expériences de nanoindentation électrique ont été effectuées sur un film de SiOCH déposé sur un substrat de silicium. SiOCH est un matériau diélectrique à faible permittivité utilisé dans le domaine de la microélectronique afin de réduire les couplages capacitifs dans les circuits intégrés. Selon les conditions expérimentales, deux résultats majeurs ont déjà été obtenus :

- l'endommagement mécanique du film diélectrique peut amorcer des courants de fuite le traversant ;
- un stimulus électrique (très probablement une injection de charges) peut amener à l'effondrement mécanique du film sur lui-même.

Des expériences de nanoindentation électrique ont également été effectuées sur un bi-couche d'oxydes de cuivre CuO/Cu<sub>2</sub>O. L'exploitation des courbes de charge et de résistance électrique semble révéler un lien entre la conductivité électrique locale du CuO et la déformation mécanique locale dans cette même couche.

Ces différentes expériences montrent que la technique de nanoindentation électrique peut être transposée à des systèmes dont les propriétés ou les défaillances électriques sont liées à des stimuli mécaniques et réciproquement.







# Annexe A – Compléments sur l'étude d'AgPdCu

## A.1. Etude statistique

La nanoindentation *in situ* MEB permet d'éviter un nombre considérable d'essais statistiques. Afin de vérifier cela, 36 indents sont réalisés à 1  $\mu\text{m}$  de profondeur sur l'alliage d'AgPdCu multiphasé sans visée. La figure A.1 montre 20 d'entre eux. Il est observé que seul un indent par phase est correctement centré (cf. flèches sur la figure A.1). Le taux de réussite est alors de 5 % environ, ce qui est très faible par rapport à celui des visées au MEB (de l'ordre de 90 – 95 %).

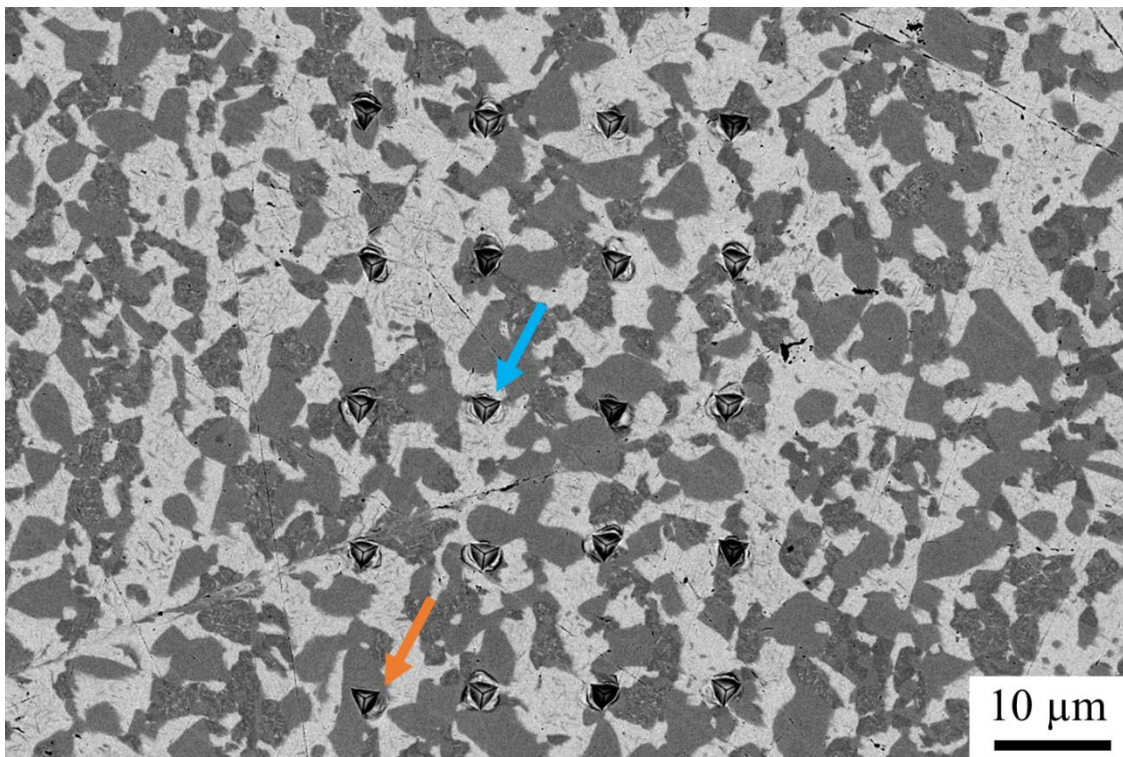


Figure A.1 – 20 indents réalisés sans visée. La flèche bleue montre un indent centré dans la phase riche Ag alors que la orange montre un indent dans la phase riche Cu.

## A.2. Cartographies mécaniques et électrique

La méthode « NanoBlitz 3D » permet d'avoir des statistiques d'indentation à une force maximale appliquée. Cette méthode a été utilisé sur un échantillon d'AgPdCu multiphasé. Les trois phases présentes dans ce matériau ont été indentées. Les profondeurs atteintes permettent d'avoir un contact ohmique. La figure A.2 montre des cartographies de propriétés mécanique

et électrique correspondantes. Les contrastes observés en dureté et module élastique correspondent bien aux tendances décrites dans la partie III.5.1. Cependant, le contraste de résistance permet de décrire la rhéologie du matériau. En effet, la phase riche Ag qui est la phase claire ici est la plus molle et plus souple. Donc à force similaire, l'aire de contact sera plus grande que celle de la phase riche Cu, ce qui correspond à une résistance plus faible. On retrouve donc bien l'évolution de la résistance en fonction de la rhéologie du matériau sans couche isolante en surface (contrairement aux résultats de la partie III.5.1).

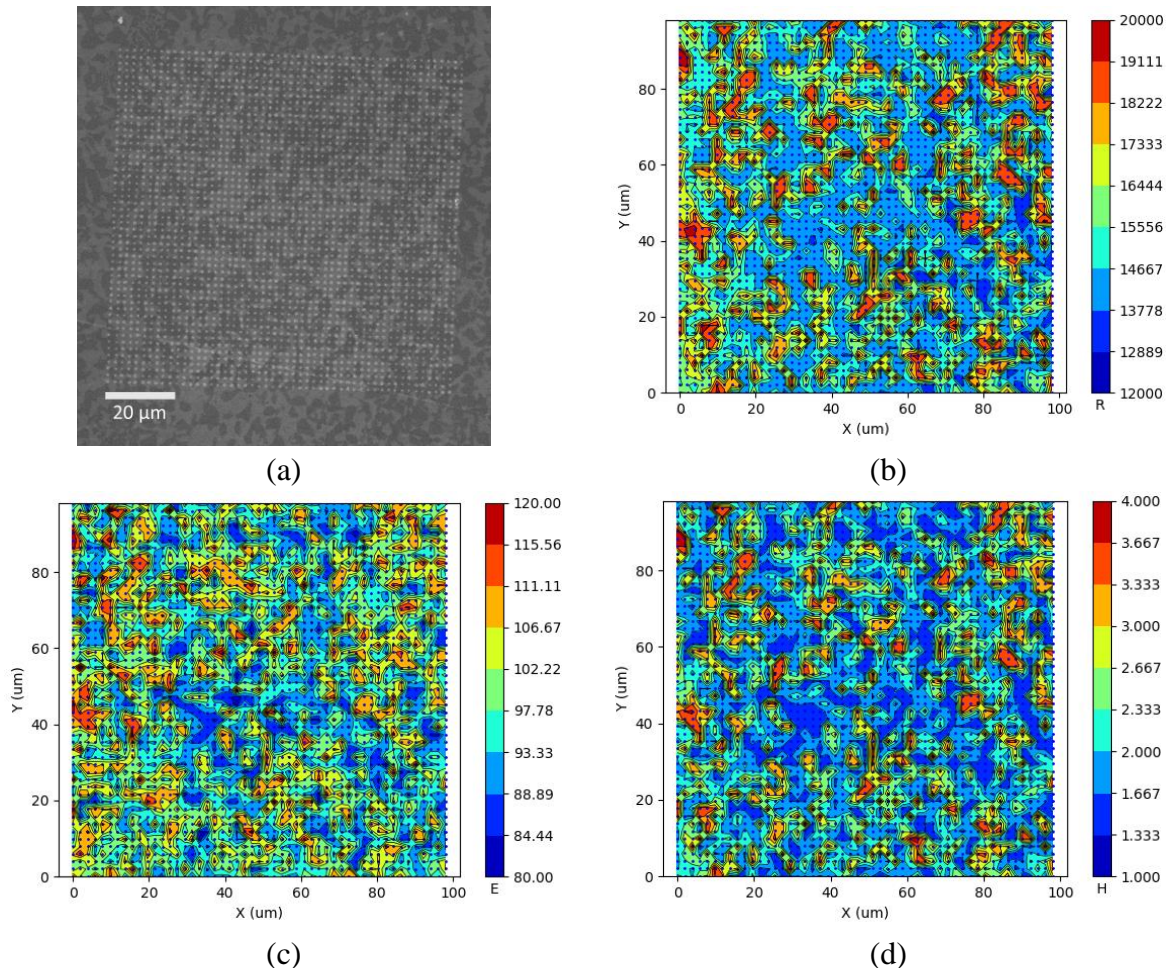


Figure A.2 – Cartographies de  $50 \times 50$  indents effectués à une charge de 0,6 mN. (a) Image MEB de la matrice d'indents et cartographies (b) de résistance électrique ( $\Omega$ ), (c) de module élastique (GPa) et (d) de dureté (GPa).

