

THESE
présentée devant
L'ECOLE CENTRALE DE LYON
pour obtenir le titre de **DOCTEUR**
spécialité **MECANIQUE**
par **Ludovic ODONI**

PROPRIETES MÉCANIQUES ET EFFETS D'ECHELLE

Directeur de thèse : **J.L. LOUBET**

Soutenu le 1^{er} Avril 1999 :

Jury :

| | |
|--|-------------------|
| P.G. De GENNES, Professeur | Président |
| J. PETHICA, Professeur | Rapporteur |
| R. SCHIRRER, Directeur de Recherche | Rapporteur |
| J.M. GEORGES, Professeur | |
| N.E. EL BOUNIA, Docteur | |
| J.-L. LOUBET, Chargé de recherche | |

P. 2

N° d'ordre : 99/17

Année 1999

THESE
présentée devant
L'ECOLE CENTRALE DE LYON
pour obtenir le titre de **DOCTEUR**
spécialité **MECANIQUE**
par **Ludovic ODONI**

PROPRIETES MÉCANIQUES ET EFFETS D'ECHELLE

Directeur de thèse : **J.L. LOUBET**

Soutenue le 1^{er} Avril 1999 :

Jury :

P.G. De GENNES, Professeur

J. PETHICA, Professeur

R. SCHIRRER, Directeur de Recherche

J.M. GEORGES, Professeur

N.E. EL BOUNIA, Docteur

J.-L. LOUBET, Chargé de recherche

Président

Rapporteur

Rapporteur

T 1884
ECOLE CENTRALE DE LYON
BIBLIOTHEQUE
BP 163 F - 69131 ECULLY CEDEX

- 1 -

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

 Directeur : Etienne PASCAUD
 Directeur Adjoint - Directeur des Etudes: Léo VINCENT
 Directeur Administration de la Recherche : Francis LEBOEUF

| LABORATOIRE | NOM-PRENOM | GRADE |
|---|--|--|
| CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON : CEGELY UPRESA 5005 | AURIOL Philippe NICOLAS Alain THOMAS Gérard BEROUAL Abderrahmane CLERC Guy KRAHENBUHL Laurent NICOLAS Laurent | PROFESSEUR ECL --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS CHARGE DE RECHERCHE CNRS |
| EQUIPE ANALYSE NUMERIQUE LYON-ST ETIENNE UMR 5585 | CHEN Liming MARION Martine MAITRE Jean-François MOUSSAOUI Mohand Arezki MUSY François | PROFESSEUR ECL --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL |
| ICTT | DAVID Bertrand KOULOUMDJIAN M. France | PROFESSEUR ECL PROFESSEUR LYON I |
| INGENIERIE ET FONCTIONNALISATION DES SURFACES IFOS UMR 5621 | CHAUVET Jean- Paul GUIRALDENQ Pierre MARTELET Claude MARTIN Jean-René TREHEUX Daniel VANNES Bernard VINCENT Léo CHOVELON Jean-Marc LANGLADE-BOMBA Cécile NGUYEN Du SALVIA Michelle STREMSDOERFER Guy HERRMANN Jean-Marie JAFFREZIC Nicole PICHAT Pierre SOUTEYRAND Elyane | PROFESSEUR ECL --- --- --- --- --- --- --- MAITRE DE CONFERENCES ECL --- --- --- --- DIRECTEUR RECHERCHE CNRS --- --- CHARGE DE RECHERCHE CNRS |

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

| LABORATOIRE | NOM-PRENOM | GRADE |
|--|--|-----------------------------|
| LABORATOIRE ELECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET MESURES ELECTRIQUES : LEAME UMR 5512 | BLANCHET Robert | PROFESSEUR ECL |
| | JOSEPH Jacques | --- |
| | LE HELLEY Michel | --- |
| | PORTE Louis | --- |
| | GAGNAIRE Alain | MAITRE DE CONFERENCES ECL |
| | HELLOUIN Yves | --- |
| | ROBACH Yves | --- |
| | GARRIGUES Michel | DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS |
| | HOLLINGER Guy | --- |
| | KRAWCZYK Stanislas | --- |
| | VIKTOROVITCH Pierre | --- |
| | GRENET Geneviève | CHARGE DE RECHERCHE CNRS |
| | GENDRY Michel | --- |
| | TARDY Jacques | --- |
| | LABORATOIRE DE TRIBOLOGIE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES : LTDS UMR 5513 | CAMBOU Bernard |
| GEORGES Jean-Marie | | --- |
| JEZEQUEL Louis | | --- |
| SABOT Jean | | --- |
| MARTIN Jean-Michel | | --- |
| SIDOROFF François | | --- |
| DONNET Christophe | | MAITRE DE CONFERENCES ECL |
| PONSONNET Laurence | | --- |
| MATHIA Thomas | | DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS |
| KAPSA Philippe | | --- |
| LOUBET Jean-Luc | | CHARGE DE RECHERCHE CNRS |
| MAZUYER Denis | | --- |
| LOPEZ Jacques | | MAITRE DE CONFERENCES UCB |
| MIDOL Alain | | --- |
| ROUSSEAU Jacques | | PROFESSEUR ENISE |

ECOLE CENTRALE DE LYON
 LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
 Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
 MISE A JOUR du 22.12.1998

| LABORATOIRE | NOM - PRENOM | GRADE |
|--|--------------------------|------------------------------|
| <p style="text-align: center;"> LABORATOIRE DE MECANIQUE DES FLUIDES ET ACOUSTIQUE LMFA UMR 5509 </p> | MATHIEU Jean | PROFESSEUR EMERITE |
| | ARQUES Philippe | PROFESSEUR ECL |
| | BRUN Maurice | -- |
| | CHAMPOUSSIN Jean-Claude | -- |
| | COMTE-BELLOT Geneviève | -- |
| | JEANDEL Denis | -- |
| | JUVÉ Daniel | -- |
| | LEBOEUF Francis | -- |
| | PERKINS Richard | -- |
| | ROGER Michel | -- |
| | SCOTT Jean | -- |
| | GALLAND Marie-annick | MAITRE DE CONFERENCES ECL |
| | BATAILLE Jean | PROFESSEUR LYON I |
| | BUFFAT Marc | -- |
| | GAY Bernard | -- |
| | GENCE Jean-Noël | -- |
| | LANCE Michel | -- |
| | SUNYACH Michel | -- |
| | BEN HADID Hamda | MAITRE DE CONFERENCES LYON I |
| | HAMADICHE Mahmoud | -- |
| | MOREL Robert | PROFESSEUR INSA |
| | BERTOGLIO Jean-Pierre | DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS |
| | BLANC-BENON Philippe | -- |
| CAMBON Claude | -- | |
| ESCUDIÉ DANY | CHARGE DE RECHERCHE CNRS | |
| FERRAND Pascal | -- | |
| HENRY Daniel | -- | |
| LE PENVEN Lionel | -- | |
| GS1 | AIT EL HADJ Smaïl | PROFESSEUR ECL |

