

## Le FIB/EFTEM : un outil original pour la compréhension des modifications structurales par frottement de couches carbonées

L. JOLY-POTTUZ<sup>1,2</sup>, B. VACHER<sup>2</sup>, J.-M. MARTIN<sup>2</sup>, T. EPICIER<sup>1</sup>

1: Laboratoire MATEIS, umr CNRS 5510, INSA de Lyon, 7 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex

2: LTDS, umr CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36, avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex.

La technique de préparation d'échantillon FIB a été couplée à la technique d'imagerie EFTEM pour caractériser l'évolution des propriétés physiques de couches minces carbonées sollicitées durant des essais de frottement. La technique FIB permet d'obtenir une coupe transversale des couches et ainsi d'analyser celles-ci de l'extrême surface à l'interface couche/substrat. L'EELS et plus particulièrement l'EFTEM ont été utilisées pour caractériser les propriétés physiques des couches. Ce travail est basé sur les récents travaux de Howe et Oleshko qui ont mis en évidence des relations empiriques entre le maximum d'énergie du pic de faibles pertes d'énergie des électrons et les propriétés physiques des couches. Des analyses des couches minces ont montré des modifications de celles-ci durant le frottement dues à des relaxations de leurs contraintes résiduelles.

Les couches carbonées de type carbone adamantin, également appelées DLC (*diamond like carbon*), prennent leur essor actuellement notamment dans les applications en tribologie. L'utilisation de ces couches permet l'obtention de coefficients de frottement très faibles. La compréhension de leur mécanisme d'action dans la zone de contact est primordiale pour optimiser les systèmes et ainsi atteindre des niveaux de frottement toujours plus faibles.

La technique de préparation FIB (*Focused Ion Beam*) présente un intérêt croissant dans l'étude de systèmes tribologiques car elle permet de réaliser des coupes transversales des couches lubrifiantes et de leurs substrats directement dans la zone usée. Ainsi des analyses de l'extrême surface, de la couche ou de l'interface couche substrat sont possibles. Cette technique de préparation a été couplée à la technique d'imagerie EFTEM (Image-Spectre) pour caractériser des couches DLC avant et après frottement.

Ce travail est basé sur les récents travaux de Howe et Oleshko qui ont déterminé, pour le carbone, des relations empiriques entre l'énergie maximum du pic de faible perte d'énergie des électrons (dite perte par plasmons  $-E_p$ ) et la dureté ( $H$ ) [1] :

$$\log(H) = -7.44 + 6.1\log(E_p) \quad (1)$$

Toujours pour les espèces carbonées, d'autres relations permettent de relier le maximum de perte d'énergie du pic plasmon à la densité ( $D$ ) ou la fraction  $sp^3/sp^2$  dans les couches ( $R$ ) [2] :

$$\log(D) = -202.71\log(E_p)^2 + 605.84\log(E_p) - 450.72 \quad (2)$$

$$\log(R) = 1.0519\log(E_p) + 1.9563 \quad (3)$$

Ainsi à partir de spectres EELS ou de reconstructions du spectre EELS à partir d'une série d'images EFTEM, il est possible d'obtenir de précieuses informations sur les propriétés physiques des couches de carbone.

Une couche DLC contenant environ 90% de carbone  $sp^3$  pour une dureté d'environ 60 GPa a été analysée avant (figure 1) et après frottement (figure 2). Les analyses EFTEM dans le mode image-spectre montrent une homogénéité des propriétés de la couche puisque le maximum du pic de faibles pertes d'énergie est le même pour les cinq positions choisies (31.7 eV). A partir de cette valeur et des relations indiquées ci-dessus, certaines propriétés de la couche ont été calculées : dureté égale à 52 GPa, densité égale à 3.430 kg/m<sup>3</sup> et un rapport  $sp^3/sp^2$  de 87%. Ces résultats sont en accord avec les données physiques indiquées par le fournisseur de la couche et mesurées par d'autres techniques (XANES). Après frottement, on