### A.3. Spectres XPS complémentaires

Cette annexe a pour objectif de présenter les analyses effectuées avec des pas d'énergie plus petits afin de montrer que l'indentation mécanique et électrique n'a aucun effet sur l'apparition d'une couche isolante en surface. La figure A.3 montre les spectres XPS associés aux éléments principaux détectés dans les trois zones (vierge, avec indents mécaniques et avec indents mécaniques/électriques).

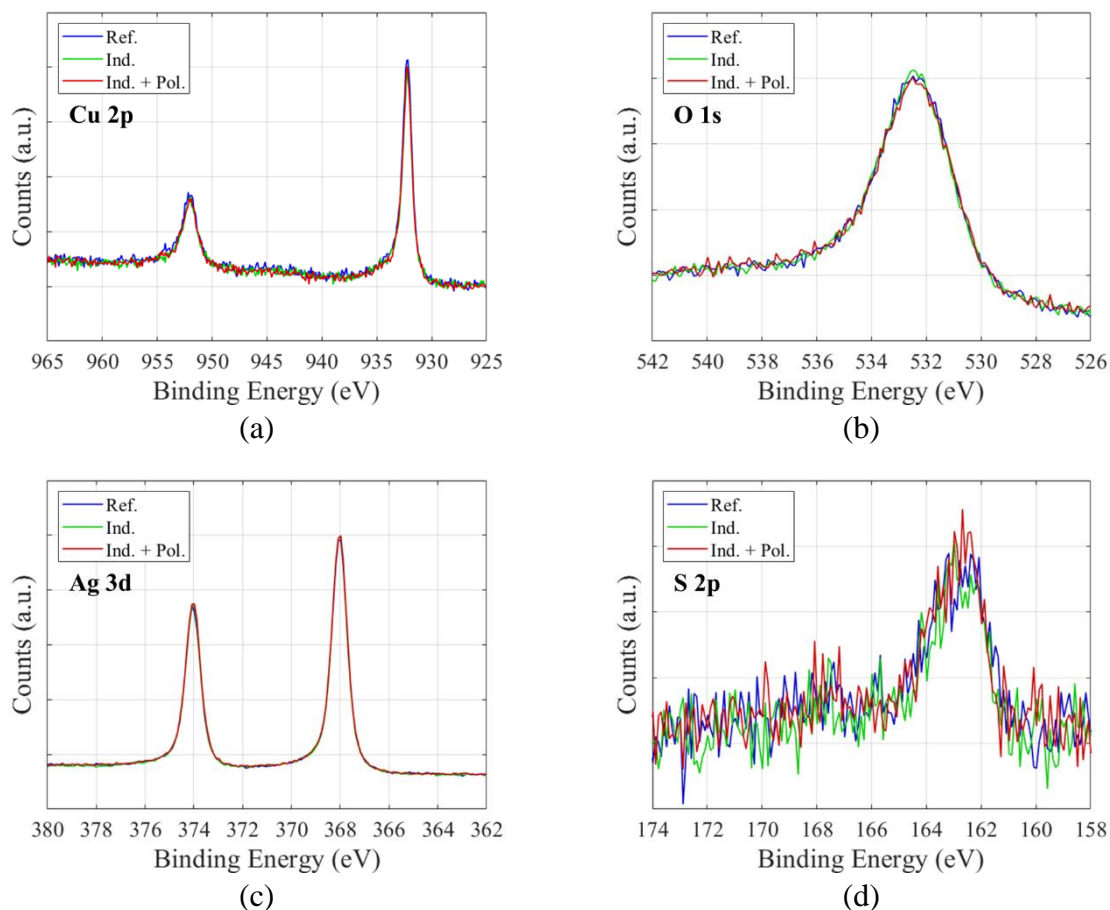


Figure A.3 – Spectres XPS sur les trois zones de l’alliage AgPdCu montrant (a) les pics associés au Cu 2p, (b) le pic associé à l’O 1s, (c) les pics associés à l’Ag 3d, et (d) le pic associé au S 2p.

Il est observé sur la figure A.3 que quel que soit l’élément, les spectres effectués dans les trois zones sont parfaitement superposés. Cela confirme que les essais de nanoindentation électrique n’engendrent pas la formation de couche isolante en surface de l’échantillon.

## A.4. Préparation de surface initialement utilisée

Les échantillons étudiés ont été préparés suivant un premier protocole (Le 1<sup>er</sup> chronologiquement). Ce dernier a été utilisé pour les échantillons de la partie III.5. Les étapes effectuées sont les suivantes :

1. enrobage
2. polissage mécanique de la surface
3. polissage mécano-chimique à la Vibromet
4. vernis en surface de l’échantillon afin de la protéger des rayures lors du désenrobage
5. désenrobage
6. nettoyage à l’acétone puis à l’éthanol aux ultrasons

7. montage de l'échantillon sur le PCB sur un stub avec de la laque d'argent avant les tests de nanoindentation.

## A.5. Préparation de surface finalement utilisée

Les échantillons étudiés dans les parties III.3. et III.4. ont été préparés suivant les étapes suivantes :

1. polissage mécanique de la surface
2. nettoyage à l'acétone puis à l'éthanol aux ultrasons
3. montage de l'échantillon sur le PCB sur un stub avec de la laque d'argent et nanoindentation.

## A.6. Préparation de surface par abrasion ionique

L'abrasion ionique a été testée comme une solution pour enlever les couches isolantes pouvant être en surface des échantillons métalliques (oxydes natifs, pollutions organiques, ...). La technique utilisée est le PECS pour « Precision Etching Coating System » qui consiste à abraser la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions d'argon. L'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de l'échantillon est ajustable. Dans notre cas, les conditions retenues sont un faisceau d'une énergie de 3 keV pendant 5 min avec un angle de tilt de 15°. Ces conditions sont appliquées sur un alliage AgPdCu. Des essais de nanoindentation électrique ont été réalisés avant et après le PECS. La figure A.4.a montre que les indents sélectionnés avant et après l'abrasion présentent la même réponse mécanique. Quant à la figure A.4.b, il est observé que la résistance électrique après abrasion est inférieure de ~12 % à celle avant abrasion. Ceci montre que le PECS est un bon moyen de préparation de surface afin de réaliser des essais de nanoindentation électrique sur les métaux.

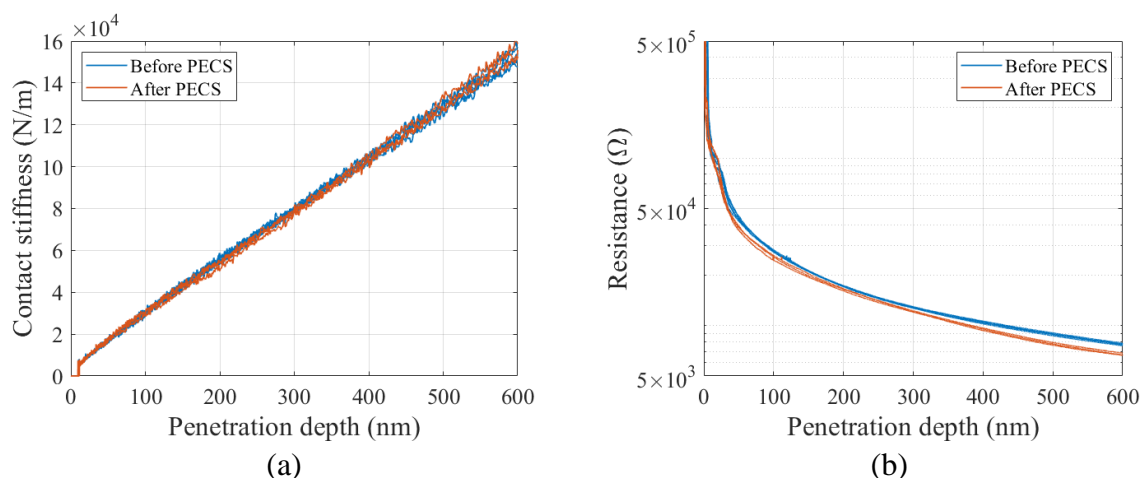


Figure A.4 – Courbes de (a) raideur de contact et (b) résistance électrique avant et après abrasion ionique avec le PECS.