"Les concepts physiques sont des créations libres de l'esprit humain et ne sont pas comme on pourrait le croire, uniquement déterminés par le monde extérieur. Dans l'effort que nous faisons pour comprendre le monde, nous ressemblons quelque peu à l'homme qui essaie de comprendre le mécanisme d'une montre fermée. Il voit le cadran et les aiguilles en mouvement, il entend le tic-tac, mais n'a aucun moyen d'ouvrir le boîtier. S'il est ingénieux, il pourra se former quelque image du mécanisme, qu'il rendra responsable de tout ce qu'il observe, mais il ne sera jamais sûr que son image soit la seule capable d'expliquer ses observations. Il ne sera jamais en état de comparer son image avec le mécanisme réel, et il ne peut même pas se représenter la possibilité ou la signification d'une telle comparaison. Mais le chercheur croit certainement qu'à mesure que ses connaissances s'accroîtront, son image de la réalité deviendra de plus en plus simple et expliquera des domaines de plus en plus étendus de ses impressions sensibles. Il pourra croire à l'existence d'une limite idéale de la connaissance que l'esprit humain peut atteindre : il pourra appeler cette limite idéale la vérité objective."

A. EINSTEIN, "L'évolution des idées en Physique"

*A mes Parents,
A Marianne,
A mes amis.*

Avant Propos

Ce travail de doctorat a été réalisé au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513. Je remercie Monsieur Philippe KAPSA de m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je remercie également Monsieur Jean-Michel MARTIN pour son accueil dans le Département de Science et Techniques des Matériaux et des Surfaces.

Je veux remercier Jean Luc LOUBET, Chargé de Recherche au CNRS, de m'avoir conseillé tout au long de ce doctorat. J'ai réellement apprécié le travail de maïeutique scientifique que nous pouvions échanger, littéralement à tous moments.

Jean Luc, trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis extrêmement reconnaissant au Professeur Pierre-Gilles de GENNES de m'avoir fait l'honneur d'être le président du Jury d'examen de ce doctorat. Je le remercie de l'intérêt qu'il a pu porter à mon travail.

Je remercie John PETHICA des remarques et des encouragements qu'il m'a prodigué pendant la tâche difficile qui lui incombait : être le rapporteur d'une thèse rédigée dans la langue de Voltaire et non celle de Shakespeare. Je remercie également Robert SCHIRRER, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'examen critique de mon travail de doctorat.

J'exprime ma gratitude au Professeur Jean-Marie GEORGES pour ses prises de positions énergiques et éclairées lors de la correction de ce travail.

J'adresse enfin des remerciements extrêmement chaleureux à Emmanuel PARIS et Sylvain CANTIN de feu la société INSTRUMAT, sans laquelle tout ce travail n'aurait jamais été possible. Je les remercie particulièrement l'accueil chaleureux qu'ils m'ont toujours prodigués quelles que soient mes demandes et les circonstances.

Je remercie enfin la société ELF ATOCHEM, et plus particulièrement Christian QUET ainsi que Francis LE CROISEY et Nour Edin EL BOUNIA, pour le support qu'ils ont apportés à mon travail. Je les remercie de la qualité de leur conseils, de leurs échantillons ainsi que de l'intérêt industriel qu'ils ont apporté à mon travail. Merci à Christian pour la qualité de ses accueils au GRL.

A cette salve de remerciement, il me faut ajouter celles et ceux qui ont fait de mon quotidien, un quotidien remplis de nombreux moments particulièrement agréables à vivre.

Je remercie tout naturellement Marianne, mon ALTER EGO, dont les qualités humaines et spirituelles la font rendre indispensable.

Merci à Matthieu pour sa fidèle imprévisibilité qui nous a toujours permis de supporter dans le rire et la joie, l'inexorable laminage du temps.

Je remercie les trois dames de cœur et de l'esprit que sont : *Raphaèle* dont l'ineffable gentillesse et la rare disponibilité permettent de lubrifier sans souci les rouages de la vie, *Carol* dont l'humour a contrario est la source de tous les électrons du rire, *Patricia* dont l'altruisme permet de mieux résister à l'abrasion du moral que nous infligent les moments difficiles.

Merci à Seb, l'alchimiste frotteur, et Philou, le britano-nantais mécanicien expatrié, pour nous avoir fait découvrir, chacun à leur façon, des carrosseries diverses et variées, aux qualités esthétiques objectivement sans défaut. Merci à tous les deux pour les excellents compagnons d'infortunes et de fortunes qu'ils ont su être au fil des ans.

Je ne peux finir cet avant propos sans remercier l'inénarrable Sébastien COCHET dont la seule aura le fait tour à tour ressembler : à un étudiant, un acteur, un mannequin, un surfeur, un grand brûlé, un CASANOVA, un boy's band à lui tout seul, un chercheur. Merci de tous les bons moments que nous avons passés ensemble reclus dans notre grotte de haute technologie.

Il me faut remercier enfin tous les membres du Laboratoire qui m'ont rendu la vie quotidienne à la fois simple et agréable. Merci tout particulièrement à Thierry, dont la disponibilité et la compétence font l'éloge de tous. Merci à Denis pour ses analyses toujours réalistes des nœuds sociaux complexes de notre microcosme. Merci à Michel pour ses conversations ouvertes vers l'extérieur.

Merci à Marc d'avoir ouvert la porte de nos inconscients en nous permettant d'exposer dans son espace création. Bravo à Michel PROVENCE d'avoir survécu à de si nombreux voyages automobiles périlleux.

