

GDR "Couches minces de carbone amorphe et nanostructuré"

Journée thématique, Grenoble, 31 mai 2002

CNRS – Polygone Scientifique Louis Néel

25 Rue des Martyrs, Grenoble

THEME 3

"Propriétés mécaniques et tribologiques"

Rédaction : Christophe DONNET, Université Jean Monnet, Saint-Etienne

La journée a rassemblé 22 participants, représentant 10 équipes ou laboratoires. Cinq présentations ont été proposées, suivie par une discussion – synthèse :

Couches minces de nouveaux matériaux composites métal-carbone nanostructurés déposées par des procédés assistés par plasma microonde - Programme COMETCAR. Y. Pauleau, LEMD-CNRS, Grenoble.
Couches minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et réduction du frottement. J. Fontaine, Ecole Centrale de Lyon.
L'incorporation des hétéroatomes et leur influence sur les propriétés mécaniques du carbone amorphe : cas de l'hydrogène et de l'azote. M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama et M. Benlahsen, LPMC, Amiens.
Elaboration par plasma diode de couches carbonées et caractérisations mécaniques. Ph. Goudeau et N. Maître, Labo. de Métallurgie Physique, Poitiers.
Dépôts CVD de couches C-N sous implantation ionique en immersion plasma. A. Straboni, V. Fouquet, N. Maître et L. Pichon, Labo. de Métallurgie Physique, Poitiers.

À travers ces présentations, la journée a permis de faire le point sur les actions de recherche en cours en relation avec le GDR, les moyens et compétences des laboratoires, les partenariats existants et les besoins de collaboration à développer.

1. Activités de recherche en cours, en relation avec le GDR. Partenariats existants

La problématique scientifique animée par le thème 3 est centrée sur l'expérimentation et la modélisation des propriétés mécaniques (dureté, élasticité, plasticité, viscoplasticité, contraintes résiduelles) et du comportement tribologique (frottement, usure) des couches à base carbone. Les activités qui en découlent sont par nature interdisciplinaires, dans la mesure où l'objectif partagé par l'ensemble des participants consiste à corrélérer les phénomènes physiques et chimiques au cours du dépôt, la composition et la nanostructure des couches, avec leurs grandeurs mécaniques et leurs caractéristiques de frottement/usure.

La difficulté majeure unanimement rencontrée dans ce type d'approche, réside dans la diversité des méthodes et procédures de synthèse des couches. Le contenu des présentations, étayées par une large bibliographie sur le sujet, montre que la démarche pertinente consiste davantage à corrélérer les grandeurs mécaniques et tribologiques, avec la nature du DLC, identifiée à l'aide d'une ou plusieurs de ces caractéristiques physiques, chimiques ou structurales. La sélection de couches modèles est ici indispensable. Une fois établies, ces corrélations sont alors en mesure de conduire à un meilleur contrôle du procédé d'élaboration sur les caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches. Cet apport de connaissances « amont » en deux temps est un préalable à tout développement appliqué qui pourra être envisagé à plus long terme, notamment dans une perspective industrielle de production de couches sollicitées en particulier sur le plan mécanique.

À travers la diversité des activités actuellement conduite par les différents laboratoires ou équipes participants aux réflexions du thème 3, chacun des exposés a permis de valider l'orientation globale des recherches décrite précédemment :

