

Développement de la technique de nanoindentation en température

Ing. G. GERADON
Dr D. MERCIER
Ir C. CHARLIER
CRM Group – Liège
GRAMME – Liège

L'objectif est de développer la technique de nanoindentation en température au sein du CRM Group. Plusieurs étapes ont été réalisées dont la remise en marche et l'amélioration d'un module en température, ainsi qu'une validation ex-situ de la mesure de température à la surface de l'échantillon. Ensuite, des essais de nanoindentation en température ont été entrepris sur des échantillons références et sur un produit du CRM Group.

Mots-clefs : Développement - Nanoindentation - Température - Revêtement - Dureté – Module d'élasticité.

The objective is to develop the technique of nanoindentation in temperature within the CRM Group. Several steps have been achieved, such as the update and improvement of the temperature module, as well as an ex situ validation of the temperature measurements at the surface of the sample. Then some nanoindentation tests in temperature have been performed on reference samples and on a CRM Group product.

Keywords : Development - Nanoindentation - Temperature - Coating - Hardness – Elastic modulus.

1. Introduction

Dans le cadre du développement de la fonctionnalisation de surface de produits métalliques innovants, le CRM Group cherche à caractériser mécaniquement en fonction de la température des revêtements avancés aux échelles submicroniques. D'ailleurs, de nombreuses études par nanoindentation instrumentée et nanoscratch à température ambiante sont déjà en cours sur des peintures et des vernis, des matrices métalliques renforcées avec des particules, des revêtements de type DLC¹, sol-gel, etc. C'est dans le but d'étendre les connaissances des propriétés mécaniques des revêtements à des températures allant jusqu'à 150°C que ce travail a contribué au développement de la technique.

2. État de l'art

2.1. L'essai de nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique des propriétés locales et de surface des matériaux [1]. Il s'agit d'une variété de tests de dureté d'indentation appliqués aux petits volumes. Au cours de la nanoindentation, un pénétrateur est mis en contact avec un échantillon et une force normale F_c est appliquée jusqu'à une limite de force ou de profondeur d'indentation choisie en fonction du matériau et de son épaisseur. Comme le montre la figure 1, après l'essai le matériau s'étant déformé, une empreinte résiduelle est observée [2].

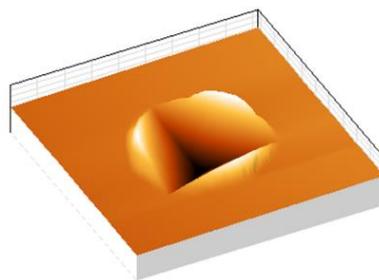


Figure 1 : Empreinte d'un indent Berkovich par microscopie à force atomique

¹ Diamond-Like-Carbon ou DLC est une classe de matériau de carbone amorphe qui présente certaines propriétés mécaniques proches de celles du diamant.

Le nanoindenteur utilisé au CRM Group, est un Agilent G200 de Keysight. Toutes les mesures de nanoindentation réalisées au cours de ce travail ont été faites avec la tête d'indentation XP dont le principe est illustré à gauche sur la figure 2.

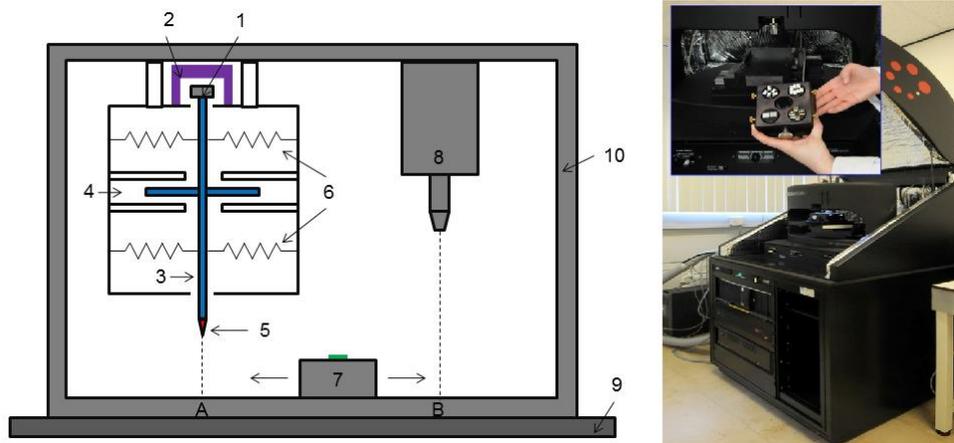


Figure 2 : Schéma de principe de la tête XP du nanoindenteur G200 (à gauche) [3] et photo (à droite)

Une bobine (1) insérée dans un aimant (2) permet d'appliquer une force F_c . Suite au passage d'un courant à l'intérieur de la bobine, une force électromagnétique est induite et transmise à l'axe de la colonne (3), permettant son déplacement vertical h . Le contrôle en déplacement se fait indirectement à l'aide d'une boucle d'asservissement et la colonne est directement contrôlée en force. Un capteur capacitif (4) constitué de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique, assure la mesure du déplacement. La mesure du déplacement vertical et de la force à la décharge, permet de déterminer la raideur du contact S qui est une caractéristique des propriétés élastiques des matériaux mis en jeu dans le contact.

Le pénétrateur ou plus couramment appelé l'indenteur (5), a une dureté élevée et est de géométrie connue. La matière généralement utilisée pour les indenteurs est le diamant ($E = 1141$ GPa et $\nu = 0,07$) [1]. Il est placé à l'extrémité inférieure de la colonne. Les lames ressorts (6) sont de faible raideur selon la direction verticale (≈ 100 N/m, calibrée au changement de l'indenteur suite à la différence de masse et avant chaque ensemble de mesures). Les lames ressorts sont positionnées autour de la colonne, afin de garantir son maintien et un déplacement parfaitement vertical.

L'échantillon à caractériser est placé sur une platine motorisée (7), qui peut se déplacer entre un point A sous la colonne, où les essais de nanoindentation sont réalisés et un point B sous un microscope (8), où les sites d'essais sont choisis. La précision de positionnement des sites d'essai est de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$. L'ensemble est monté sur un bâti (8) ayant une rigidité très élevée ($\approx 10^7 \text{ N/m}$). Le bâti est disposé sur une table anti-vibration (9), elle-même mise à l'intérieur d'un caisson permettant une isolation thermique et phonique (10). Enfin, un ordinateur muni de protocoles de mesures contenus dans un logiciel, pilote le nanoindenteur [3].