Trouvez tous ici l'expression de ma profonde gratitude.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I : COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX..... | 5 |
| I.1. DOMAINE ELASTIQUE..... | 7 |
| I.1.1. <i>Modèle élastique linéaire</i> | 7 |
| I.1.1.a. Contrainte et Déformation [9,10,14]..... | 7 |
| I.1.1.b. Hypothèses de l'élasticité linéaire | 8 |
| I.1.1.c. Isotropie et Anisotropie..... | 8 |
| I.1.1.d. Exemples de lois élastiques linéaires courantes | 9 |
| Tension ou compression hydrostatique..... | 9 |
| Glissement simple uniaxial..... | 9 |
| Traction simple uniaxiale | 10 |
| Synopsis | 10 |
| I.1.2. <i>Critère de limite d'élasticité [1,2,14]</i> | 11 |
| I.1.2.a. Limite élastique..... | 11 |
| I.1.2.b. Critère de Tresca et von Mises..... | 11 |
| I.2. MODÈLE RHÉOLOGIQUE [14] | 12 |
| I.3. COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE [10,13,14,19] | 13 |
| I.3.1. <i>Modèles de comportements [10,13,14,19]</i> | 13 |
| I.3.2. <i>Grandeurs mécaniques [10,13,14,19]</i> | 14 |
| I.3.2.a. Module de cisaillement, Complaisance et Angle de Perte | 14 |
| I.3.2.b. Etats structuraux d'un polymère, Température de transition vitreuse..... | 16 |
| I.3.2.c. Equivalence Temps / Température..... | 19 |
| I.4. COMPORTEMENTS PLASTIQUES [1,12,14] | 20 |
| I.4.1. <i>Plasticité parfaite</i> | 20 |
| I.4.2. <i>Plasticité avec écrouissage</i> | 21 |
| I.4.3. <i>Viscoplasticité [1,5,9,13,14]</i> | 22 |
| I.5. COMPORTEMENT ÉLASTOPLASTIQUE [10,14] | 23 |
| I.6. SINGULARITÉS DES ESSAIS MÉCANIQUES CONTRÔLÉS EN FORCE | 23 |
| I.6.1. <i>Parallèle entre les essais de tractions et les essais d'indentation</i> | 23 |
| I.6.1.a. Paramètres admissibles | 23 |
| I.6.1.b. Essais "statiques" | 24 |
| I.6.1.c. Essais Dynamiques [32]..... | 25 |
| I.6.2. <i>Mesure de la compressibilité : Raideur de contact</i> | 27 |
| I.6.2.a. Contact élastique axisymétrique | 27 |
| Théorie de Hertz [8,35] | 27 |
| Théories de Hertz élargies | 28 |
| I.6.2.b. Limitations expérimentales | 29 |
| Cas particulier de l'AFM | 30 |
| I.6.2.c. Raideur de contact et viscoélasticité | 31 |
| I.6.3. <i>Signature viscoplastique dans l'essai d'indentation</i> | 34 |
| I.6.3.a. Importance de la vitesse de déformation | 34 |
| I.6.3.b. Vitesse de déformation expérimentale, Homogénéité du matériau | 37 |
| I.7. DÉFORMATION RELATIVE ASSOCIÉE À L'ESSAI DE DURETÉ | 38 |
| I.7.1. <i>Volume de déformation, déformation relative équivalente</i> | 38 |
| I.7.1.a. Contact Sphère-Plan..... | 38 |
| I.7.1.b. Contact Cône-Plan | 39 |
| I.7.1.c. Autres Formes de Contacts | 40 |
| I.7.1.d. Synopsis..... | 41 |
| I.7.2. <i>Conséquences sur le rapport H/Y</i> | 41 |
| I.7.2.a. Contact Sphère-Plan..... | 42 |
| I.7.2.b. Contact Cône-Plan | 43 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE 2 : PROPRIETES MECANIQUES PROCHE DE L'EXTREME SURFACE..... | 45 |
| II.1. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES AU CONTACT | 47 |
| II.1.1. <i>Potentiel d'interaction</i> | 47 |
| II.1.1.a. Lois d'interaction [11]..... | 47 |
| II.1.1.b. Potentiel de Mie [11] | 48 |
| II.1.1.c. Energie de Surface et Force adhésive | 49 |
| II.1.2. <i>Définition du point de contact</i> | 50 |
| II.1.2.a. Différentes interactions, différents points de contact | 50 |
| II.1.2.b. Que se passe-t-il après le contact?..... | 51 |
| II.1.3. <i>Problèmes des essais contrôlés en force</i> | 51 |
| II.1.3.a. Problèmes technologiques..... | 51 |
| II.1.3.b. Instabilités Mécaniques..... | 52 |
| II.1.3.c. Spectre de force et adhérence..... | 54 |
| II.1.4. <i>Mesures expérimentales des forces attractives</i> | 56 |
| II.1.4.a. Mesure du potentiel d'interaction | 56 |
| II.1.4.b. Interactions Hydrophobe (Ho) / Hydrophile (Hi) dans l'eau | 57 |
| Fonctionnalisation des pointes..... | 58 |
| Cartographie des Interactions Hi/Ho | 60 |
| II.2. PREMIÈRES INTERACTIONS RÉPULSIVES AU CONTACT | 61 |
| II.2.1. <i>Forces de Frottement</i> | 61 |
| II.2.1.a. Artefact lié à la mesure du signal de frottement en AFM..... | 61 |
| II.2.1.b. Applications au cas des interactions Hydrophobes (Ho) / Hydrophiles (Hi) dans l'eau | 63 |
| Cartographie des interactions Hi/Ho | 63 |
| Proposition d'interprétation du mécanisme..... | 65 |
| II.2.2. <i>Propriétés mécaniques des surfaces</i> | 67 |
| II.2.2.a. Frottement et cisaillement : Cycle de frottement | 67 |
| II.2.2.b. Modulation de déplacement latéral | 68 |
| II.2.3. <i>Mesures de la compressibilité de surface</i> | 69 |
| II.2.3.a. Rayon mécanique équivalent | 69 |
| II.2.3.b. Rayon de courbure d'une surface | 71 |
| II.2.3.c. Application au cas d'un balayage mécanique | 71 |
| Fréquence spatiale de courbure | 71 |
| Influence de la qualité des images | 72 |
| Cas idéal | 73 |
| Cas expérimental | 76 |
| Nota Bene..... | 77 |
| II.2.3.d. Autres champs d'applications : Porosité de surface..... | 77 |
| CHAPITRE 3 : INVESTIGATIONS DES DOMAINES ELASTIQUES ET VISCOELASTIQUES | 79 |
| III.1. MESURES DES PROPRIÉTÉS ELASTIQUES..... | 81 |
| III.1.1. <i>Problèmes de mesures</i> | 81 |
| III.1.1.a. Influence des conditions environnementales | 81 |
| III.1.1.b. Problèmes technologiques | 82 |
| Non-linéarité des piézo-électriques | 82 |
| Géométrie de sonde locale..... | 84 |
| Incertitude sur la raideur en flexion..... | 85 |
| III.1.2. <i>Mesures mécaniques par AFM</i> | 85 |
| III.1.2.a. Principe de mesure | 85 |
| III.1.2.b. Dépouillement des résultats expérimentaux sur du PS | 87 |
| III.1.3. <i>Les mesures de Pico-Indentation</i> | 88 |
| III.2. PROPRIÉTÉS DISSIPATIVES DES MATÉRIAUX :VISCOÉLASTICITÉ AUX FAIBLES PROFONDEURS | 91 |
| III.2.1. <i>Homogénéité des matériaux</i> | 91 |
| III.2.1.a. Dissipation au contact | 91 |
| III.2.1.b. Vitesse de déformation | 92 |
| III.2.2. <i>Notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité</i> | 93 |
| III.2.3. <i>Interprétation de la longueur caractéristique d'hétérogénéité</i> | 94 |
| III.2.3.a. Vers une mécanique des milieux discrets?..... | 95 |
| III.2.3.b. Discussion sur l'augmentation de l'angle de perte vers la surface..... | 95 |
| III.2.4. <i>Cas des matériaux hétérogènes en structure à l'échelle du micromètre</i> | 96 |
| III.3. ETUDE D'UN CONTACT SOLlicité DE FAÇON NON-LINÉAIRE : ANALYSE DU TAPPING MODE OU MODE CONTACT INTERMITTENT | 98 |
| III.3.1. <i>Problématique</i> | 98 |
| III.3.2. <i>Analyse fréquentielle non-linéaire du problème</i> | 100 |