## A.7. Nettoyage et préparation des pointes

Les pointes de nanoindentation utilisées pour la NIE ont été nettoyées suivant les étapes suivantes :

1. nettoyage à la « Crystal Bond »: introduction de la pointe dans la « Crystal Bond » fondue sur une plaque de verre chauffée à la plaque chauffante puis retrait de la cire. Cette étape est à refaire une dizaine de fois pour chaque nettoyage.
2. nettoyage à l'acétone puis à l'éthanol aux ultrasons
3. indents sur la silice fondue
4. Stockage des pointes dans des boites (élaborées au SIMaP) sans contact avec du GelPack existant initialement dans les boites fournies par le fournisseur (Synthon).

## A.8. Microdureté Vickers sur l'alliage monophasé CuPd

Des essais de microdureté Vickers ont été effectués sur l'alliage monophasé CuPd avec une charge de 300 gf appliquée pendant 10 s. La dureté Vickers mesurée est de  $216,2 \pm 0,8$  HV. La valeur déterminée par nanoindentation est de 2,6 GPa ce qui est équivalent à une dureté Vickers de 245,7 HV. L'écart relatif par rapport à la vraie dureté Vickers est de 12 %.

# Annexe B – Compléments sur l'étude d'AlN

## B.1. Réponse piézoélectrique d'îlots d'AlN avec une pointe Berkovich en carbure de tungstène

L'objectif de cette partie est de voir l'effet d'une pointe constituée d'un matériau plus conducteur que le diamant dopé au bore (carbure de tungstène WC ici). Ceci pourrait impacter le courant mesuré. En effet, on s'attendrait à une amélioration du signal électrique : un courant plus élevé ou une réponse plus rapide (signal moins étalé dans le temps) dans le cas d'une pointe plus conductrice. Il est à noter que la pointe en carbure de tungstène utilisée ici a une géométrie Berkovich qui a été usinée au FIB afin de réduire ses singularités géométriques. La figure B.1.a montre que l'apex de la pointe a été tronqué et la figure B.1.b schématise le système caractérisé.

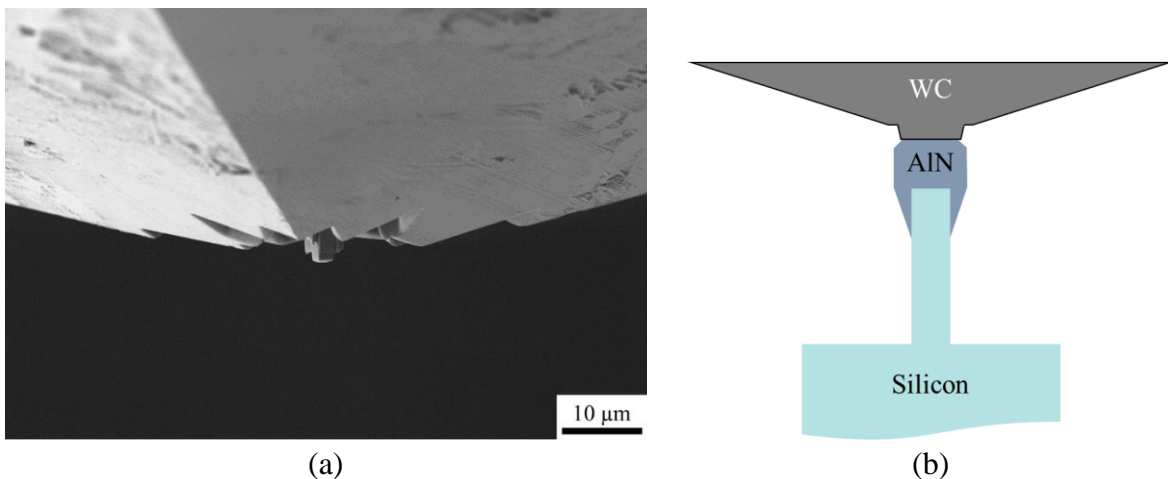


Figure B.1 – (a) Image MEB de la pointe Berkovich en carbure de tungstène WC, réusinée en poinçon plat par FIB. (b) Schéma de l'essai de nanoindentation piézoélectrique sur un îlot d'AlN avec cette pointe.

La figure B.2.a présente les courbes des cycles de force et les réponses en courant électrique en fonction du temps pour la pointe WC usinée sur un îlot d'AlN. Des pics de courant sont clairement observés pour chaque incrément/décroissement de charge comme noté auparavant. L'empreinte résiduelle d'un indenteur avec la pointe WC est montrée sur la figure B.2.b, ce qui atteste de la déformation irréversible de l'îlot.

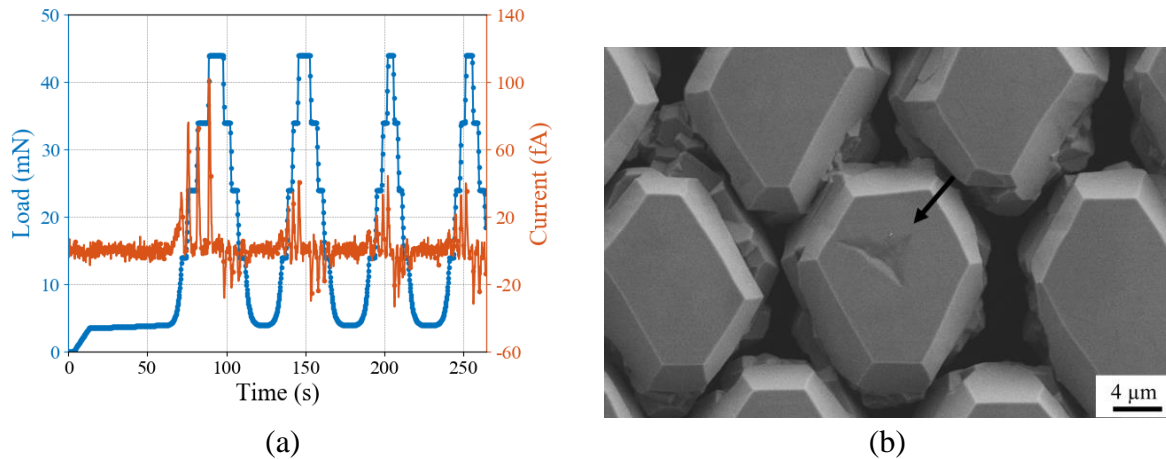


Figure B.2 – (a) Evolution de la charge mécanique et de la réponse en courant en fonction du temps sur un îlot d’AlN avec une pointe Berkovich en WC résinée. (b) Image MEB de l’empreinte résiduelle (pointée par une flèche) laissée sur l’îlot d’AlN.

La figure B.3.a montre les courbes de charge obtenues avec les trois géométries de pointe : le poinçon plat, la Berkovich en WC usinée, et la Berkovich en BDD. La figure B.3.b présente les coefficients piézoélectriques efficaces associés à ces géométries pour les trois premiers incréments durant le premier cycle de charge.