- **L'équipe « Interaction Plasmas – Diélectriques » du LEMD de Grenoble** a fait le point sur l'ACI COMETCAR actuellement en cours (2002-2004), en collaboration avec deux autres laboratoires du GDR (PHASE Strasbourg, LTDS Lyon). Des couches nanostructurées de différentes compositions sont élaborées en couplant la pulvérisation cathodique d'une cible métallique (Cu, Ni ou Ag) et le dépôt CVD assisté plasma micro-onde de carbone à partir de différents gaz précurseurs hydrocarbonés. La composition, la structure, la masse volumique, la morphologie et la stabilité thermique des couches sont déterminées en fonction des paramètres de dépôt. Ces caractéristiques sont corrélées avec les contraintes résiduelles, la dureté, le module d'élasticité et le comportement tribologique sous sollicitation en glissement pur, à sec.
- **Le LTDS de Lyon** a synthétisé un ensemble de travaux conduits sur les DLC, en collaboration avec des partenaires industriels français (groupe HEF) et internationaux (IBM T.J. Watson Research Center, USA). L'indicateur « teneur en hydrogène » s'est révélé pertinent pour comprendre le comportement tribologique de couches modèles élaborées par différents procédés. Les dépôts les plus hydrogénés permettent l'obtention du supra-frottement (frottement très faible, quasiment non mesurable) dans un contact sous atmosphère ultra-vide. L'existence teneur en hydrogène seuil a été mise en évidence. Cependant, ce seuil est fortement dépendant du procédé de dépôt. Actuellement, cette étude tribologique est élargie aux propriétés nanomécaniques, suivant une procédure d'indentation à taux de déformation constant. Suivant la teneur en hydrogène, une contribution viscoplastique significative est systématiquement associée au comportement de supra-frottement observé. Le LTDS collabore actuellement avec le LEMD et PHASE dans le cadre de l'ACI COMETCAR (voir ci-dessus), ainsi qu'avec le LTSI (Saint-Etienne) dans le cadre d'une thèse Région Rhône-Alpes sur l'élaboration de carbone amorphe par ablation laser femto-seconde (voir Thème 1). Le LTDS est en outre à la recherche de collaborations concernant les caractérisations structurales, afin d'améliorer la compréhension des relations structures/propriétés mécaniques et tribologiques.
- **Le LPMC d'Amiens** a présenté ses recherches orientées sur l'étude de l'influence des hétéroatomes (l'hydrogène ou l'azote) et de leurs modes de liaisons sur les propriétés mécaniques du carbone amorphe (a-C). La démarche a consisté à étudier l'évolution de la microhétérogénéité intrinsèque à l'échelle nanométrique de ce matériau en fonction du bombardement ionique, des traitements thermiques et d'une sollicitation mécanique cyclique (tests de tribologie). Pour ce faire, une grande variété de techniques expérimentales complémentaires a été mise en œuvre. Les études sur le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) constituent une grande partie de ce travail : caractérisation, en fonction de l'énergie des ions incidents, de l'évolution des modes d'incorporation de l'hydrogène, des proportions respectives de sites Csp^2 et Csp^3 , mesure des contraintes en fonction des conditions de dépôt et de traitements thermiques, phénomènes d'exodiffusion lors des recuits, rôle des distorsions des liaisons C-H et C-C dans le réseau sous l'effet des ions incidents, mesure des coefficients de frottement et caractérisation in situ par infrarouge des cicatrices d'usure, révélant une perte d'hydrogène induite par le frottement. Ces analyses ont été étendues récemment au nitrure de carbone (a-C:N). Cependant, il existe une différence très importante entre ces deux types de couches. Dans le cas des couches a-C:N, l'incorporation de l'azote induit une porosité importante. Ces deux paramètres relaxent les contraintes et rendent la matrice moins rigide et sa dureté diminuée. Les processus de relaxation thermiquement activés sont en cours d'étude. Nous souhaiterions examiner par la suite l'effet de la température de recuit sur les propriétés mécaniques. Cet effet, corrélé avec une vitesse de dépôt faible, semble promouvoir une sorte de transition d'un matériau de type graphitique (cycles 2D) vers une organisation de type fullerène (pentagones 3D). Ces travaux sont menés en

collaboration avec l'Institut des matériaux de Nantes (IMN), le Laboratoire d'Optique du Solide de Paris VI (LOS), le Groupe de Physique du Solide de Paris VI (GPS), le Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers (LMP), le LPICM de l'école polytechnique, le NIBEC (G.B), L'Institut Polytechnique (Turin) et l'Institut für Schit- und Ionentechnik Forschungszentrum (Jülich- Allemagne).