| | | |
|------------|---|-----|
| III.3.2.a. | Approche non linéaire [4,6,12]..... | 100 |
| | Système mollissant et durcissant..... | 100 |
| | Signatures expérimentales non-linéaires..... | 102 |
| III.3.2.b. | Cas du mode contact Intermittent..... | 103 |
| III.3.2.c. | Influence du rayon mécanique de contact..... | 105 |
| | Cas d'un matériau homogène..... | 105 |
| | Cas d'un échantillon hétérogène..... | 106 |
| III.3.2.d. | Modélisation de la Raideur et de l'Amortissement du Contact..... | 107 |
| III.3.3. | <i>Modèle et expériences</i> | 111 |
| III.3.3.a. | Réponses non linéaires expérimentales..... | 111 |
| III.3.3.b. | Modélisation..... | 112 |
| III.3.3.c. | Implications induites par la modélisation..... | 114 |
| | Limites de validité du modèle..... | 115 |
| | Hypothèse d'hétérogénéité mécanique en surface..... | 116 |
| III.3.4. | <i>Réflexions sur le Tapping Mode</i> | 116 |
| III.3.4.a. | Hypothèses de travail..... | 116 |
| III.3.4.b. | Application à l'imagerie..... | 116 |
| III.3.4.c. | Inversion de contraste..... | 119 |
| III.3.4.d. | Effet mollissant de l'adhésion..... | 121 |
| III.3.4.e. | Discussion sur la pertinence des courbes d'atténuation d'amplitude..... | 122 |

CHAPITRE 4 : PROPRIETES MECANQUES DES PREMIERS MICRONS :

| | |
|--|------------|
| DOMAINE VISCO-ELASTO-PLASTIQUE | 123 |
| IV.1. CONTINUITÉ DES RÉSULTATS VISCOÉLASTIQUES..... | 125 |
| IV.1.1. <i>Analyse de Matériaux homogènes</i> | 125 |
| IV.1.1.a. Méthodologie d'essai..... | 125 |
| Balayage en fréquence [124]..... | 127 |
| Balayage en fréquence et en température : Equivalence Temps-Température [124]..... | 128 |
| Evolution du module complexe avec l'enfoncement [124]..... | 128 |
| Importance de la connaissance de la vitesse de déformation..... | 130 |
| IV.1.1.b. Analyse du gradient de propriétés mécaniques avec l'enfoncement..... | 130 |
| IV.1.2. <i>Analyse de Matériaux hétérogènes</i> | 132 |
| IV.2. COMPORTEMENTS VISCOPLASTIQUES..... | 134 |
| IV.2.1. <i>Critères de caractérisation mécanique de surface</i> | 134 |
| IV.2.1.a. Apport de la dureté instrumentée..... | 134 |
| IV.2.1.b. Homogénéité et lois expérimentales..... | 134 |
| IV.2.1.c. Indice viscoplastique..... | 135 |
| IV.2.2. <i>Tests de viscoplasticité à faible fréquence</i> | 135 |
| IV.2.2.a. Limitations expérimentales..... | 135 |
| IV.2.2.b. Lois de comportement viscoplastique expérimentales..... | 136 |
| IV.2.3. <i>Complémentarité des mesures de résistance à l'abrasion</i> | 138 |
| IV.2.4. <i>Tests de viscoplasticité à plus hautes fréquences</i> | 138 |
| IV.2.4.a. Résistance à l'abrasion..... | 138 |
| IV.2.4.b. Méthodologies expérimentales..... | 140 |
| IV.2.4.c. Rayure à charge croissante..... | 141 |
| Evolution possible de la méthodologie..... | 142 |
| IV.2.4.d. Rayure à charge constante..... | 143 |
| Méthode de dépouillement..... | 144 |
| Résistance à l'abrasion du PMMA..... | 145 |
| Résistance à l'abrasion du PS..... | 148 |
| IV.2.4.e. Lois de comportement viscoplastique..... | 149 |
| Lois de Norton-Hoff..... | 149 |
| Loi d'Eyring..... | 150 |
| Contrainte Statique / Contrainte Dynamique..... | 152 |

CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... **155**

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE 1 : LOI DE COMPORTEMENT EYRING, WEERTMANN, NORTON-HOFF

ANNEXE 2 : LA NANODURETÉ INSTRUMENTÉE

ANNEXE 3 : LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

ANNEXE 4 : CARACTÉRISATIONS DES INTERACTIONS HYDROPHOBES / HYDROPHILES EN MILIEU AQUEUX PAR DES POINTES FONCTIONNALISÉES EN MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

"Small is difficult" a souvent répété R. Feynman lors de ses conférences. Aujourd'hui, l'avènement des nano-sciences (comme l'usage les nomme) donne un nouvel éclairage à cette citation. La volonté d'utiliser des volumes de matière nanométriques passe par une modélisation et une caractérisation physique, chimique et mécanique à cette échelle.

Depuis une dizaine d'années, le développement des techniques d'analyse à l'échelle du nanomètre comme la machine à force de surface (SFA), la microscopie à force atomique (AFM), la nanodureté instrumentée, a permis de caractériser les contacts mécaniques de volumes de quelques nanomètre-cubes.

L'analyse des propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre repose sur des théories physiques qui ont été établies et validées le plus souvent à l'échelle macroscopique ou au mieux mésoscopique. On peut citer par exemple les grandeurs mécaniques macroscopiques issues des théories viscoélastique (Module de perte, Module de conservation, Angle de perte...), élastoplastique (Module d'Young, Dureté), ou encore viscoplastique (loi de comportement reliant la vitesse de déformation et le seuil d'écoulement).

Cette recherche propose de comparer et d'analyser l'agrément ou la discordance entre ces propriétés mécaniques aux deux niveaux macroscopique et microscopique.

Les techniques à sondes locales (SFA, AFM, Nanoindenteur) ont déjà prouvé leur efficacité dans la mesure des phénomènes microscopiques. Certaines d'entre elles (SFA, Nanoindenteur) permettent d'ailleurs d'accéder à la mesure en continu de ces propriétés, de l'échelle nanométrique à l'échelle mésoscopique. D'autre part, le microscope à force atomique (AFM) paraît être un outil pertinent pour ce travail, grâce aux nouveaux modes d'investigation (par exemple le Tapping Mode, fondé sur un contact intermittent entre une pointe à l'extrémité d'un levier oscillant à sa première fréquence de résonance et la surface). Ce mode en éliminant le contact permanent Pointe-Surface, réduit les artefacts liés au frottement. Toutefois, l'analyse fine de ce mode d'investigation est à peine ébauchée.

Les dispositifs de nano-rayage existants actuellement sont aussi des techniques probantes pour comprendre l'abrasion au niveau moléculaire. La caractérisation des mécanismes d'abrasion ou de résistance à l'abrasion constitue un enjeu scientifique et industriel de première importance. En effet, la maîtrise de l'usure abrasive sur les pièces en alliage de polymère (Pare-choc de voiture, carter d'habillage en matière plastique...), ou encore sur les couches minces déposées (peinture automobile, couche triboactive ou anti-usure,...) reste la clé de l'obtention d'un produit de meilleure qualité et par conséquent, d'une rentabilité industrielle accrue.