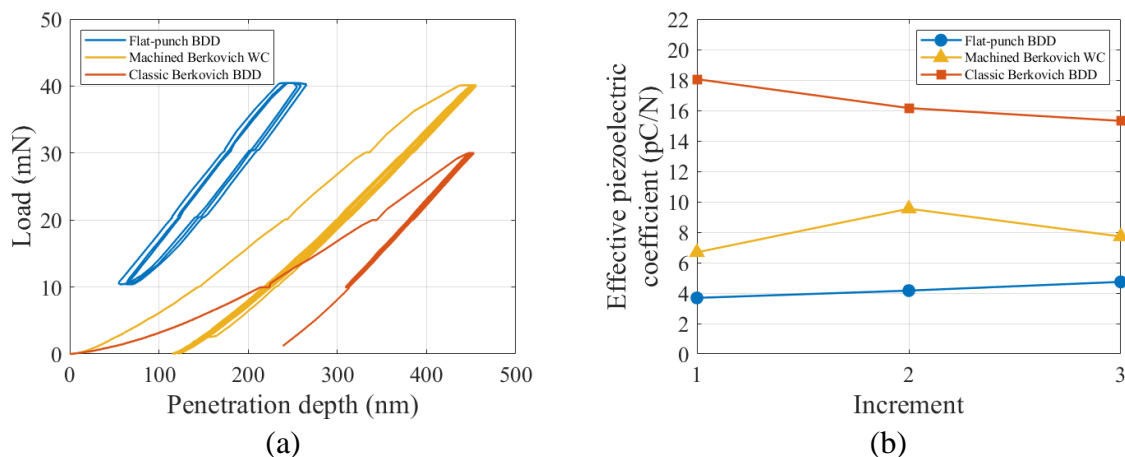


Figure B.3 – (a) Courbes de charge ( $F - h$ ) obtenues avec les trois géométries de pointe : le poinçon plat, la Berkovich en WC usinée, et la Berkovich en BDD sur des îlots d’AlN. (b) Coefficients piézoélectriques efficaces associés à ces géométries pour les trois premiers incréments durant le premier cycle de charge.

À charge donnée, le poinçon plat déforme moins le matériau que la pointe Berkovich usinée, qui elle-même déforme moins que la Berkovich classique. Il est observé également sur les courbes de charge que la réponse mécanique de l’îlot d’AlN avec le poinçon plat est réversible contrairement aux deux autres pointes. En effet, les pointes Berkovich plastifient le matériau. Il est à noter que le retour élastique de la Berkovich usinée est plus grand que celui de la Berkovich classique. Concernant la figure B.3.b, il est observé que les valeurs des coefficients piézoélectriques efficaces sont de l’ordre de 4, 8 et 16 pC/N pour le poinçon plat, la Berkovich usinée et la Berkovich classique respectivement. La tendance pouvant être notée



est l'augmentation du coefficient piézoélectrique efficace avec la déformation irréversible de l'îlot. Cependant, il est très délicat de prouver une corrélation entre ces grandeurs.

Finalement, aucune influence du matériau de pointe n'a pu être mise en évidence par ces expériences. Ce qui est en accord avec Cheng *et al.* [190].



# Références

- [1] M. F. Doerner and W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 1, no. 4, pp. 601–609, 1986.
- [2] J. B. Pethicaï, R. Hutchings, and W. C. Oliver, “Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm,” *Philos. Mag. A*, no. 48:4, pp. 593–606, 1983.
- [3] L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, and B. Gauthier-Manuel, “Nanoindentation with a surface force apparatus,” *Mech. Prop. Deform. Behav. Mater. Having Ultra-Fine Microstruct.*, vol. 429–447, 1993.
- [4] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Nanoindentation in materials research : Past, present, and future,” *MRS Bull.*, vol. 35, no. 11, pp. 897–907, 2010.
- [5] H. Nili, K. Kalantar-Zadeh, M. Bhaskaran, and S. Sriram, “In situ nanoindentation: Probing nanoscale multifunctionality,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 1–29, 2013.
- [6] J. George, S. Mannepalli, and K. S. R. N. Mangalampalli, “Understanding Nanoscale Plasticity by Quantitative In Situ Conductive Nanoindentation,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 9, pp. 1–72, 2021.
- [7] G. Tiphéne *et al.*, “High - Temperature Scanning Indentation : A new method to investigate in situ metallurgical evolution along temperature ramps,” *J. Mater. Res.*, vol. 36, no. 12, pp. 2383–2396, 2021.
- [8] S. Comby-Dassonneville, “Development and application of an in situ SEM nanoindenter coupled with electrical measurements,” Université Grenoble Alpes, 2018.
- [9] S. M. Walley, “Historical origins of indentation hardness testing,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 9–10, 2012.
- [10] D. Tabor, “Mohs’s hardness scale - A physical interpretation,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, no. 3, pp. 249–257, 1954.
- [11] D. Tabor, “The hardness of solids,” *Rev. Phys. Tech.*, vol. 1, pp. 145–179, 1970.
- [12] A. Cornet and J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP Sciences, Les Ulis, 1998.
- [13] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 1564–1583, 1992.
- [14] J.-C. Charmet, “Mécanique du solide et des matériaux. Élasticité-Plasticité-Rupture.” [Online]. Available: <https://cours.espci.fr/site.php?id=318&fileid=1242>. [Accessed: 15-Dec-2021].
- [15] Y. Bergström and B. Aronsson, “The application of a dislocation model to the strain and temperature dependence of the strain hardening exponent  $n$  in the Ludwik-Hollomon relation between stress and strain in mild steels,” *Metall. Trans.*, vol. 3, no. 7, pp. 1951–1957, Jul. 1972.

- [16] A. A. Zadpoor, J. Sinke, and R. Benedictus, *Numerical simulation modeling of tailor welded blank forming*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [17] M. L. Oyen and R. F. Cook, “A practical guide for analysis of nanoindentation data,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 396–407, 2009.
- [18] I. J. McColm, “Applied Load, Environment, and Time as External Determinants of Ceramic Hardness,” in *Ceramic Hardness*, Springer, Boston, MA, 1990.
- [19] G. Kermouche, E. Barthel, D. Vandembroucq, and P. Dubujet, “Modélisation du comportement mécanique des verres silicatés à l’échelle micronique. Modélisation du comportement mécanique des verres silicatés à l’échelle micronique,” *CFM 2007 - 18ème Congrès Français Mécanique*, 2007.
- [20] A. E. Giannakopoulos, E. Soderlund, D. J. Rowcliffe, and R. Vestergaard, “Analysis of berkovich indentation,” vol. 33, no. 2, pp. 221–248, 1996.
- [21] D. Tabor, *The Hardness of Metals*. New York: Oxford University Press, 1951.
- [22] G. Kermouche, J.-L. Loubet, and J.-M. Bergheau, “An approximate solution to the problem of cone or wedge indentation of elastoplastic solids,” *C. R. Mec.*, vol. 333, pp. 389–395, 2005.
- [23] J. Krier, J. Breuils, L. Jacomine, and H. Pelletier, “Introduction of the real tip defect of Berkovich indenter to reproduce with FEM nanoindentation test at shallow penetration depth,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 28–38, 2012.
- [24] F. Volpi *et al.*, “Resistive-nanoindentation on gold: Experiments and modeling of the electrical contact resistance,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 92, no. 3, 2021.
- [25] I. N. Sneddon, “Boussinesq’s problem for a rigid cone,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 44, no. 4, pp. 492–507, 1948.
- [26] A. Bolshakov and G. M. Pharr, “Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques,” vol. 13, no. 4, pp. 1049–1058, 1998.
- [27] S. P. Baker and J. Liu, “Nanoindentation Techniques,” *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, no. July 2015, pp. 1–9, 2016.
- [28] J. L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder, and J. Michler, “Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 1663–1678, 2003.
- [29] H. Gao, C.-H. Chiu, and J. Lee, “Elastic Contact Versus Indentation Modeling of Multi-Layered,” *Int. J. Solids Struct.*, 1992.
- [30] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet, “A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments,” *Philos. Mag.*, vol. 86:33–35, pp. 5347–5358, 2006.
- [31] R. Saha and W. D. Nix, “Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 23–38, 2002.
- [32] H. Li and J. J. Vlassak, “Determining the elastic modulus and hardness of an ultra-thin film on a substrate using nanoindentation,” *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 3, pp. 1114–1126, 2009.