En plus du mode classique en charge-décharge, le nanoindenteur G200 intègre un module CSM (Continuous Stiffness Measurement) permettant la mesure en continu du module d'élasticité et de la dureté par oscillations successives de la pointe pendant son déplacement. Sans cette option, les mesures ne pourraient être réalisées qu'à la profondeur maximale de pénétration.

Un essai d'indentation correspond à une étape de charge au cours de laquelle le matériau subit une déformation (visco) élasto-plastique, puis une étape de décharge qui correspond au retour élastique (relaxation de la charge appliquée au matériau). Un exemple de courbe d'indentation instrumentée d'un matériau élasto-plastique est donné à la figure 3. Cette courbe représente bien l'évolution de la force appliquée F_c en fonction de la pénétration h au cours de l'essai.

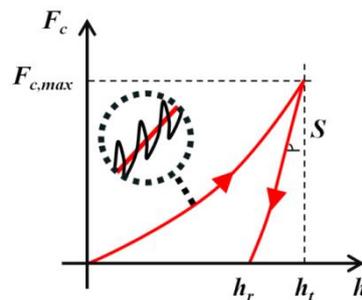


Figure 3 : Courbe de la charge en fonction du déplacement [2]

Durant la première phase, la force appliquée et la pénétration augmentent jusqu'à une force maximale $F_{c,max}$ et un enfoncement maximal h_t est observé. Cette étape correspond au chargement. Pour la seconde phase, la force diminue et s'annule pour un enfoncement dit résiduel h_r (perte du contact entre la surface du matériau et l'indenteur). Cela correspond cette fois à l'étape de la décharge.

La dureté (H) et le module de Young ou module d'élasticité (E) du matériau sont extraits de sa courbe de charge et de décharge. Ils peuvent être déterminés par les formules suivantes :

$$H = \frac{F_{c,max}}{A_c} \quad (1)$$

$$E_{eff} = \frac{S}{2 \cdot \beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (2)$$

où :

- A_c est calculé en fonction de l'indenteur et correspond à l'aire de contact
- S est la rigidité obtenue avec $S = dF_c/dh$
- β est un coefficient adimensionnel qui dépend de la géométrie de la pointe
- E_{eff} est le module de Young de l'ensemble échantillon-indenteur, il vaut :
-

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

E et ν sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon étudié et E_i, ν_i sont ceux de l'indenteur. Ce dernier utilisé traditionnellement pour les essais de nanoindentation est de type Berkovich. Il s'agit d'un pénétrateur de type pyramidal à base triangulaire, d'angle au sommet $\alpha = 65,27^\circ$. Cette pointe offre une grande surface de contact entre l'échantillon et l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich idéal, la constante β vaut 1,034 (utilisée dans l'équation (2)) [4] et l'aire de contact est calculée via les formules suivantes :

$$A_c = 24,56 \cdot h_c^2 \quad (4)$$

$$h_c = h_t - \varepsilon \cdot \frac{F_c}{S} \quad (5)$$

où h_c correspond à la profondeur de contact selon Oliver et Pharr [5]. ε est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur. La valeur $\varepsilon = 0,75$ est recommandée dans le cas de l'indentation Berkovich [6] [7] [8]. Lors des mesures, il faut calibrer l'aire de contact sur de la silice fondue (matériau massif de référence, homogène et isotrope dont on connaît parfaitement les propriétés), pour bien étalonner le nanoindenteur et ainsi évaluer l'usure de la pointe au fil du temps. Cela permet d'éviter de fausses interprétations des mesures effectuées.

2.2. Module en température

Le module en température est constitué d'un circulateur de chaleur et d'un refroidisseur. Le circulateur de chaleur disponible est un Julabo FP50-HE, modifié par la firme SURFACE Nanolab. Cette installation permet de porter l'échantillon à des températures allant de -30°C à 180°C par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Le montage du module en température est illustré à la figure 4.



Figure 4 : Branchement du module en température au nanoindenteur

Le système de refroidissement à l'eau est une sécurité. D'abord, il se présente sous la forme d'un serpentín creusé entre 2 plaques serrées l'une contre l'autre avec des joints et dont l'ensemble sert de couvercle au réservoir du Julabo contenant le fluide caloporteur. Ce refroidissement au sein de la cuve du Julabo (illustré à la figure 5) va permettre la condensation des vapeurs du fluide caloporteur et éviter ainsi l'émission de vapeurs formant avec l'air un mélange gazeux qui risque de s'enflammer lors de la montée en température. De l'azote est également injecté dans la cuve pour venir chasser/purger l'air présent.

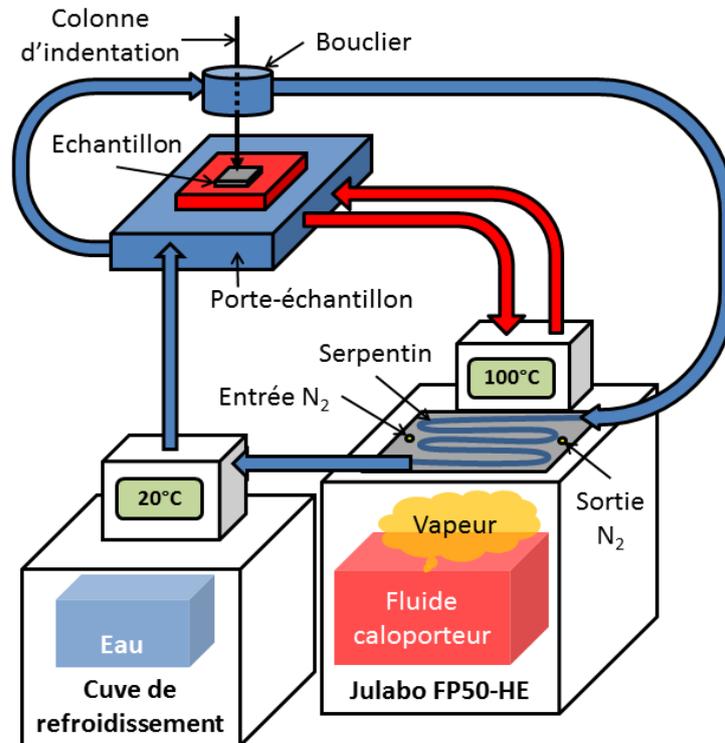


Figure 5 : Schéma du module en température

Les composants à protéger dans le nanoindenteur sont ceux qui sont au voisinage du système de chauffage, à savoir la colonne d'indentation, et le porte-échantillon. Le refroidissement du bouclier et du porte-échantillon a pour but de protéger la colonne d'indentation contre la chaleur. En effet, un des problèmes de la nanoindentation à haute température est que les capteurs de haute précision utilisés par le nanoindenteur ont une gamme limitée de températures de travail. La température élevée autour de l'échantillon et de l'indenteur lors du test peut provoquer une surchauffe de ces capteurs, ce qui génère des erreurs et du bruit supplémentaires dans les mesures. Ainsi, isoler les capteurs thermiquement est une tâche importante à atteindre pour l'indentation à haute température.