L'analyse du domaine de recouvrement de la mesure de ces grandeurs mécaniques vers l'échelle macroscopique oblige déjà à la conception de nouvelles méthodologies d'essai voire de nouveaux instruments.

Les matériaux mal ordonnés constituent un sujet de choix pour porter cette thématique. L'identification du comportement mécanique de ces matériaux, et par conséquent, la maîtrise de leurs coûts et leurs spécificités nous mènent au cœur d'une synergie d'intérêts scientifiques et économiques. En effet, économiquement parlant, les polymères sont très appréciés pour leurs faibles coûts de production et leur facilité à être mis en forme. Les couches minces adsorbées, auto-assemblées ou encore tribo-formées, quant à elles, augmentent la qualité intrinsèque des produits industriels de par leur grande spécificité fonctionnelle.

Du point de vue scientifique, les polymères (et plus généralement les matériaux mal ordonnés) sont formés d'entités (les monomères), elles-mêmes formées d'éléments plus simples (les atomes). Il faut donc envisager un double niveau de compréhension : Comment le polymère, que nous considérons comme homogène à l'échelle macroscopique, se comporte-t-il quand les volumes testés deviennent de l'ordre de grandeur des volumes correspondant aux rayons de giration des molécules constituant le polymère? Que se passe-t-il pour des volumes encore plus petits? La mécanique à considérer doit-elle rester celle des milieux continus ou faut-il envisager le passage à une mécanique discrète et donc statistique?

Ce mémoire s'articule en quatre parties qui ont pour thème commun la mesure des propriétés mécaniques sur des matériaux mal ordonnés (polymères et couches minces). Ces propriétés mécaniques ont été mesurées à différentes échelles (microscopique, mésoscopique, macroscopique). Un des buts de ce mémoire est de montrer quelles sont les propriétés (traditionnelles ou nouvelles) mesurables à chaque échelle d'analyse, quels sont les problèmes technologiques et scientifiques rencontrés pour les mesurer de façon reproductible et contrôlée.

La première partie se veut un rappel des différentes théories conçues à l'échelle macroscopique, pour définir la réponse mécanique d'un matériau. Nous y présenterons notamment les grands modèles de comportements mécaniques (Elasticité, Plasticité, Viscoélasticité et Viscoplasticité) ainsi que les paramètres qui permettent de leur associer une loi de comportement. Nous soulignerons l'apport des essais mécaniques contrôlés en force dans la mesure de ces propriétés mécaniques. Nous définirons enfin la notion de déformation relative équivalente et détaillerons l'importance de la vitesse de déformation dans les essais mécaniques réalisés sur les matériaux polymère.

La seconde partie donne une illustration des propriétés mécaniques mesurables à l'approche et au premier contact d'une surface. Après avoir rappelé les interactions présentes dans le rapprochement de deux corps à l'échelle microscopique, nous donnerons une illustration des mesures des différentes forces en présence à cette échelle (interactions hydrophiles, hydrophobes, adhésion, par exemple). Nous aurons ensuite le souci de décrire les phénomènes d'interactions au contact entre une sonde de taille nanométrique et une surface à cette échelle. Nous découvrirons notamment l'importance de la connaissance du rayon mécanique local en vue de comprendre l'imagerie de surface par microscopie à force atomique.

La troisième partie traite des propriétés mécaniques élastiques et viscoélastiques mesurées dans les premières dizaines de nanomètres d'une surface. Nous préciserons les apports relatifs des techniques de microscopie à force atomique et de pico-indentation. Nous montrerons en particulier l'existence d'une longueur caractéristique d'hétérogénéité, sur des matériaux polymères, homogènes en composition. De fait, les mesures de pico-indentation permettent de mettre en évidence une augmentation des propriétés dissipatives vers la surface.

Une analyse du mode contact intermittent en AFM, mode encore mal compris aujourd'hui, sera proposée. L'utilisation de la mécanique non linéaire pour comprendre ce problème, permet, en effet, de modéliser les interactions au contact entre la pointe de l'AFM et la surface du matériau qu'elle rencontre. Pour des conditions expérimentales données, nous montrerons l'unicité des valeurs des propriétés mécaniques viscoélastiques mesurées à l'échelle de quelques nanomètres d'enfoncement. Tout comme dans le cas des mesures de pico-

indentation, une importante dissipation dans le contact vers l'extrême surface est mise en évidence dans cette étude.

La dernière partie de cette étude est consacrée à la mesure des propriétés mécaniques à l'échelle du micron. Nous verrons que la notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité peut être étendue aux matériaux présentant des hétérogénéités structurales de taille micrométrique ou sub-micrométrique. Nous aborderons, par la suite, la caractérisation des propriétés viscoplastiques des matériaux. Nous montrerons les apports complémentaires des tests de dureté instrumentée et de résistance à l'abrasion dans la compréhension du comportement viscoplastique des polymères. Nous mettrons en évidence, en particulier, l'apparition d'un changement de comportement des polymères PS et PMMA pour des tests de dureté dynamique menés à grande vitesse de déformation. L'interprétation de ce "changement d'état" en terme de relaxation Béta, en suivant le modèle d'activation locale de l'énergie proposé par Eyring, permet d'estimer des volumes d'activation des polymères dans ses différents états. Ces volumes sont conformes à ceux trouvés dans la littérature en utilisant d'autres méthodologies expérimentales.

Chapitre 1

Comportement mécanique des matériaux

Résumé :

La première partie se veut un rappel des différentes théories conçues à l'échelle macroscopique, pour définir la réponse mécanique d'un matériau. Nous y présenterons notamment les grands modèles de comportements mécaniques (Elasticité, Plasticité, Viscoélasticité et Viscoplasticité) ainsi que les paramètres qui permettent de leur associer une loi de comportement. Nous soulignerons l'apport des essais mécaniques contrôlés en force dans la mesure de ces propriétés mécaniques. Nous définirons enfin la notion de déformation relative équivalente et détaillerons l'importance de la vitesse de déformation dans les essais mécaniques réalisés sur les matériaux polymère.