observe une inhomogénéité de la valeur du maximum du pic de faible perte d'énergie des électrons dans le sens transverse de la couche. On peut donc conclure à une modification de la couche par le frottement. Ainsi, la dureté de la couche a diminué en surface. Ceci s'est accompagné d'une perte de densité et d'une modification du rapport  $sp^3/sp^2$ . Cette modification s'explique par un changement du carbone hybridé à 90%  $sp^3$  en carbone graphitique pour relaxer les contraintes résiduelles. Sur la figure 2, des structures particulières semblables à des « dendrites » sont observées. Des images en fond noir sans perte sur l'anneau du graphite ont montré qu'il s'agissait de structures graphitiques confirmant les résultats obtenus par EFTEM.

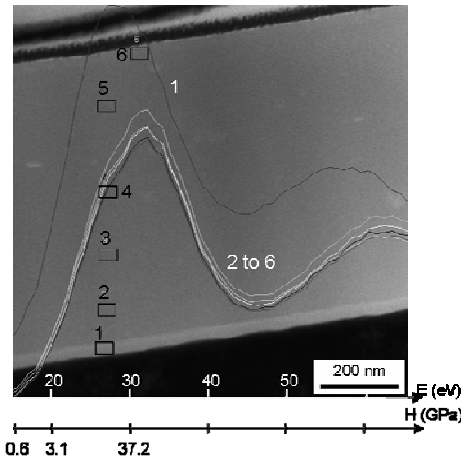


Figure 1: Image filtrée en énergie (30 eV) de la couche DLC ainsi que six spectres reconstruits à partir d'une série d'images (11 à 66 eV). Les mêmes spectres de perte d'énergie sont obtenus dans la couche montrant ainsi l'homogénéité de ces propriétés

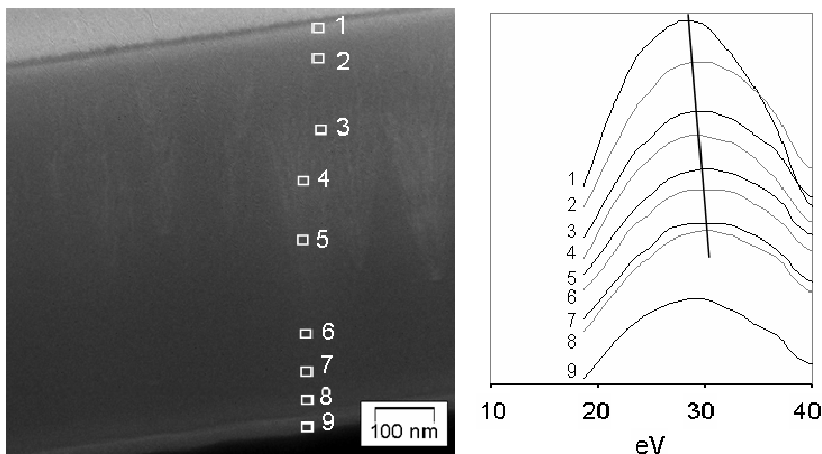


Figure 2 : Image filtrée en énergie (30 eV) de la couche DLC après frottement ainsi que neuf spectres reconstruits à partir d'une série d'images (13 à 40 eV). Les analyses montrent une diminution de l'énergie du pic de faible perte d'énergie du substrat vers la surface de la couche

L'utilisation du couplage FIB/EFTEM a permis d'expliquer le comportement d'une couche mince DLC sollicitée sous frottement et d'expliquer les très bas frottements obtenus avec ce système. Elle apparaît donc comme un outil d'avenir pour l'étude de systèmes tribologiques.

[1] J.M. Howe and V.P. Oleshko. Application of valence electron energy-loss spectroscopy and plasmon energy mapping for determining material properties at the nanoscale. Journal of Electron Microscopy 2004; 53 (4): 339-351

[2] Xu S, Tay BK, Tan HS, Zhong L and Tu YQ. Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy. Journal of Applied Physics 1996; 79(9): 7234-7240