3. Développement de la mesure en température

3.1. Maintenance et amélioration du module en température

La première étape de ce travail a consisté à la remise en marche du réfrigérateur et du circulateur de chaleur Julabo FP50-HE modifié. Différents éléments ont été

ajoutés comme un détendeur, un rotamètre, deux débitmètres, un détecteur d'oxygène et un tuyau pour avoir accès au gaz inerte (azote). Le montage du module en température est réalisé en insérant une plaque de protection dans le nanoindenteur. Cette plaque, qu'il a fallu percer pour protéger une tête d'indentation, est fixée à l'aide de 3 vis au nanoindenteur. Elle sert à positionner le bouclier en cuivre, ainsi qu'à préserver l'objectif et les têtes d'indentation.

Pour une meilleure sécurité de l'installation et de l'utilisateur, la décision a été prise de remplacer le Therminol D-12 (fluide recommandé par les fournisseurs) par d'autres fluides (glycérine pour les essais à température supérieures à 25°C et un mélange 30/70 eau-éthanol pour les futurs essais à température négative). En effet, ce fluide organique étant un distillat du pétrole, il est facilement inflammable, en plus d'être cancérigène.

3.2. Validation ex situ de la température

Afin de valider la température réelle d'un échantillon chauffé via le circulateur de chaleur, une validation de la température a été effectuée. Un thermocouple et une caméra thermique sont utilisés. Le thermocouple est simplement un montage fait de 2 fils de métaux différents soudés pour mesurer la température localement via un enregistreur de données (ou data logger). Le thermocouple est soudé à la surface d'un échantillon placé au centre du porte-échantillon (voir la figure 6).

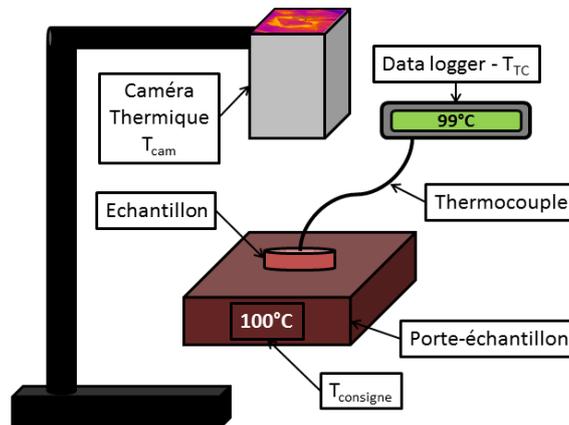


Figure 6 : Schéma du protocole de validation de la température

3.3. Calibration in situ

Le but de cette partie est de réaliser des mesures de propriétés mécaniques sur des matériaux de référence en température à l'intérieur du nanoindenteur. Les matériaux de référence retenus pour cette étude sont le verre massif et un échantillon

multicouche Al/SiO₂/Si. Pour effectuer ces mesures, une première étape de calibration de la raideur de contact doit être effectuée.

Détermination de la raideur de contact

Une fois le montage en température installé au sein du nanoindenteur (porte-échantillon, plaque de protection, etc.), l'étape de calibration *in situ* peut débuter. Suite aux changements mécaniques, il faut recalculer la raideur de contact qui rentre dans le calcul de la dureté et du module d'élasticité. Cette valeur est obtenue à partir de différentes raideurs présentes au sein du nanoindenteur, qui peuvent être représentées par une mise en parallèle et une mise en série des raideurs.

$$\text{Raideurs en série : } \frac{1}{S_{\text{colonne}}} = \frac{1}{S_{\text{ressorts}}} + \frac{1}{S_{\text{ind}}} + \frac{1}{S_{\text{contact}}} + \frac{1}{S_{\text{PE}}} \quad (6)$$

$$\text{Raideurs en parallèle : } S = S_{\text{colonne}} + S_{\text{bâti}} \quad (7)$$

Détermination de la raideur de contact :

$$S_{\text{contact}} = \left(\frac{1}{S - S_{\text{bâti}}} - \frac{1}{S_{\text{ressorts}}} - \frac{1}{S_{\text{ind}}} - \frac{1}{S_{\text{PE}}} \right)^{-1} \quad (8)$$

où :

- $S_{\text{bâti}}$ est la raideur du bâti, non influencée par le montage, valeur initialement calibrée par le fournisseur lors de l'achat (de 10⁷ à 10⁸ N/m).
- S_{ind} est la raideur de l'indenteur, dans la gamme de mesure de températures, invariable. En réalité, ce sont les propriétés élastiques du diamant.
- S est la raideur mesurée par la courbe charge-décharge.
- S_{contact} est la raideur de l'échantillon, valeur calculée et corrigée avec laquelle la dureté, ainsi que le module d'élasticité sont calculés.
- S_{PE} est la raideur du porte-échantillon, cette valeur évolue en fonction du porte-échantillon disponible et doit être calibrée à chaque changement.
- S_{ressorts} est la raideur des ressorts, à calibrer à chaque changement d'indenteur mais aussi pour un changement de configuration au sein du nanoindenteur, car cela entraîne une différence de poids.

Une première mesure pour la calibration de la raideur des ressorts (fig. 7), est effectuée à blanc (sans échantillon et avec l'indenteur libre de tout contact).

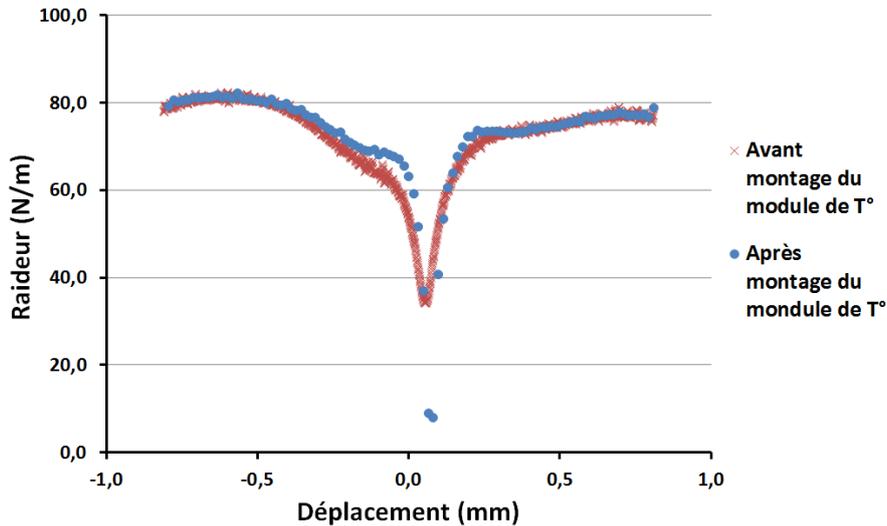


Figure 7 : Raideur en fonction du déplacement avant et après montage du module en température

La faible différence visible à la position d'équilibre (pour un déplacement de 0,08 mm à la figure 7), est sans doute due à la présence du montage en température qui entraîne une différence de poids. Cette première étape validée, les valeurs de la raideur des ressorts sont connues en fonction du déplacement et sont enregistrées dans le nanoindenteur pour en tenir compte lors des essais suivants.