Sommaire :

| | |
|---|-----------|
| I.1. DOMAINE ELASTIQUE | 7 |
| I.1.1. Modèle élastique linéaire | 7 |
| I.1.1.a. <i>Contrainte et Déformation</i> [9,10,14] | 7 |
| I.1.1.b. <i>Hypothèses de l'élasticité linéaire</i> | 8 |
| I.1.1.c. <i>Isotropie et Anisotropie</i> | 8 |
| I.1.1.d. <i>Exemples de lois élastiques linéaires courantes</i> | 9 |
| <i>Tension ou compression hydrostatique</i> | 9 |
| <i>Glissement simple uniaxial</i> | 9 |
| <i>Traction simple uniaxiale</i> | 10 |
| <i>Synopsis</i> | 10 |
| I.1.2. Critère de limite d'élasticité [1,2,14] | 11 |
| I.1.2.a. <i>Limite élastique</i> | 11 |
| I.1.2.b. <i>Critère de Tresca et von Mises</i> | 11 |
| I.2. MODÈLE RHÉOLOGIQUE [14] | 12 |
| I.3. COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE [10,13,14,19] | 13 |
| I.3.1. <i>Modèles de comportements</i> [10,13,14,19] | 13 |
| I.3.2. Grandeurs mécaniques [10,13,14,19] | 14 |
| I.3.2.a. <i>Module de cisaillement, Complaisance et Angle de Perte</i> | 14 |
| I.3.2.b. <i>Etats structuraux d'un polymère, Température de transition vitreuse</i> | 16 |
| I.3.2.c. <i>Equivalence Temps / Température</i> | 19 |
| I.4. COMPORTEMENTS PLASTIQUES [1,12,14] | 20 |
| I.4.1. <i>Plasticité parfaite</i> | 20 |
| I.4.2. <i>Plasticité avec écrouissage</i> | 21 |
| I.4.3. <i>Viscoplasticité</i> [1,5,9,13,14] | 22 |
| I.5. COMPORTEMENT ÉLASTOPLASTIQUE [10,14] | 23 |
| I.6. SINGULARITÉS DES ESSAIS MÉCANIQUES CONTRÔLÉS EN FORCE | 23 |
| I.6.1. Parallèle entre les essais de tractions et les essais d'indentation | 23 |
| I.6.1.a. <i>Paramètres admissibles</i> | 23 |
| I.6.1.b. <i>Essais "statiques"</i> | 24 |
| I.6.1.c. <i>Essais Dynamiques</i> [32] | 25 |
| I.6.2. Mesure de la compressibilité : Raideur de contact | 27 |
| I.6.2.a. <i>Contact élastique axisymétrique</i> | 27 |
| <i>Théorie de Hertz</i> [8,35] | 27 |
| <i>Théories de Hertz élargies</i> | 28 |
| I.6.2.b. <i>Limitations expérimentales</i> | 29 |
| <i>Cas particulier de l'AFM</i> | 30 |
| I.6.2.c. <i>Raideur de contact et viscoélasticité</i> | 31 |
| I.6.3. Signature viscoplastique dans l'essai d'indentation | 34 |
| I.6.3.a. <i>Importance de la vitesse de déformation</i> | 34 |
| I.6.3.b. <i>Vitesse de déformation expérimentale, Homogénéité du matériau</i> | 37 |
| I.7. DÉFORMATION RELATIVE ASSOCIÉE À L'ESSAI DE DURETÉ | 38 |
| I.7.1. Volume de déformation, déformation relative équivalente: | 38 |
| I.7.1.a. <i>Contact Sphère-Plan</i> | 38 |
| I.7.1.b. <i>Contact Cône-Plan</i> | 39 |
| I.7.1.c. <i>Autres Formes de Contacts</i> | 40 |
| I.7.1.d. <i>Synopsis</i> | 41 |
| I.7.2. Conséquences sur le rapport H/Y | 41 |
| I.7.2.a. <i>Contact Sphère-Plan</i> | 42 |
| I.7.2.b. <i>Contact Cône-Plan</i> | 43 |

I.1. DOMAINE ELASTIQUE

I.1.1. Modèle élastique linéaire

I.1.1.a. Contrainte et Déformation [9,10,14]

Pour décrire l'évolution d'un matériau soumis à une sollicitation quelconque, il faut définir un jeu de paramètres permettant de la définir. La contrainte σ et la déformation ϵ nous permettent de caractériser l'évolution du matériau (Figure 1). Le modèle de comportement le plus simple associé à une sollicitation est le modèle élastique linéaire, limité aux petites déformations pour son applicabilité au matériau réel.

Le comportement élastique est alors caractérisé par une relation linéaire entre les contraintes σ et les déformations ϵ .

Considérons un solide auquel on applique une force F . L'intensité de la contrainte subit par ce le solide s'exprime comme le quotient de la force sur la surface d'application S de la force $\sigma = F/S$. La contrainte s'exprime alors en Pascal. La déformation est le rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale. Elle est sans unité.

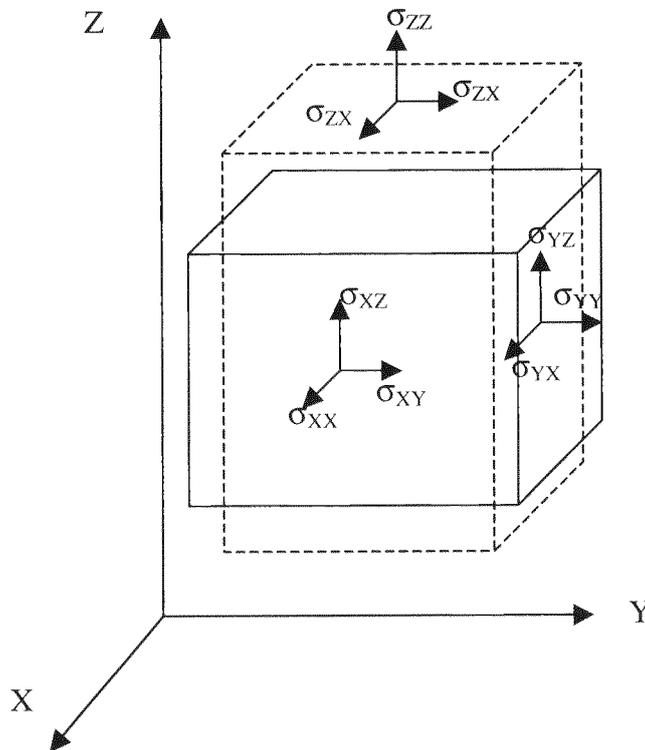


Figure 1 : Déformée d'un solide mis sous contrainte

Dans le cadre général, cette relation s'écrit, sous notation tensorielle :

$$\sigma_{ij} = A_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad \text{soit} \quad \overline{\overline{\sigma}} = \overline{\overline{A}} \overline{\overline{\epsilon}}$$

$$\epsilon_{ij} = \Lambda_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{soit} \quad \overline{\overline{\epsilon}} = \overline{\overline{\Lambda}} \overline{\overline{\sigma}}$$

A est appelé le tenseur de rigidité et Λ le tenseur de complaisance.

1.1.1.b. Hypothèses de l'élasticité linéaire

Compte tenu de la symétrie des tenseurs des contraintes et des déformations, on doit avoir pour \mathbf{A} , par exemple :

$$A_{ijkl} = A_{jikl} \quad \text{et} \quad A_{ijkl} = A_{ijlk}$$

De plus, des considérations thermodynamiques [14] nous permettent de faire l'hypothèse de symétrie concernant les tenseurs \mathbf{A} et $\mathbf{\Lambda}$, soit par exemple : $A_{ijkl} = A_{klij}$.