- [33] A. Perriot and E. Barthel, “Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 600–608, 2004.
- [34] J. Hay and B. Crawford, “Measuring substrate-independent modulus of thin films,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 727–738, 2011.
- [35] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [36] S. Ruffell, J. E. Bradby, J. S. Williams, and O. L. Warren, “An in situ electrical measurement technique via a conducting diamond tip for nanoindentation in silicon,” *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 3, pp. 578–586, 2007.
- [37] D. J. Sprouster *et al.*, “Structural characterization of B-doped diamond nanoindentation tips,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 24, pp. 3051–3057, 2011.
- [38] D. J. Sprouster, S. Ruffell, J. E. Bradby, D. D. Stauffer, R. C. Major, and O. L. Warren, “ScienceDirect Quantitative electromechanical characterization of materials using conductive ceramic tips,” *Acta Mater.*, vol. 71, pp. 153–163, 2014.
- [39] P. G. Slade, *Electrical Contacts: Principles and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2014.
- [40] R. Holm, *Electric Contacts, Theory and Application*. Springer, 1967.
- [41] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. clarendon, Oxford, 1904.
- [42] D. Erts, H. Olin, L. Ryen, and A. Thölén, “Maxwell and Sharvin conductance in gold point contacts investigated using TEM-STM,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 19, p. 12725, May 2000.
- [43] Y. Sharvin, “A Possible Method for Studying Fermi Surfaces,” *Sov. Phys. JETP-USSR*, vol. 21, pp. 655–656, 1965.
- [44] F. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014.
- [45] L. Fang, C. L. Muhlstein, J. G. Collins, A. L. Romasco, and L. H. Friedman, “Continuous electrical in situ contact area measurement during instrumented indentation,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 9, pp. 2480–2485, Sep. 2008.
- [46] S. Comby-Dassonneville, F. Volpi, G. Parry, D. Pellerin, and M. Verdier, “Resistive-nanoindentation: contact area monitoring by real-time electrical contact resistance measurement,” *MRS Commun.*, 2019.
- [47] S. Ruffell, J. E. Bradby, N. Fujisawa, and J. S. Williams, “Identification of nanoindentation-induced phase changes in silicon by in situ electrical characterization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, 2007.
- [48] I. V. Gridneva, Y. V. Milman, and V. I. Trefilov, “Phase Transition in Diamond-Structure Crystals during Hardness Measurements,” *Phys. Status Solidi*, vol. 14, pp. 177–182, 1972.
- [49] J. E. Bradby and J. S. Williams, “In situ electrical characterization of phase transformations in Si during indentation,” pp. 1–9, 2003.

- [50] A. B. Mann, D. Van Heerden, J. B. Pethica, and T. P. Weihs, “Size-dependent phase transformations during point loading of silicon,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 8, pp. 1754–1758, 2000.
- [51] K. M. Reddy *et al.*, “Dislocation-mediated shear amorphization in boron carbide,” *Sci. Adv.*, vol. 7, no. 8, pp. 6714–6731, 2021.
- [52] R. Nowak *et al.*, “An electric current spike linked to nanoscale plasticity,” *Nat. Nanotech.*, vol. 4, pp. 287–291, 2009.
- [53] A. M. Minor, E. T. Lilleodden, M. Jin, E. A. Stach, D. C. Chrzan, and J. W. Morris, “Room temperature dislocation plasticity in silicon,” vol. 85, no. 2–3, pp. 323–330, 2005.
- [54] D. R. Clarke, M. C. Kroll, P. D. Kirchner, R. F. Cook, and B. J. Hockey, “Amorphization and Conductivity of Silicon and Germanium Induced by Indentation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 21, pp. 2156–2159, 1988.
- [55] T. Y. Tsui and G. M. Pharr, “Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 292–301, 1999.
- [56] W. D. Nix and H. Gao, “Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 46, no. 3, pp. 411–425, 1998.
- [57] G. Singh, R. L. Narayan, A. M. Asiri, and U. Ramamurty, “Discrete drops in the electrical contact resistance during nanoindentation of a bulk metallic glass,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 18, p. 181903, 2016.
- [58] D. Andre *et al.*, “Investigation of the electroplastic effect using nanoindentation,” *Mater. Des.*, vol. 183, p. 108153, 2019.
- [59] X. Li and A. M. Minor, “In situ TEM Investigation of the Electroplasticity Phenomenon in Metals,” *Microsc. Microanal.*, vol. 25, no. Suppl 2, pp. 1832–1833, 2019.
- [60] S. Das, R. Santos-Ortiz, H. S. Arora, S. Mridha, N. D. Shepherd, and S. Mukherjee, “Electromechanical behavior of pulsed laser deposited platinum-based metallic glass thin films,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, no. 2, pp. 399–404, 2016.
- [61] H. H. Nguyen, P. J. Wei, and J. F. Lin, “Electric contact resistance for monitoring nanoindentation-induced delamination,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 15007–15011, 2011.
- [62] R. Rabe *et al.*, “Observation of fracture and plastic deformation during indentation and scratching inside the scanning electron microscope,” *Thin Solid Films*, vol. 469–470, pp. 206–213, 2004.
- [63] S. Kondo, N. Shibata, T. Mitsuma, E. Tochigi, and Y. Ikuhara, “Dynamic observations of dislocation behavior in SrTiO<sub>3</sub> by in situ nanoindentation in a transmission electron microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 18, p. 181906, 2012.
- [64] M. Huang, T. A. Pascal, H. Kim, W. A. Goddard, and J. R. Greer, “Electronic-Mechanical Coupling in Graphene from in situ Nanoindentation Experiments and Multiscale Atomistic Simulations,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 1241–1246, 2011.
- [65] T. Kondo *et al.*, “Investigation of electrical contacts on a nanometer scale using a Nanomanipulator in Scanning Electron Microscope,” *2015 IEEE 61st Holm Conf. Electr.*

- Contacts*, pp. 262–265, 2015.
- [66] T. Shimizu *et al.*, “The investigation of electrical contacts using newly designed nano-indentation manipulator in scanning electron microscope,” *2014 IEEE 60th Holm Conf. Electr. Contacts*, pp. 1–4, 2014.
- [67] M. Conte, G. Mohanty, J. J. Schwiedrzik, J. M. Wheeler, J. Michler, and N. X. Randall, “Novel high temperature vacuum nanoindentation system with active surface referencing and non-contact heating for measurements up to 800 ° C Novel high temperature vacuum nanoindentation system with active surface referencing and non-contact heating for me,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 90, no. 4, p. 045105, 2019.
- [68] J. S. K. L. Gibson, S. Schröders, C. Zehnder, and S. Korte-Kerzel, “On extracting mechanical properties from nanoindentation at temperatures up to 1000°C,” *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 17, pp. 43–49, Nov. 2017.
- [69] B. Beake, A. Harris, J. Moghal, and D. Armstrong, “Temperature dependence of indentation size effects, pile-up and strain rate sensitivity in polycrystalline tungsten from 25-950 C,” *Nanomechanical Test. Mater. Res. Dev. VI*, vol. 156, Oct. 2017.
- [70] C. Minnert, W. C. Oliver, and K. Durst, “New ultra-high temperature nanoindentation system for operating at up to 1100 °C,” *Mater. Des.*, vol. 192, Jul. 2020.
- [71] A. Barnoush and H. Vehoff, “Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction,” *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 2, pp. 195–198, 2006.
- [72] V. Koval, M. J. Reece, and A. J. Bushby, “Relaxation processes in dielectric and electromechanical response of PZT thin films under nanoindentation,” *Ferroelectrics*, vol. 318, no. 1, pp. 55–61, 2011.
- [73] S. Comby-Dassonneville, F. Volpi, and M. Verdier, “Electrically-functionalised nanoindenter dedicated to local capacitive measurements: Experimental set-up and data-processing procedure for quantitative analysis,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 294, pp. 185–193, Apr. 2019.
- [74] “Technology - SmarAct.” [Online]. Available: <https://www.smaract.com/technology>. [Accessed: 14-Dec-2021].
- [75] “Nanoindentation Instruments & Products.” [Online]. Available: <http://nanomechanicsinc.com/products/>. [Accessed: 14-Dec-2021].
- [76] “CSI - AFM microscopes.” [Online]. Available: <https://www.csinstruments.eu/>. [Accessed: 14-Dec-2021].
- [77] F. Houz , R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer, “Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 13, p. 1975, Aug. 1996.
- [78] “CMTC.” [Online]. Available: <https://cmtc.grenoble-inp.fr/>. [Accessed: 14-Dec-2021].
- [79] A. C. Fischer-Cripps, *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd, 1968.
- [80] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.