Avant toute analyse, il est essentiel de déterminer la raideur du porte-échantillon (S_{PE}) pour mesurer avec précision les propriétés mécaniques des matériaux. La raideur du porte-échantillon est obtenue en prenant l'inverse de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire faite sur la courbe $1/S = dh/dF_c = f(1/h_c)$ et où S correspond à la raideur totale mesurée à température ambiante (T_{amb}), obtenue à différentes forces (voir à la figure 8 à gauche). Lors du test d'indentation, la force appliquée agit sur une partie de la machine en plus de l'échantillon. Cela entraîne une augmentation de la profondeur d'indentation mesurée et provoque une sous-estimation du module élastique et de la dureté. Une fois la raideur du porte-échantillon identifiée, elle est soustraite de la raideur mesurée S provenant de la courbe charge-décharge [9] [10].

Pour obtenir cette valeur, un test avec 36 indents sur un morceau de verre a été effectué pour une force allant de 1,7 mN à 51,4 mN. Une fois les valeurs des 36 indents obtenues, un point est tracé pour chaque indent et correspond à l'inverse de la raideur en fonction de l'inverse du déplacement. Une régression linéaire de ces points donne une interception avec l'axe des ordonnées qui est l'inverse de la raideur du porte-échantillon (S_{PE}).

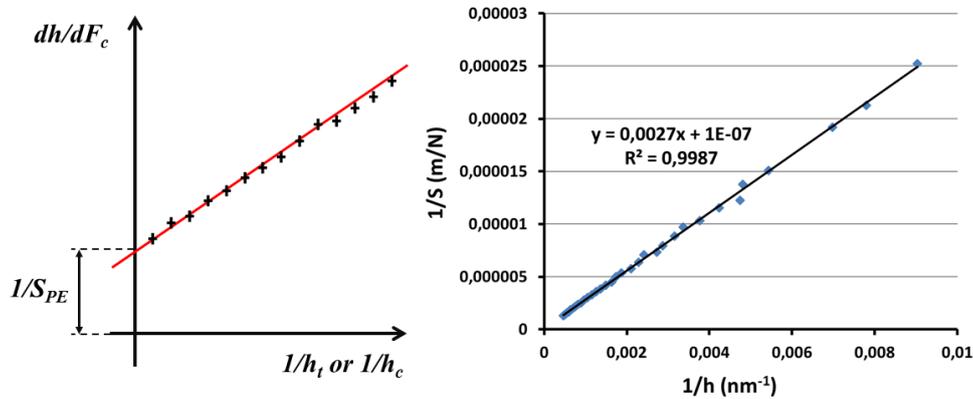


Figure 8 : Détermination de la raideur du porte-échantillon : méthode schématique détaillée à gauche et résultat expérimental à droite

L'inverse de la raideur du porte-échantillon obtenue après régression linéaire est de 10^{-7} m/N. Il faut donc apporter une correction lors de la programmation des essais d'indentation de : $S_{PE} = 1/10^{-7} = 10^7$ N/m.

3.4. Validation de l'essai en température

Des méthodes de mesures en température sont disponibles et programmées avec le nanoindenteur. Pour mieux les comprendre, ainsi que voir les différentes possibilités de paramétrage et mettre en évidence les différences dans les mesures avec les méthodes standards, une comparaison a été faite pour différents échantillons de référence à savoir un échantillon massif de verre et une couche mince d'aluminium.

Échantillon de verre

L'échantillon de verre est un échantillon de référence, car il est massif, homogène et amorphe avec des propriétés mécaniques isotropes. Un coefficient de Poisson de 0,18 est utilisé pour cet échantillon de verre.

Une première mesure avec le verre a été faite avec le porte-échantillon standard et la méthode standard (ensemble utilisé habituellement pour les mesures). Une seconde et une troisième mesures ont été effectuées cette fois avec le porte-échantillon du module en température, respectivement avec la méthode standard et la méthode en température. La méthode standard comporte le mode de mesure de raideur en continu (CSM) au contraire de la méthode en température qui donne le point maximal en fonction de la profondeur de l'indenteur (à une force donnée correspond un point d'indentation maximale). Les paramètres utilisés pour les différents essais sont résumés dans le tableau 1.

| | |
|--|---|
| Type d'indenteur | Berkovich en diamant |
| Profondeur d'indentation | 2000 nm à T_{amb} Variable en température |
| Limite de sensibilité pour la détection de surface | 200 mN/m à T_{amb} 300 mN/m en température |
| Nombre d'indents | 6x6=36 |
| Taux de chargement | 0,05 s ⁻¹ |
| Distance entre indents | 50 μ m |
| Modèle pour la profondeur de contact | Modèle d'Oliver et Pharr |

Tableau 1 : Paramétrage des essais de nanoindentation

Comme le montre la figure 9 ci-dessous, une fois l'ensemble calibré, les valeurs obtenues de la dureté et du module d'élasticité sont relativement très proches, peu importe la méthode utilisée pour l'échantillon. Ces tests sont réalisés à température ambiante et pour un même déplacement. Cette constatation valide la méthode en température et permet donc de l'utiliser sereinement pour les essais suivants.