- **Le LMP de Poitiers** a décliné sa contribution en 2 exposés complémentaires. Le premier présentait la démarche d'une action CIFRE en cours avec ESSILOR, sur le traitement de surfaces, par du DLC, de verres anti-rayures et anti-salissures. Seuls les aspects non confidentiels ont pu être partagés, notamment les mesures optiques et le comportement en frottement des couches. La seconde contribution présentait le démarrage d'une activité doctorale centrée sur l'élaboration de couches à base carbone par un nouveau procédé d'implantation ionique en immersion plasma (PBII). Les objectifs sont d'étudier l'influence de l'énergie des ions sur la structure des couches, en vue de contrôler les propriétés mécaniques en modulant les concentrations élémentaires (C, H, N) dans le plasma. Cette étude est conduite sur des bases métalliques dans une perspective biomédicale. Globalement, deux Actions Concertées Incitatives (ACI 2001-2002) sont actuellement en cours :
 - Développement de nouveaux procédés de dépôts de couches minces de carbonitrides CN_x - Application au traitement de surface des biomatériaux ; collaboration avec le LPMC de l'IMN de Nantes, le LMPM de l'ENSAM de Poitiers et le GRB - LB de la Faculté de Médecine de Lille.
 - Élaboration de couches de diamant polycristallin très peu rugueuses aux propriétés contrôlées pour applications tribologiques ; collaboration avec le LCSR d'Orléans et le LMC de l'INSA de Lyon.

2. Synthèse scientifique

Cette première journée thématique a permis de situer les activités actuelles et les compétences des laboratoires impliqués dans le thème 3 du GDR, dans le contexte des recherches développées actuellement à l'échelle internationale sur les propriétés mécaniques et le comportement tribologique des couches minces à base carbone. Cet état des lieux, sous la forme de deux tableaux synoptiques, constitue un premier point de référence dans le cadre de l'animation scientifique du GDR. Il sera nécessaire de l'actualiser périodiquement, dans la mesure où le thème est éclairé par de nombreuses études en cours et par plusieurs projets développés au sein des laboratoires impliqués.

La première composante de l'état des lieux est la **démarche des activités de recherche**, matérialisée par le **contenu des différentes étapes** constituant l'enchaînement pertinent des recherches dans le domaine mécanique / tribologie de couches minces :

	Contenu des différentes étapes dans le cadre du thème 3 du GDR (Mai 2002)
Procédés de dépôt mis en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> • Pulvérisation cathodique magnétron, assistée RF ou plasma ECR-PECD (LPMC Amiens) • Couplage PECVD micro-onde (RCER) + Pulvérisation cathodique (LEMD Grenoble) • CVD assistée plasma et sous implantation ionique en immersion plasma, PBII (LMP, Poitiers)
Couches modèles étudiées	<ul style="list-style-type: none"> • a-C :H • a-C :H :N • a-C :H :Me (Me = Cu, Ag, Ni) • a-C :H :F

Caractérisations intrinsèques <i>mises en œuvre au sein des équipes directement impliquées dans le thème 3</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Contraintes résiduelles (méthode de la flèche, diffraction RX) • Dureté et module d'élasticité • Coefficient de viscoplasticité • Composition élémentaire des couches et structure à nanoéchelle • Propriétés optiques • Stabilité thermique
Caractérisations fonctionnelles <i>mises en œuvre au sein des équipes directement impliquées dans le thème 3</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Test d'adhérence (scratch test, traction/compression couplé au MEB ou à l'AFM) • Tribométrie sphère/plan en milieu ambiant • Tribométrie sphère/plan sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Couplage <i>in situ</i> avec l'analyse XPS/AES (spectroscopie, imagerie chimique de surfaces usées)
Compréhension et modélisation mécaniques	<ul style="list-style-type: none"> • Effet des éléments d'addition (hydrogène, azote et fluor) sur l'évolution des grandeurs mécaniques et des caractéristiques tribologiques • Rôle des nanocristaux métalliques dispersés dans la phase amorphe sur l'évolution des grandeurs mécaniques et des caractéristiques tribologiques
Relations performances / propriétés / procédé	<ul style="list-style-type: none"> • L'objectif majeur des activités partagées au sein du thème 3 du GDR consiste, à partir des couches modèles déposées à l'aide des moyens existants, d'établir quelques indicateurs destinés à étayer les relations performances / propriétés / procédé

La seconde composante de l'état des lieux décline **quelques problèmes scientifiques actuels** dans la thématique animée par le thème 3, en positionnant comme précédemment, les points actuellement abordés dans le cadre du GDR.