- [81] K. J. Van Vliet, L. Prchlik, and J. F. Smith, “Direct measurement of indentation frame compliance,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 325–331, 2003.
- [82] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [83] L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, “Nanostructural conductivity and surface-potential study of low-field-emission carbon films with conductive scanning probe microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 22, pp. 3527–3529, Nov. 1999.
- [84] U. Hartmann, “Magnetic force microscopy: Some remarks from the micromagnetic point of view,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 3, p. 1561, Jun. 1998.
- [85] Y. Shan and H. Wang, “The structure and function of cell membranes examined by atomic force microscopy and single-molecule force spectroscopy,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 11, pp. 3617–3638, Jun. 2015.
- [86] M. Hadi, I. Ebrahimzadeh, and O. Bayat, “Age-Hardening Behavior and the Related Changes in a Silver-Copper- Palladium Alloy,” *J. Adv. Mater. Process.*, vol. 8, no. 2, pp. 33–42, 2020.
- [87] S. P. Dimitrijević, B. D. Vurdelja, S. B. Dimitrijević, F. M. Veljković, Å. J. Kamberović, and S. R. Veličković, “Complementary methods for characterization of the corrosion products on the surface of Ag60Cu26Zn14 and Ag58.5Cu31.5Pd10 brazing alloys,” *Corros. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 111–125, 2020.
- [88] M. M. McDonald, D. L. Keller, C. R. Heiple, and W. . Hofmann, “Wettability of brazing filler metals on molybdenum and tzm,” *Weld. J.*, no. October, pp. 389–395, 1989.
- [89] B. A. Y. Volkov, “Improvements to the Microstructure and Physical Properties of Pd-Cu-Ag Alloys,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 3–12, 2004.
- [90] C. Iwamoto, F. Watanabe, and R. Koitabashi, “Microstructure and mechanical properties of a cu-pd-ag alloy wire with aging treatment,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 941, pp. 1167–1172, 2018.
- [91] S. Iruela, “Optimisation par voie métallurgique des performances mécanique et électrique d’alliages de métaux nobles,” Université Grenoble Alpes, 2021.
- [92] V. WITUSIEWICZ, U. HECHT, S. FRIES, and S. REX, “The Ag–Al–Cu system Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data,” *J. Alloys Compd.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 133–143, Dec. 2004.
- [93] “Palladium Copper Alloy | AMERICAN ELEMENTS ®.” [Online]. Available: <https://www.americanelements.com/palladium-copper-alloy>. [Accessed: 15-Dec-2021].
- [94] P. Haušild, “On the breakdown of the Nix-Gao model for indentation size effect,” *Philos. Mag.*, vol. 101, no. 4, pp. 420–434, 2020.
- [95] K. Durst, M. Göken, and H. Vehoff, “Finite element study for nanoindentation measurements on two-phase materials,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 85–93, 2003.
- [96] “X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) .” [Online]. Available: <http://www.xpsfitting.com/>. [Accessed: 14-Dec-2021].
- [97] T. L. Barr and S. Seal, “Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, pp. 1239–



1246, 1995.

- [98] “X-Ray Photoelectron Spectroscopy.”
- [99] R. P. Vasquez, “Cu<sub>2</sub>O by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 5, no. 4, pp. 257–261, 1998.
- [100] W. Cao, L. Chen, and Z. Qi, “Highly dispersed Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nanoparticles deposited on zno nanoflakes as photocatalysts,” *Catal. Letters*, vol. 144, no. 4, pp. 598–606, 2014.
- [101] T. Wei *et al.*, “Transformation from Ag@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to Ag@Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hybrid at room temperature: preparation and its visible light photocatalytic activity,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 1–13, 2017.
- [102] M. Pang, J. Hu, and H. C. Zeng, “Synthesis, morphological control, and antibacterial properties of hollow/solid Ag<sub>2</sub>S/Ag heterodimers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 31, pp. 10771–10785, 2010.
- [103] R. Collongues, *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris: Masson, 1957.
- [104] A. E. L. Menjra, “Développement d’une méthodologie analytique par spectrométrie ToF- SIMS afin d’identifier l’origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion,” Université Paris Sciences & Lettres, 2019.
- [105] A. W. Czanderna, “The Adsorption of Oxygen on Silver,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 10, pp. 2765–2772, 1964.
- [106] D. K. Burge, J. M. Bennett, R. L. Peck, and H. E. Bennett, “Growth of surface films on silver,” vol. 16, pp. 303–320, 1969.
- [107] D. W. Rice, R. J. Cappell, W. Kinsolving, and J. J. Laskowski, “Indoor Corrosion of Metals,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 4, pp. 891–901, Apr. 1980.
- [108] K. Hallett, D. Thickett, D. S. Mcphail, and R. J. Chater, “Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum,” vol. 204, pp. 789–792, 2003.
- [109] R. Zhang *et al.*, “Effects of moisture content , temperature and pollutant mixture on atmospheric corrosion of copper and silver and implications for the environmental design of data centers ( RP-1755 ),” *Sci. Technol. Built Environ.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–20, 2020.
- [110] T. E. Graedel, “Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, pp. 1963–1970, 1992.
- [111] Y. Cao *et al.*, “Solution processed bismuth sulfide nanowire array core/silver sulfide shell solar cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 3700–3706, May 2015.
- [112] M. C. Militello and S. J. Simko, “Elemental Palladium by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 3, no. 4, pp. 387–394, 1994.
- [113] H. Kebiche, F. Poncin-Epaillard, N. Haddaoui, and D. Debarnot, “A route for the synthesis of polyaniline-based hybrid nanocomposites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 14, pp. 5782–5794, May 2020.
- [114] A. K. Ipadeola, R. Barik, S. C. Ray, and K. I. Ozoemena, “Bimetallic Pd/SnO<sub>2</sub> Nanoparticles on Metal Organic Framework (MOF)-Derived Carbon as Electrocatalysts for Ethanol Oxidation,” *Electrocatalysis*, vol. 10, no. 4, pp. 366–380, 2019.
- [115] G. Yang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, and T. Lu, “Preparation of carbon supported Pd-P catalyst with high content of element phosphorus and its electrocatalytic performance for

- formic acid oxidation,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 3, pp. 492–495, 2010.
- [116] A. Zalineevea *et al.*, “Glycerol electrooxidation on self-supported Pd1Snx nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 429–435, 2015.
- [117] M. Kwoka, B. Lyson-Sypien, E. Comini, M. Krzywiecki, K. Waczynski, and J. Szuber, “Surface properties of SnO<sub>2</sub> nanolayers prepared by spin-coating and thermal oxidation,” *Nanotechnology*, vol. 31, p. 315714, 2020.
- [118] T. Qu *et al.*, “Carbon Layer-Enhanced Electronic Interaction of Pd-SnO<sub>2</sub> Hybrid Catalyst with High Performance in DAFC,” *ACS Appl. Energy Mater.*, p. 8449, 2019.
- [119] N. S. Kumar, M. Asif, T. Ranjeth Kumar Reddy, G. Shanmugam, and A. Ajbar, “Silver quantum dot decorated 2D-SnO<sub>2</sub> nanoflakes for photocatalytic degradation of the water pollutant rhodamine B,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 11, 2019.
- [120] N. Sergent, “Dioxyde d’étain : Synthèse, Caractérisation et Etude des Interactions avec Différents Gaz Polluants-Application à la Catalyse DeNOx,” Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2003.
- [121] K. K. Shung, J. M. Cannata, and Q. F. Zhou, “Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications : A review,” *Electroceram*, vol. 19, pp. 139–145, 2007.
- [122] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, and J. Přívratská, *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics. Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials*. Springer, 2010.
- [123] E. Broitman, M. Y. Soomro, J. Lu, M. Willander, and L. Hultman, “Nanoscale piezoelectric response of ZnO nanowires measured using a nanoindentation technique,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 26, pp. 11113–11118, 2013.
- [124] M. Y. Soomro, I. Hussain, N. Bano, E. Broitman, O. Nur, and M. Willander, “Nanoscale elastic modulus of single horizontal ZnO nanorod using nanoindentation experiment,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 146, pp. 1–5, 2012.
- [125] M. Chubarov *et al.*, “Growth of aluminum nitride on flat and patterned Si (111) by high temperature halide CVD,” *Thin Solid Films*, vol. 623, pp. 65–71, 2017.
- [126] J. Curie and P. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées,” *Bull. la Société minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 1880.
- [127] J. Curie and P. Curie, “Phénomènes électriques des cristaux hémihédres à faces inclinées Jacques Curie , Pierre Curie To cite this version : HAL Id : jpa-00237932,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 1, pp. 245–251, 1882.
- [128] J. Peuzin and D. Gignoux, *Physique des diélectriques*. 2009.
- [129] G. Lippmann, “Principe de la conservation de l’électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques,” *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [130] A. HAJAJI, “Caractérisation multi-échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques,” Université Chouaib Doukkali, 2007.
- [131] D. A. Berlincourt, D. R. Curran, and H. Jaffe, *Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers*. ACADEMIC PRESS INC., 1964.