La théorie de l'élasticité linéaire impose une autre hypothèse : l'hypothèse de stabilité [14]. Ainsi les tenseurs de rigidité et de complaisance doivent être définis positifs. Cette hypothèse revient en fait à supposer que le minimum d'énergie du matériau que l'on déforme est atteint dans son état de référence. En d'autre terme, il faut fournir un travail positif pour déformer le matériau. Pour \mathbf{A} , il vient alors :

$$A_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \geq \alpha \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad \alpha > 0$$

1.1.1.c. Isotropie et Anisotropie

De façon générale, en appliquant ces hypothèses, le tenseur d'élasticité qui caractérise complètement le matériau, dépend de 21 coefficients. On peut restreindre ce nombre en utilisant les propriétés d'isotropie ou d'anisotropie du matériau. Pour un matériau isotrope, la représentation du tenseur de rigidité est indépendante du repère choisi. Pour un matériau anisotrope, il existe des directions privilégiées selon lesquelles se déforment le matériau.

Dans le cas anisotrope, on montre qu'une représentation admissible de la matrice de rigidité dans la base constituée de ses directions principales est :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} F & B & E & 0 & 0 & 0 \\ B & F & E & 0 & 0 & 0 \\ E & E & D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F - B \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Il ne reste alors que 5 coefficients pour définir la rigidité d'un matériau.

Dans la cas de l'isotropie, le nombre de coefficients est encore réduit. On peut écrire la matrice de rigidité sous la forme :

$$A_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

La loi de comportement qui est découle peut donc s'écrire suivants les composantes de l'espace :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

La matrice de rigidité s'écrit quant à elle :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{ij} - \frac{\lambda}{2\mu(3\lambda+2\mu)} \sigma_{kk} \delta_{ij}$$

λ et μ sont les coefficients de Lamé.

I.1.1.d. Exemples de lois élastiques linéaires courantes

Pour dégager la signification de ces coefficients, il faut envisager quelques états de déformations et de contraintes particuliers :

Tension ou compression hydrostatique

Dans ce cas, on a :

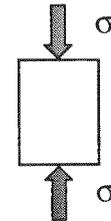
$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij}$$

et finalement

$$\sigma = (3\lambda + 2\mu)\varepsilon = 3K\varepsilon$$

avec K le module de rigidité à la compression du matériau.

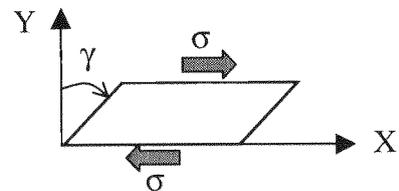


Glissement simple uniaxial

On a alors $\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\gamma}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, avec un déformation γ suivant X perpendiculairement à Y.

On en déduit alors :

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & \mu\gamma & 0 \\ \mu\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

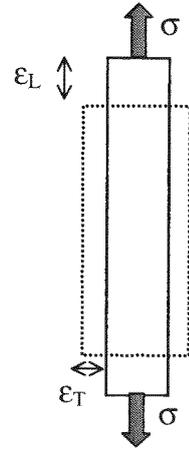


$G=\mu$ est alors appelé module de rigidité en cisaillement ou module de coulomb.

Traction simple uniaxiale

On a $\sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ pour une contrainte appliquée suivant X. Il vient donc :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_L & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_T \end{pmatrix}$$



avec

$$\varepsilon_L = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \sigma = \frac{\sigma}{E}$$

$$\varepsilon_T = -\frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \sigma = -\nu \varepsilon_L$$

On définit ainsi le module d'Young E et le coefficient de poisson ν . Du fait de l'hypothèse de conservation du volume, le module de poisson restera toujours inférieur à 0.5. Si le matériau est incompressible, ν est égal à 0.5.

Synopsis

La loi de comportement $\sigma = E\varepsilon$ est appelée loi de Hooke.

Les coefficients de Lamé et le module de rigidité à la compression K peuvent s'écrire en fonction de E et ν et réciproquement.

On a :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

$$\mu = G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \quad 3K = \frac{E}{1 - 2\nu}$$

La loi de comportement en élasticité linéaire isotrope en petites déformations peut alors s'écrire :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij}$$

I.1.2. Critère de limite d'élasticité [1,2,14]

1.1.2.a. Limite élastique

Le modèle de comportement élastique (c'est-à-dire complètement réversible) convient parfaitement à des matériaux ayant un comportement élastoplastique pourvu que l'on ne dépasse pas le seuil d'élasticité. Au delà de ce seuil, la réponse du matériau est à la fois élastique et plastique. Il existera toujours une déformation rémanente.

Dans le cas unidimensionnel, le critère de limite d'élasticité s'écrit :

$$|\sigma| < \sigma_e$$

On nomme σ_e la limite d'élasticité en traction simple. C'est une valeur à laquelle l'essai de traction peut donner accès.

Dans le cas général, le seuil d'élasticité f peut être défini par une fonction réelle appelée fonction seuil, frontière ou limite élastique. Elle limite dans l'espace des contraintes, la région élastique dans laquelle doit rester le point représentatif des contraintes de coordonnées principales $(\sigma_1 \ \sigma_2 \ \sigma_3)$. L'équation générale en est :

$$f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) < 0$$

Or pour un métal, aussi forte que soit la pression hydrostatique qui s'applique sur lui, elle n'inflige pas de déformation plastique. Il existe donc une des trois directions principales des contraintes qui n'intervient pas dans la définition de la limite élastique. La fonction seuil devient par conséquent un cylindre dans l'espace des contraintes, de génératrice l'axe hydrostatique de coordonnées principales $\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \ \frac{1}{\sqrt{3}} \ \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$.

1.1.2.b. Critère de Tresca et von Mises

On distingue deux grands critères de seuil élastique : le critère de **Tresca** et le critère de **Von Mises**. La représentation la plus simple se situe dans le plan $(\sigma_1 \ \sigma_2)$ qui correspond à un contrainte effectuée dans le plan (Figure 2) :

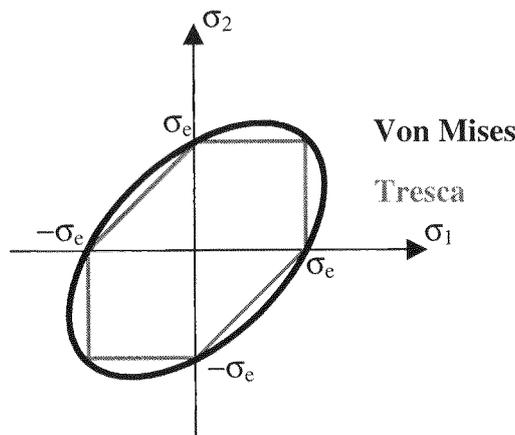


Figure 2 : Critères de limites élastiques dans le plan principal

Dans la plan normal à l'axe hydrostatique appelé aussi plan déviateur, on a la représentation suivante (Figure 3) :

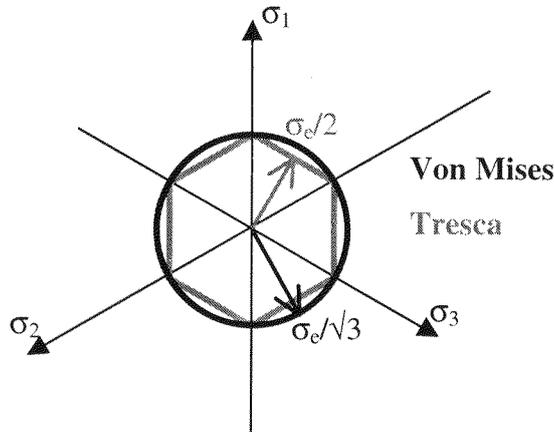


Figure 3 : Critères de limites d'élasticité dans le plan déviateur

Le critère de Tresca correspond donc à une fonction seuil qui est représentée par un cylindre à base hexagonale dans le plan normal à l'axe hydrostatique. Le critère de Von Mises correspond à un cylindre à base circulaire.