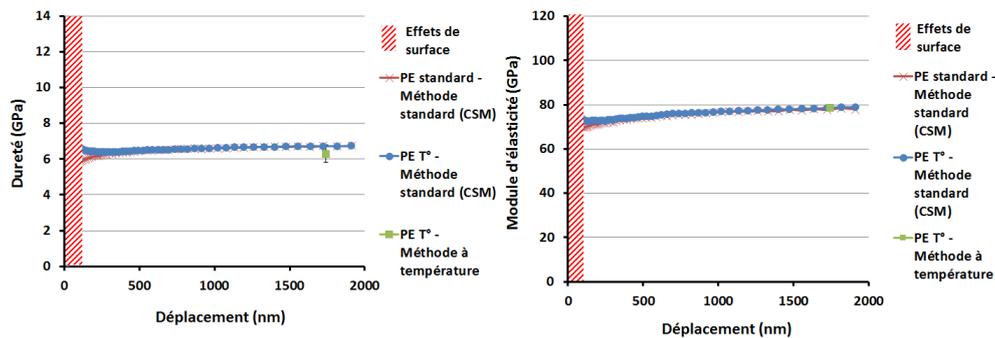


Figure 9 : Dureté et module d'élasticité en fonction du déplacement et de la méthode

La zone hachurée à gauche dans les graphiques correspond aux effets de surface. Les déplacements inférieurs à 100 nm ne sont pas pris en compte car ils sont influencés par divers phénomènes tels que la topographie, la rugosité, la contamination, la présence d'oxydes, la calibration de la pointe d'indentation, etc.

Un premier test en température (de 21 à 150°C) a donc été réalisé dans le nanoindenteur avec cet échantillon de verre pour une force de 1 mN avec les paramètres proposés au tableau 1. Les valeurs obtenues sont tracées à la figure 10. La force de 1 mN correspond à un enfoncement de 1,7 μ m.

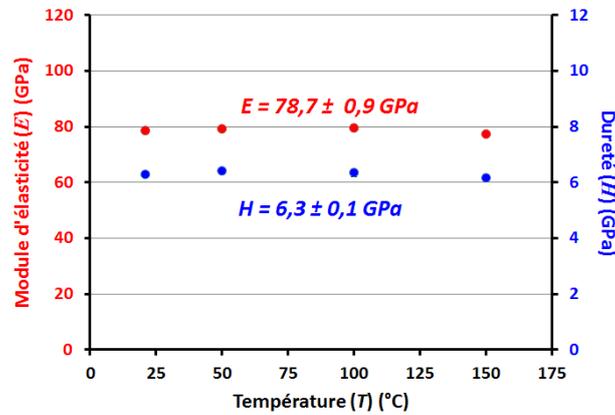


Figure 10 : Module d'élasticité et dureté du verre en fonction de la température

Comme attendu, la figure 10 montre que le module d'élasticité et la dureté sont constants en fonction de la température. Ces mesures correspondent bien aux valeurs théoriques du verre qui sont $H = 5,5-6,4$ GPa et $E = 74$ GPa [11]. Pour avoir une modification des propriétés mécaniques du verre, il faut approcher une température élevée (au moins égal à la température de transition vitreuse qui est à plus de 500°C pour des verres silicatés [12][13]), ce qui est impossible à atteindre avec l'équipement actuel.

Couche mince d'Aluminium

Le second échantillon de référence est un échantillon multicouche, dont l'empilement depuis la couche supérieure jusqu'au substrat se compose de :

- $1\ \mu\text{m}$ d'Al PVD²
- $0,5\ \mu\text{m}$ de SiO_2 thermique
- Substrat de Si monocristallin

Dans le calcul du module élastique, le coefficient de Poisson de l'Al est supposé être de 0,3. Les valeurs sont obtenues par le nanoindenteur via la relation d'Oliver et Pharr. Pour savoir si cette dernière est toujours valide pour le calcul de la profondeur de contact (équation (5)), une mesure de la topographie résiduelle d'un indent a été réalisée par profilométrie mécanique avec l'indenteur Berkovich à $50\ \mu\text{N}$ sur le film mince d'Al (voir à la figure 11). La topographie de l'indent dans l'Al montre clairement des bourrelets de part et d'autre de l'empreinte.

² Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer à partir de vapeur métallique ionisée. Cette vapeur va adhérer sur le substrat à recouvrir et former une couche mince de composition déterminée en passant par un milieu passif (atmosphère inerte ou vide) ou actif (gaz réactif ou plasma) [14].

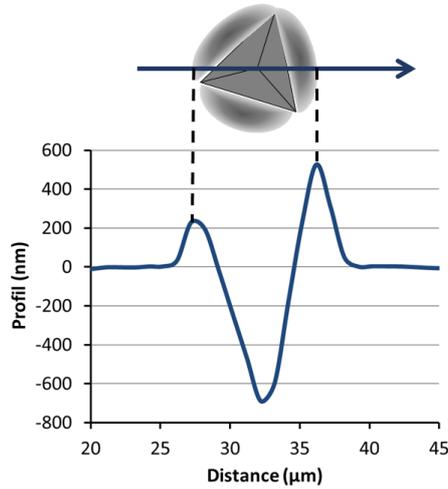


Figure 11 : Représentation de l'indent et profil 2D des bourrelets

Il existe plusieurs modèles dans la littérature pour le calcul de la profondeur de contact (h_c), en fonction de la rhéologie du matériau sous indentation (voir la figure 12). Le déplacement de la matière sous l'indent est fonction des propriétés mécaniques du matériau, c'est pourquoi le profil de l'indent est souvent utile pour déterminer quel modèle utiliser.

La profondeur totale de l'indentation est rarement égale à la profondeur de contact d'indentation. Les deux principaux types de topographie qui peuvent survenir sont :

- les bourrelets ou "pile-up" (profondeur de contact d'indentation $h_c >$ profondeur totale d'indentation h_t),
- l'affaissement ou "sink-in" (profondeur de contact d'indentation $h_c <$ profondeur totale d'indentation h_t).

Dans le cas d'un affaissement, l'équation d'Oliver et Pharr est utilisée (équation (5)). Par contre, dans le cas des bourrelets, la formule de Loubet *et al.* est utilisée :

$$h_c = \alpha \cdot \left(h_t - \frac{F_c}{S} + h_0 \right) \quad (9)$$

Le terme α est une constante adimensionnelle du matériau indenté (habituellement autour de 1,2) et h_0 est le défaut de pointe (estimé à 2 nm) [2].

Dans le cas du revêtement d'Al, ce n'est plus la relation d'Oliver et Pharr qui doit être utilisée pour déterminer la profondeur de contact mais la relation liée au modèle de Loubet *et al.* [15], étant donné la présence de bourrelets. Ces bourrelets dans l'Al sont causés par la faible dureté de l'Al (très plastique) et par le confinement de l'Al par le substrat oxydé lors de l'indentation.