- [132] A. Barzegar, D. Damjanovic, and N. Setter, "The Effect of Boundary Conditions and Sample Aspect Ratio on Apparent  $d_{33}$  Piezoelectric Coefficient Determined by Direct Quasistatic Method," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 51, no. 3, pp. 262–270, 2004.
- [133] A. Almusallam, "Screen-Printed low temperature piezoelectric thick films for energy harvesting on fabrics," Université de Southampton, 2016.
- [134] K. Franke, J. Besold, W. Haessler, and C. Seegebarth, "Modification and detection of domains on ferroelectric PZT films by scanning force microscopy," *Surf. Sci. Lett.*, vol. 302, pp. L283–L288, 1994.
- [135] H. Shin and J. Song, "Piezoelectric Coefficient Measurement of AlN Thin Films at the Nanometer Scale by Using Piezoresponse Force Microscopy," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 580–585, 2010.
- [136] A. Rar, G. M. Pharr, W. C. Oliver, E. Karapetian, and S. V. Kalinin, "Piezoelectric nanoindentation," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 3, pp. 552–556, 2006.
- [137] S. Sridhar, A. E. Giannakopoulos, S. Suresh, and U. Ramamurty, "Electrical response during indentation of piezoelectric materials: A new method for material characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 380, 1999.
- [138] V. Koval, M. J. Reece, and A. J. Bushby, "Ferroelectric/ferroelastic behavior and piezoelectric response of lead zirconate titanate thin films under nanoindentation," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, 2005.
- [139] M. Algueró *et al.*, "Stress-induced depolarization of (Pb,La) TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films by nanoindentation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 23, pp. 3830–3832, 2001.
- [140] M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ruffell, and A. Mitchell, "Nanoscale Characterization of Energy Generation from Piezoelectric Thin Films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, pp. 2251–2257, 2011.
- [141] A. Siegel, K. Parlinski, and U. D. Wdowik, "Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 74, pp. 104116–1, 2006.
- [142] R. Dalmau, "Aluminum Nitride bulk crystal growth in a resistively heated reactor," North Carolina State University, 2005.
- [143] C. M. Lueng, H. L. W. Chan, C. Surya, and C. L. Choy, "Piezoelectric coefficient of aluminum nitride and gallium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 9, pp. 5360–5363, 2000.
- [144] A. Claudel, "Elaboration Et Caracterisation De Couches De Nitrure D'aluminium AlN Par Cvd Haute Temperature En Chimie," Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009.
- [145] I. Yonenaga, "Hardness of bulk single-crystal GaN and AlN," *J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 7, no. 6, 2002.
- [146] E. Österlund, J. Kinnunen, V. Rontu, A. Torkkeli, and M. Paulasto-Kröckel, "Mechanical properties and reliability of aluminum nitride thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 306–313, 2018.
- [147] D. Gerlich, S. L. Dole, and G. A. Slack, "Elastic Properties Of Aluminum Nitride," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 47, no. 5, pp. 437–441, 1986.

- [148] P. Dutheil, “Films minces et multicouches de matériaux piézoélectriques: synthèse par ablation laser ; caractérisation microstructurale et intégration dans des dispositifs SAW,” Université de Limoges, 2012.
- [149] G. A. Slack, “The Intrinsic Thermal Conductivity Of AlN,” *J. Phys. Chem. Solids Vol.*, vol. 48, no. 7, pp. 641–647, 1987.
- [150] L. J. Schowalter, S. B. Schujman, W. Liu, M. Goorsky, M. C. Wood, and J. Grandusky, “Development of native, single crystal AlN substrates for device applications,” *phys. stat. sol.*, vol. 203, no. 7, pp. 1667–1671, 2006.
- [151] Y. Goldberg, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. 2001.
- [152] J. Redoutey, “Circuits Hybrides De Puissance.”
- [153] P. Wu, M. Funato, and Y. Kawakami, “Environmentally friendly method to grow wide-bandgap semiconductor aluminum nitride crystals : Elementary source vapor phase epitaxy,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 5, pp. 18–21, 2015.
- [154] H. P. Loebel, C. Metzmacher, R. F. Milsom, P. Lok, F. Van Straten, and A. Tuinhout, “RF Bulk Acoustic Wave Resonators and Filters,” *J. Electroceramics 2004 121*, vol. 12, no. 1, pp. 109–118, Jan. 2004.
- [155] S. N. Kallaev, G. G. Gadzhiev, I. K. Kamilov, Z. M. Omarov, S. A. Sadykov, and L. A. Reznichenko, “Thermal Properties of PZT-Based Ferroelectric Ceramics,” *Phys. Solid State*, vol. 48, no. 6, pp. 1169–1170, 2006.
- [156] F. Volpi *et al.*, “Development of a multifunctional nanoindenter integrated in-situ Scanning Electron Microscope - application to the monitoring of piezoresponse and electro-mechanical failures,” *Thin Solid Films*, vol. 735, no. August, p. 138891, 2021.
- [157] N. B. Shahjahan and Z. Hu, “Effects of angular misalignment on material property characterization by nanoindentation with a cylindrical flat-tip indenter,” *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 8, pp. 1456–1465, 2016.
- [158] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 16, pp. 24–27, 1997.
- [159] W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, “Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, p. 3618, May 1994.
- [160] J. F. Nye, *Physical Properties Of Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [161] G. Cheng, S. Sriram, M. Bhaskaran, and T. A. Venkatesh, “Nanoindentation response of piezoelectric nano-islands,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 122902, 2014.
- [162] S. V. Senkevich, D. A. Kiselev, T. S. Ilina, V. V. Osipov, A. V. Elshin, and V. P. Pronin, “Radial non-uniform piezoelectric response of perovskite islands in thin PZT films,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 699, 2019.
- [163] K. Lefki and G. J. M. Dormans, “Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, p. 1764, 1994.
- [164] K. Tonisch, V. Cimalla, C. Foerster, H. Romanus, O. Ambacher, and D. Dontsov, “Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application,” vol. 132, pp. 658–663, 2006.

- [165] Q. Chen, L. Qin, and Q. Wang, "Property characterization of AlN thin films in composite resonator structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 084103, pp. 1–8, 2007.
- [166] J. M. Bustillo, R. T. Howe, R. S. Muller, and L. Fellow, "Surface Micromachining for Microelectromechanical Systems," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1552–1574, 1998.
- [167] T. Tekin, "Review of Packaging of Optoelectronic, Photonic, and MEMS Components," *Tolga Tekin*, vol. 17, no. 3, pp. 704–719, 2011.
- [168] A. K. Sinha, H. J. Levinstein, and T. E. Smith, "Thermal stresses and cracking resistance of dielectric films (SiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and SiO<sub>2</sub>) on Si substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, p. 2423, 1978.
- [169] J. W. Evans, J. Y. Evans, P. Lall, and S. L. Cornford, "Thermomechanical Failures In Microelectronic Interconnects," *Microelectron. Reliab.*, vol. 38, no. 4, pp. 523–529, 1997.
- [170] S. Raghavan, I. Schmadlak, G. Leal, and S. K. Sitaraman, "Mixed-Mode Cohesive Zone Parameters for Sub-Micron Scale Stacked Layers to Predict Microelectronic Device Reliability," *Eng. Fract. Mech.*, 2015.
- [171] J. Chen and S. J. Bull, "Assessment of the toughness of thin coatings using nanoindentation under displacement control," *Thin Solid Films*, vol. 494, no. 1–2, pp. 1–7, 2006.
- [172] Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, "Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 285, pp. 203–213, 2016.
- [173] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, 2000.
- [174] P. Morin *et al.*, "Study of stress in tensile nitrogen-plasma-treated multilayer silicon nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 4, p. 041513, 2011.
- [175] A. E. Kaloyeros, F. A. Jové, J. Goff, and B. Arkles, "Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 10, pp. P691–P714, 2017.
- [176] C. Cazako, K. Inal, A. Burr, F. Georgi, and R. Cauro, "Hypothetic impact of chemical bonding on the moisture resistance of amorphous SixNyHzby plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Metall. Res. Technol.*, vol. 115, no. 4, 2018.
- [177] Z. Gan, C. Wang, and Z. Chen, "Material Structure and Mechanical Properties of Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Thin Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Surfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 59–72, 2018.
- [178] D. Xiang, H. Xia, W. Yang, and P. Mou, "Parametric study and residual gas analysis of large-area silicon-nitride thin-film deposition by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Vacuum*, vol. 165, pp. 172–178, 2019.
- [179] S. J. Bull, "Nanoindentation of coatings," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, 2005.
- [180] M. Parlinska-Wojtan, S. Meier, and J. Patscheider, "Transmission electron microscopy characterization of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings plastically deformed by