	Problèmes scientifiques actuels abordés dans le cadre du thème 3 du GDR (Mai 2002)
Adhérence, décohésion	<ul style="list-style-type: none"> • Effet des préparations de surface et des paramètres de dépôt sur l'adhérence des couches. • Modes de décohésion des revêtements
Contraintes internes	<ul style="list-style-type: none"> • Effets des éléments d'addition (H, N, F) et des inclusions métalliques sur la relaxation des contraintes résiduelles des couches
Forces de frottement	<ul style="list-style-type: none"> • Gammes de valeurs des frottements transitoire et stabilisé, en fonction de la composition et de la nanostructure des couches • Effets des paramètres du système tribologique : pression de contact, cinématique du contact, environnement • Étude de l'origine de variations de frottement au cours d'une sollicitation
Phénomènes et modes d'usure	<ul style="list-style-type: none"> • Étude des mécanismes d'usure douce par formation d'un film de transfert, en fonction de la nature de la couches modèle • Compréhension des phénomènes d'usure brutale • <i>La quantification des coefficients d'usure sur de longues périodes de sollicitation est relativement peu abordé.</i>
Effet de la rugosité	<ul style="list-style-type: none"> • Rôle de la qualité des préparations de surface (polissage) sur le comportement tribologique
Phénomènes de fracturation	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Cet aspect particulièrement important dans les mécanismes d'usure sous petits débâtements (fretting) n'est actuellement pas abordé de manière significative par les partenaires. C'est un sujet de recherche en soi, que le LTDS de Lyon étudie actuellement sur d'autres systèmes modèles que les couches carbone</i>

3. Besoins en collaborations à développer

L'état des lieux décrit précédemment fait état de collaborations en cours entre plusieurs laboratoires du GDR impliqués dans le thème 3. A cela s'ajoutent également des collaborations avec des laboratoires du GDR impliqués dans les deux autres thèmes. Les activités de recherche conduites dans le cadre du **thème 3** sont ainsi principalement orientées sur les **caractérisations expérimentales des principales grandeurs mécaniques et tribologiques de couches modèles**, et sur les **corrélations avec leur composition, leur nanostructure et leur procédé d'élaboration**. En ce sens, ces activités présentent des recouvrements avec celles développées par les deux autres thèmes du GDR, ce qui justifiera dans le futur des actions transversales.

Dans ce contexte, la discussion finale a permis de dégager une volonté d'échanges, de collaborations et de perspectives communes autour de quelques besoins spécifiques de différentes natures :

➤ Des besoins en terme d'outils expérimentaux :

- La caractérisation par spectrométrie Raman UV, en particulier résolue spatialement (< 100 micromètres) afin de sonder *in situ* les traces d'usure et les films de transfert produits lors d'un essai de frottement de type pion/disque. L'objectif est de dégager plus clairement les mécanismes élémentaires (transitions d'hybridations du carbone induites par le frottement, etc.).
- La quantification élémentaire, pour le dosage d'éléments légers présents dans les couches.
- La mesure des contraintes résiduelles sous environnement contrôlé (température, atmosphère).

➤ Des besoins orientés sur les couches à base carbone :

- La possibilité d'étudier les grandeurs mécaniques et le comportement tribologique sur d'autres couches modèles que celles étudiées actuellement dans le cadre des collaborations en cours (couches ta-C, ta-C:H par exemple).
- Un couplage du thème avec d'autres équipes du GDR davantage impliquées dans les modélisations structurales des réseaux de carbone amorphe et nanostructurés.

➤ Des besoins orientés sur un secteur d'activité émergent des DLC :

- Les couches à vocation biomédicale, en particulier pour les implants (prothèses) et les dispositifs mécaniques implantés (valves, stents, etc.) Deux participants, K. Meunier (CREST Montbéliard) et C. Donnet (LTSI St-Etienne) ont fait part de programmes en cours de constitution dans ce domaine, dans le cadre des activités de leurs laboratoires respectifs. Un point sur le sujet pourra être proposé lors d'une prochaine réunion du GDR compte tenu de son caractère interdisciplinaire.

C. Donnet, Juin 2002