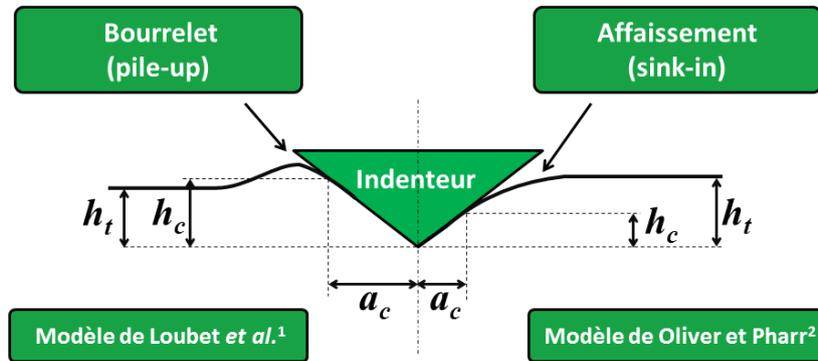


Figure 12 : Comparaison des différentes rhéologies sous indentation

L'équation (9) est utilisée pour recalculer les bonnes valeurs des propriétés mécaniques et ainsi éviter une surestimation des résultats. Il apparaît d'après ces résultats que le module de Young et la dureté calculés augmentent en fonction de la force appliquée. Cette augmentation provient de l'effet substrat. Ainsi, dans le cas d'un film déposé sur un substrat ou un échantillon multicouche, il est nécessaire d'utiliser un modèle (empirique, analytique ou numérique) pour déterminer les propriétés mécaniques du film, indépendamment de l'influence du substrat.

Bückle a proposé une loi empirique pour caractériser élastiquement les revêtements fins sur un substrat [2]. Cette règle estime que le module de Young du revêtement n'est pas influencé par le substrat, pour des profondeurs d'indentation inférieures à 10% de l'épaisseur du film. En raison des imperfections de l'indenteur, de la rugosité et de la pollution de la surface de l'échantillon, il est plus significatif d'utiliser cette règle du "10%", pour un film de plus de 500 nm d'épaisseur. Dans le cas plastique, une seconde loi a été proposée par Bückle pour déterminer la dureté d'un film mince [2]. Elle permet de s'affranchir pour la dureté de l'effet substrat, pour des profondeurs d'indentation inférieures à 40% de l'épaisseur du film.

Une autre solution pour prendre en compte l'influence du substrat (le Si) et des couches intermédiaires (ici l'oxyde thermique) est d'utiliser un modèle élastique multicouche analytique [16]. Ce modèle est implémenté dans un fichier Excel [17].

Comme le montre la figure 13 ci-dessous, la dureté et le module de Young diminuent en fonction de la température. Pour un échantillon massif d'Al dont la température varie de 21°C à 100°C, la littérature donne des décroissances de 0,42 à 0,38 GPa pour la dureté et de 72 à 64 GPa [18]. Les faibles valeurs de module d'élasticité obtenues pour le film mince d'Al en comparaison avec la littérature, peuvent provenir du fait que le film d'Al n'est pas un matériau massif (film PVD moins dense).

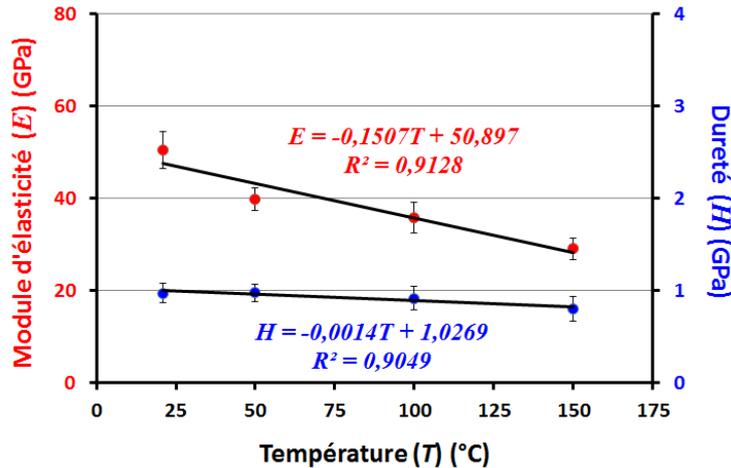


Figure 13 : Module d'élasticité et dureté en fonction de la température pour Al

La diminution de la dureté de l'Al en fonction de la température peut s'expliquer par l'activation de mécanismes de plasticité dans le matériau [19] ou par un effet Hall-Petch (augmentation de la taille de grain [20]).

4. Essais à température supérieures à 25°C

4.1. Présentation de l'échantillon

L'échantillon étudié est un échantillon multicouche de Ag/Al/époxy/fer blanc³, qui va servir de support pour des diodes électroluminescentes organiques⁴ sur acier. Cet empilement complexe est actuellement un produit du CRM Group.

³ Le fer blanc est un acier bas carbone recouvert d'une couche d'étain.

⁴ Une OLED ou Organic Light Emitting Diode est un composant qui permet de produire de la lumière. Il s'agit d'une superposition de plusieurs couches semi-conductrices organiques entre deux électrodes dont au moins une est transparente (souvent l'anode) [21].

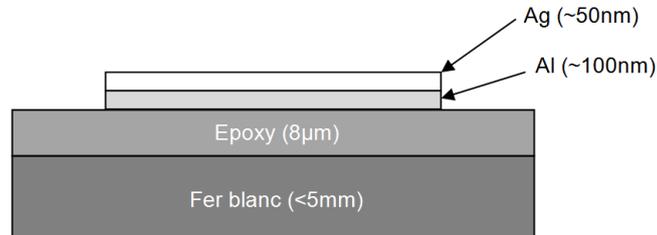


Figure 14 : Schéma de l'échantillon multicouche (Ag/Al /époxy/fer blanc)

Dans le cas de l'empilement Ag/Al/époxy/fer blanc représenté à la figure 14, les couches Ag/Al ont un rôle d'anode et l'époxy joue le rôle du diélectrique. L'intérêt d'utiliser une couche d'Ag vient du fait que l'Ag a une très bonne réflectivité optique, augmentant le rendement des OLEDs en termes de production de lumière. L'Ag étant relativement cher, il a été prévu initialement de déposer en premier une couche d'Al pour la fabrication des anodes. De plus, l'époxy présente l'avantage de lisser la topographie du fer blanc et ainsi d'aplanir/lisser la surface.

Il est primordial d'étudier le comportement mécanique des différents matériaux mis en jeu dans cet empilement en fonction de la température. En effet, dans le procédé de fabrication des OLEDs sur acier, certaines étapes se déroulent à des températures pouvant atteindre 250°C, ce qui induit des dégradations ou des modifications des matériaux. Aussi, il y a de l'effet Joule lors du fonctionnement des OLEDs induisant un vieillissement accéléré des composants.