- nanindentation,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 17, pp. 4890–4897, 2010.
- [181] Z. Wang *et al.*, “Effect of interfacial delamination on coating crack in thick diamond-like carbon coatings under indentation,” *Acta Mech. Sin.*, vol. 36, no. 2, pp. 524–535, 2020.
- [182] M. Rusinowicz *et al.*, “Failure of a brittle layer on a ductile substrate: Nanoindentation experiments and FEM simulations,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 163, no. March, p. 104859, 2022.
- [183] M. Rusinowicz, “Propriétés de couches d’oxydes thermiques : influence de la microstructure (En cours),” <http://www.theses.fr/s224649>, 2022. .
- [184] S. K. Lee, S. Wuttiphon, and B. R. Lawn, “Role of Microstructure in Hertzian Contact Damage in Silicon Nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 9, pp. 2367–2381, 1997.
- [185] A. Nacer, “Damage mechanisms in silicon nitride materials under contact loading,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2015.
- [186] Y. H. Yoo, W. Lee, and H. Shin, “Spherical nano-indentation of a hard thin film/soft substrate layered system: I. Critical indentation depth,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 59–67, 2004.
- [187] Y. V. Milman, I. V. Gridneva, and A. A. Golubenko, “Construction of stress-strain curves for brittle materials by indentation in a wide temperature range,” *Sci. Sinter.*, vol. 39, no. 1, pp. 67–75, 2007.
- [188] R. Poloni, K. Lee, R. F. Berger, B. Smit, and J. B. Neaton, “Understanding trends in CO<sub>2</sub> adsorption in metal-organic frameworks with open-metal sites,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 861–865, Mar. 2014.
- [189] “Technology – MOFWORX.” [Online]. Available: <https://mofworx.com/technology/>. [Accessed: 15-Dec-2021].
- [190] G. Cheng and T. A. Venkatesh, “Nanoindentation response of anisotropic piezoelectric materials,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 6, pp. 278–287, 2012.









## Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de matériaux innovants pour des applications multifonctionnelles (en micro/nanotechnologies, en métallurgie, ...). En effet, les cahiers des charges « Matériaux » de ces développements exigent de plus en plus de combiner diverses propriétés (mécaniques, électriques, diélectriques, ...) qui sont parfois antinomiques, le tout à des échelles submicroniques. La caractérisation de ces matériaux nécessite donc des techniques adaptées à ces contraintes. Le travail effectué pendant cette thèse repose sur le développement, l'amélioration et l'application d'une technique de caractérisation multifonctionnelle innovante : la nanoindentation couplée aux mesures électriques et intégrée dans un MEB. Le dispositif utilisé a été développé au laboratoire SIMaP. Cet instrument est un nanoindenteur, initialement dédié à des essais mécaniques, qui a été fonctionnalisé afin de réaliser simultanément des mesures électriques. De plus, le dispositif peut être intégré dans un MEB afin d'assurer le positionnement de l'indenteur avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres, ainsi que pour visualiser des événements physiques en temps réel. Le but de ce travail est d'appliquer cette technique novatrice à trois systèmes ayant des intérêts industriels afin d'étudier leurs propriétés électriques et mécaniques locales. Le premier matériau est un alliage métallique multiphasé composé d'argent, de cuivre et de palladium (AgPdCu). Grâce aux mesures électriques associées aux essais de nanoindentation, une méthodologie complète a été développée (en s'appuyant en particulier sur les caractéristiques courant-tension du contact) afin de suivre en continu l'évolution de l'aire de contact au cours de l'enfoncement de la pointe. En outre, la visée au MEB a permis de positionner l'indenteur au centre des phases dont la taille est micrométrique, s'affranchissant ainsi d'essais statistiques chronophages. Ainsi, le module élastique et la dureté des phases individuelles ont été déterminés. Le deuxième système étudié est une structure piézoélectrique constituée d'îlots de nitrure d'aluminium (AlN) sur des piliers de silicium. Le coefficient piézoélectrique efficace a été mesuré avec un poinçon plat induisant une réponse mécanique parfaitement élastique du système. Ce dernier est en accord avec les valeurs retrouvées dans la littérature, ce qui montre l'efficacité de la nanoindentation électrique *in situ* MEB pour ce type de mesures. Le même matériau a été indenté avec une pointe Berkovich induisant de la plasticité. La réponse piézoélectrique est différente de la précédente certainement à cause des défauts structuraux injectés dans le matériau. Le troisième système est quant à lui un empilement de couches minces incluant un film de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) déposé sur une couche métallique (AlSiCu). Les courants de fuite à travers le diélectrique ont été mesurés et corrélés à la dégradation mécanique. L'intégration du dispositif dans le MEB a permis de visualiser la fissuration du film en temps réel. L'effet d'une sous-couche fragile ou ductile sur la réponse mécanique du système a également été étudié avec l'appui de simulations numériques menées par la méthode des éléments finis (FEM). Les résultats montrent qu'en présence d'une sous-couche ductile, le mécanisme prédominant est la fissuration du film fragile, alors qu'en son absence, le mécanisme prédominant est la plastification du film fragile. Finalement, la technique de nanoindentation électrique *in situ* MEB est un outil parfaitement adapté pour réaliser des mesures électriques et mécaniques locales de haute sensibilité à des échelles submicroniques. Grâce au présent travail, cette technique peut être ouverte à la caractérisation de systèmes dont les propriétés électriques dépendent de stimuli mécaniques, et réciproquement.

## Abstract

This PhD thesis belongs to the trend toward the development of innovative materials for multifunctional applications (in micro/nanotechnology, metallurgy, ...). Indeed, the "Materials" specifications of these developments require more and more the combination of various properties (mechanical, electrical, dielectric, ...) sometimes antinomic, all at submicronic scales. The characterization of these complex systems therefore requires techniques adapted to these constraints. The work carried out during this PhD is based on the development, improvement and application of an innovative multifunctional characterization technique: the nanoindentation coupled to electrical measurements and integrated in a SEM. The device used in this study was developed in SIMaP laboratory. This instrument is a nanoindenter, initially dedicated to mechanical tests, which has been functionalized to perform simultaneously electrical and mechanical measurements. Moreover, the present device can be integrated into SEM to ensure the positioning of the indenter with a resolution of the order of a hundred nanometers, as well as to visualize physical events in real time. The aim of this work is to apply this innovative technique to three systems of industrial interest to study their local electrical and mechanical properties. The first studied material is a multiphase metallic alloy composed of silver, copper and palladium (AgPdCu). Thanks to the electrical measurements associated with nanoindentation tests, a complete methodology (partly based on the current-voltage characteristics) has been developed to continuously monitor the evolution of the contact area during penetration of the tip in the material. In addition, SEM allowed to position the indenter at the center of the micrometric phases, thus avoiding time-consuming statistical experiments. Using this methodology, the elastic modulus and hardness of the individual phases were successfully determined. The second investigated system is a piezoelectric structure consisting of aluminum nitride (AlN) islands deposited on silicon pillars. The effective piezoelectric coefficient was measured using a flat punch inducing a perfectly elastic mechanical response of the system. The extracted coefficient is in good agreement with the values reported in literature, which shows the effectiveness of the electrical nanoindentation *in situ* SEM technique for this type of measurement. The same material was indented using a Berkovich tip inducing plasticity, showing a much different response most likely due to the structural defects injected into the material. The third characterized system is a stack of thin films including a silicon nitride film ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) deposited on a metallic layer (AlSiCu). Leakage currents through the dielectric material have been measured and correlated to its mechanical degradation. Coupling of the nanoindenter device with SEM allowed to *in situ* visualize the cracking of the film in real time. The effect of a brittle or ductile underlayer on the mechanical response of the system was also studied with the support of numerical simulations conducted by finite element method (FEM). Results showed that in the presence of a ductile underlayer, the predominant mechanism is the cracking of the brittle film, while in its absence, the predominant mechanism is the plasticity of the brittle film. To conclude, the present study showed that the electrical nanoindentation *in situ* SEM technique is a perfectly suited tool to perform high sensitivity local electrical and mechanical measurements at submicron scales. This technique can now be transposed to other systems whose electrical properties depend on mechanical stimuli and vice versa.