4.2. Résultats expérimentaux en température

Des essais en température ont été réalisés afin d'analyser l'évolution des propriétés des différentes couches de l'échantillon. Ces tests ont été faits avec la méthode en température et avec les paramètres disponibles dans le tableau 1. Chaque force programmée correspond à une seule mesure, à savoir la valeur maximale lors de l'indentation. Les analyses ont été faites via la relation d'Oliver et Pharr. La première couche étudiée est celle du fer blanc et les valeurs obtenues sont données dans la figure 15.

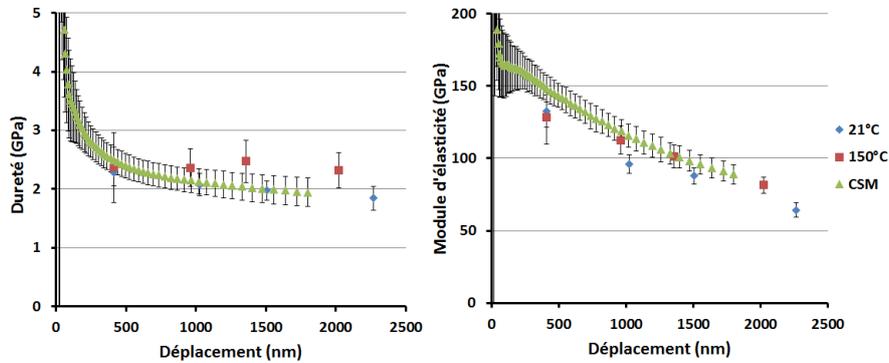


Figure 15 : Dureté et module d'élasticité du fer blanc en fonction de la température

Pour le fer blanc, que ce soit pour le mode CSM avec les mesures classiques à température ambiante ou la méthode à température pour des températures de 21°C et de 150°C, les valeurs restent dans la même plage d'erreur. Une augmentation de la température à 150°C ne modifie donc pas drastiquement les propriétés mécaniques du fer blanc.

La seconde couche évaluée est celle de l'époxy. L'évolution des propriétés mécaniques obtenues par nanoindentation pour l'époxy est proposée à la figure 16.

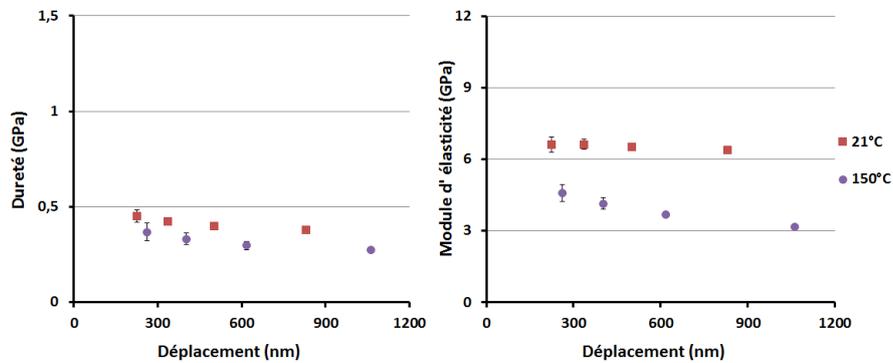


Figure 16 : Dureté et module d'élasticité de l'époxy en fonction de la température

Une augmentation de température de 21 à 150°C entraîne un ramollissement (diminution de la dureté) et un assouplissement (diminution du module d'élasticité) de l'époxy. Ces observations sont en accord avec la littérature [22].

Les derniers essais portent sur l'étude des couches Ag et Al. Les évolutions des propriétés mécaniques de surface obtenues par nanoindentation sont proposées aux figures 17 et 18. Lors des mesures, les valeurs des propriétés mécaniques de Ag/Al/époxy tendent vers celles de l'époxy. Pour mieux se rendre compte de l'influence de la température sur la couche Ag/Al, les graphiques sont retracés à

partir des propriétés mécaniques normalisées (obtenues en divisant par la valeur moyenne obtenue pour l'époxy à la température correspondante) en fonction du rapport de la profondeur de l'enfoncement sur l'épaisseur totale des deux films métalliques (environ 150 nm).

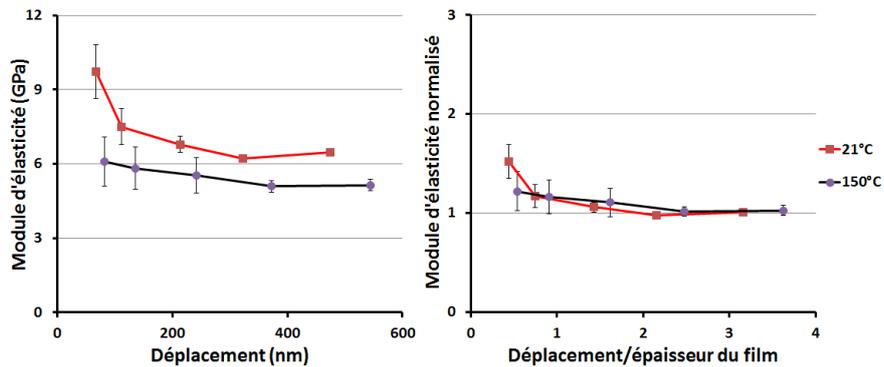


Figure 17 : Module d'élasticité et valeur normalisée pour Ag/Al en fonction de la température

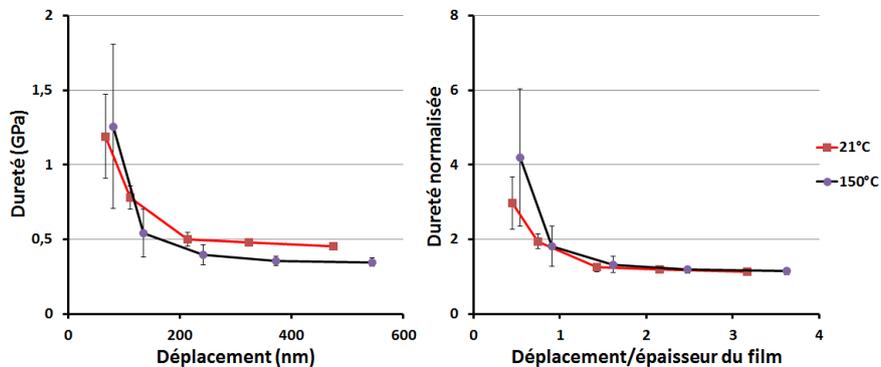


Figure 18 : Dureté et valeur normalisée pour Ag/Al en fonction de la température

La dureté est plus importante au début de l'indentation, il y a donc comme pour l'étude faite au préalable (avant et après recuit), un léger durcissement qui est observé à la surface de l'échantillon. Le module d'élasticité de l'empilement ne semble pas être affecté par une hausse de la température.

4.3. Discussion

Des analyses XPS⁵ ont été réalisées sur les échantillons multicouches après recuit à 200 et 250°C. Ces analyses ont montré la présence de solutions solides $Ag_x Al_{1-x}$, au lieu de la couche d'argent pur sur la couche d'aluminium pur. Ces analyses XPS ont aussi révélé la présence d'oxydes d'aluminium pour ces deux échantillons aux interfaces Ag/Al et Al/époxy. La formation d'une solution solide Ag_x-Al_{1-x} lors d'une montée en température peut expliquer le durcissement des couches Ag/Al, observé pour les différents essais de nanoindentation. En effet, il a été établi que la dureté et la résistivité électrique augmentent avec la diffusion d'Ag dans l'Al [23].

La problématique dans le cadre de l'élaboration des OLEDs est l'ensemble des étapes de recuit qui vont modifier les microstructures et la nature des couches. Cette modification va entraîner une variation des propriétés mécaniques des différents matériaux, pouvant induire des contraintes internes et donc des défaillances mécaniques (cloques, fissures, etc.), mais aussi électriques (augmentation de la résistivité électrique, induisant un échauffement par effet Joule et donc électromigration = défaillance).

Il existe plusieurs solutions technologiques pour palier à cette problématique :

- remplacement de l'époxy ou de la nature du chargement pour éviter le ramollissement.
- Mettre une couche barrière limitant la diffusion d'Al dans Ag et vice versa.
- Mettre uniquement de l'Ag ou de l'Al.
- Faire des dépôts métalliques à plus basse température (par sérigraphie ou impression avec encre métallique).

5. Conclusion

Ce travail a permis de développer la technique de nanoindentation en température. Le développement de cette technique a été validé par la mise en route du module en température, son amélioration, la mise en sécurité de l'équipement et le contrôle de la température au niveau de la surface de l'échantillon.

Effectuer des tests de nanoindentation à haute température par rapport à l'air ambiant entraîne l'apparition de nombreuses difficultés et inconnues dont il a fallu tenir compte dans le développement de cette technique. Pour mesurer correctement les propriétés mécaniques des matériaux (dureté et module d'élasticité) tout en tenant compte de l'influence du module en température, les méthodes d'essais en température avec les différents paramètres méthodologiques, ainsi que la calibra-

⁵ X-ray Photoelectron Spectrometry ou XPS est une technique de caractérisation physico-chimique de surface qui permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau.

tion des différentes raideurs mises en jeu dans le calcul des propriétés mécaniques ont été étudiées et validées. Pour cela, des essais de nanoindentation en température ont été effectués sur des échantillons de référence (verre massif et couche mince d'Al).

Une fois la technique de nanoindentation en température validée, des essais en température ont permis de caractériser mécaniquement un produit du CRM Group (multicouche entrant dans la fabrication d'OLED sur acier). A partir des valeurs obtenues expérimentalement, une comparaison rassurante des résultats a été réalisée avec la littérature. Enfin, la validation de cette technique permet au CRM Group d'avoir un nouvel outil prometteur et fiable pour la caractérisation en température des propriétés mécaniques de futurs échantillons.

6. Sources

- [1] FISCHER-CRIPPS A. C., *Nanoindentation*. Springer, 3rd edition, 2011.
- [2] MERCIER D., (consulté en mai 2017), *NIMS toolbox*. Adresse URL : <http://nims.readthedocs.io/en/latest/>.
- [3] MERCIER D., *Lois de comportement des matériaux utilisés dans les contacts électriques pour application "flip chip"*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.
- [4] KING R. B., *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*. International Journal of Solids and Structures, 23(12) :1657-1664,1987
- [5] OLIVER W.C. & PHARR G. M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of materials research, 7(06) :1564-1583,1992
- [6] OLIVER W.C. & PHARR G. M., *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of materials research-Pittsburgh then Warrendale. 19(1) :3-20,2004.
- [7] TANG B. & NGAN A.H.W., *Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials*. Journal of Materials Research, 18(5) :1141-1148, 2009.

- [8] HAY J., *Introduction to instrumented indentation testing*.
Experimental Techniques, 33(6) :66-72,2009.
- [9] VAN VLIET K.J., PRCHLIK L. & SMITH J.F., *Direct measurement of indentation frame compliance*.
Journal of Materials Research, 19(1) :325-331.
- [10] COSTA A.L.M. *et al*, *Determination of the compliance of an instrumented indentation testing machine*.
HARDMEKO 2004 : Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries, 11 2004.
- [11] CHORFA A. *et al.*, *Glass hardness and elastic modulus determination by nanoindentation using displacement and energy methods*.
Ceramics-Silikaty, 54(3) :225-234, 2010.
- [12] AVRAMOV I., VASSILEV Ts. & PENKOV I., *The glass transition temperature of silicate and borate glasses*.
Journal of Non-Crystalline Solids, 351(6) :472-476, March 2005.
- [13] BEAKE B.D. & SMITH J.F., *High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials*.
Philosophical Magazine A, 82(10) :2179-2186, 2002.
- [14] Institut Numérique, (consulté en mai 2017), *les revêtements PVD*. Adresse URL : <http://www.institut-numérique.org>.
- [15] G. GUILLONNEAU *et al*, *Determination of mechanical properties by nanoindentation independendly of indentation depth measurement*.
Journal of Materials Research, 27(19) :2551-2560, August 2012.
- [16] MERCIER D. *et al*, *Mesure de module d'Young d'un film mince à partir de mesures expérimentales de nanoindentation réalisées sur des systèmes multicouches*.
Matériaux & Techniques, 99(2) :169-179, 2010.
- [17] MERCIER D., (consulté en mai 2017), *Github*.
Adresse URL : <https://github.com/DavidMercier/NIMS>
- [18] TRENKLE J.C., PACKARD C.E. & SCHUH C.A., *Hot nanoindentation in inert environments*.
Review of Scientific Instruments, 81(7) :073901, 2010.

- [19] FROST H.J. & ASHBY M.F., *Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon Press, 1982.
- [20] FUJITA H. & TABATA T., *The effect of grain size and deformation sub-structure on mechanical properties of polycrystalline aluminum*. Acta Metallurgica, 21(4):355-365, 1973.
- [21] KODEN M., *OLED Displays and Lighting*. John Wiley & Sons, December 2016
- [22] FRONTINI P. *et al*, *High temperature nanoindentation response of rtm6 epoxy resin at different strain rates*. Experimental Mechanics, 55(5) : 851-862, 2015.
- [23] MAMALA A. *et al*, *New al-ag alloys for electrical conductors with increased current carrying capacity*. Arch. Metall. Mater., 61(4) :1875-1880, 2016.