Le critère de Tresca correspond à un critère de type norme supérieure tel que :

$$f(\|\sigma\|) < \sup(\sigma_i - \sigma_j) = \frac{\sigma_e}{2}$$

et le critère de Von Mises à un critère de type norme distance :

$$f(\|\sigma\|) < \sqrt{\sum \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{3}} = \frac{\sigma_e}{\sqrt{3}}$$

Quand la contrainte dépasse ce seuil, le matériau ne se comporte plus comme un matériau élastique. On doit alors utiliser pour le décrire d'autres lois de comportement que la loi élastique.

1.2. MODÈLE RHÉOLOGIQUE [14]

Dans la plupart des cas il est très difficile de statuer sur une loi de comportement bien particulière quand on étudie un matériau. Pour les matériaux polymères, par exemple, le comportement élastique dépend du temps avec lequel on effectue l'expérience. L'exemple traditionnel du chewing-gum reste une excellente illustration de cet effet. De fait si l'on étire un chewing-gum très rapidement on a toutes les chances de le faire rompre à un allongement très faible. Par contre si l'on tire doucement sur ce même chewing-gum il va s'étendre et s'allonger de façon très importante.

Pour mieux modéliser ces différents comportements, on associe un modèle rhéologique à chacun d'eux. Ils sont le résultats de l'association de trois éléments simples :

le ressort



le patin



et l'amortisseur.

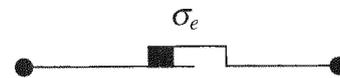


Le modèle élastique linéaire isotrope que nous venons de décrire peut se modéliser par un ressort simple de raideur E .



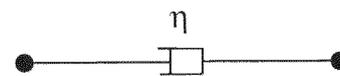
On a alors : $\sigma = E\varepsilon$ ce qui reproduit la loi de Hooke.

Le patin, quant a lui, simule une déformation irréversible, c'est un élément modélisant le comportement plastique :



$$\text{Ainsi on a } \begin{cases} \dot{\varepsilon} = 0 & \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \dot{\varepsilon} > 0 & \text{si } \sigma = \sigma_e \\ \dot{\varepsilon} < 0 & \text{si } \sigma = -\sigma_e \end{cases}$$

L'amortisseur simule, lui, le comportement visqueux :



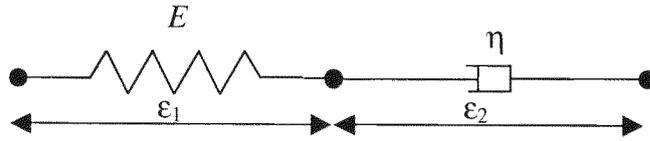
et $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$.

I.3. COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE [10,13,14,19]

I.3.1. Modèles de comportements [10,13,14,19]

Le comportement viscoélastique d'un polymère par exemple est représenté par une combinaison de ressorts et d'amortisseurs pour signifier à la fois une réponse élastique et une réponse dépendante du temps. Il s'agit d'ailleurs de la signification étymologique du mot viscoélastique.

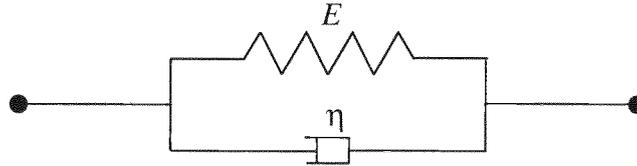
Le montage en série d'un ressort et d'un amortisseur est appelé **modèle de Maxwell** :



C'est une loi de comportement sous forme différentielle. Elle tient compte de l'histoire de la contrainte pour en déduire à l'instant t la valeur de la déformation du matériau par intégration. La loi de Maxwell suppose l'additivité des déformations avec $\sigma = E\varepsilon_1 = \eta\dot{\varepsilon}_2$. Elle s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}$$

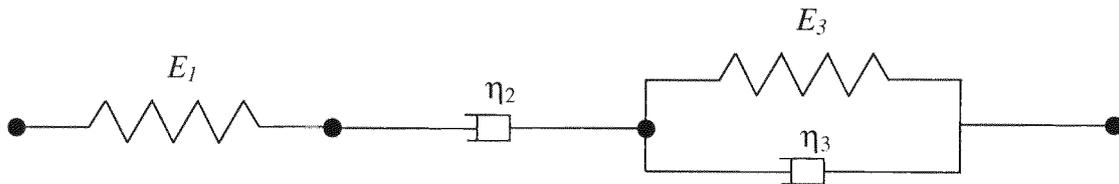
Le **modèle de Kelvin-Voigt** est constitué d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle. La loi de comportement qui en est issue est elle aussi différentielle et permet de calculer la contrainte en connaissant l'histoire de la déformation.



Cette loi s'écrit :

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}$$

Le **modèle de Burgers** correspond au montage en série d'un élément de Maxwell et d'un élément de Kelvin-Voigt.



C'est une loi plus générale, utilisée pour modéliser un essai de fluage, c'est à dire l'évolution de la déformation après application puis relâchement d'une contrainte constante.

On a $\sigma = E_1\varepsilon_1 = \eta_2\dot{\varepsilon}_2 = E_3\varepsilon_3 + \eta_3\dot{\varepsilon}_3$ et $\varepsilon = \sum \varepsilon_i$.

On aboutit à une loi différentielle qui tient compte à la fois de l'histoire de la déformation et de la contrainte :

$$\ddot{\varepsilon} + \frac{E_3}{\eta_3}\dot{\varepsilon} = \frac{1}{E_1}\ddot{\sigma} + \left(\frac{E_3}{\eta_3 E_1} + \frac{1}{\eta_2} + \frac{1}{\eta_3} \right) \dot{\sigma} + \frac{E_3}{\eta_2 \eta_3} \sigma$$

I.3.2. Grandeurs mécaniques [10,13,14,19]

I.3.2.a. Module de cisaillement, Complaisance et Angle de Perte

Dans les essais mécaniques dynamiques classiques, on utilise une autre formulation pour décrire le comportement viscoélastique du polymère. La sollicitation étant imposée et le plus

souvent sinusoïdale, on détecte la réponse du matériau en calculant la fonction de transfert liée au matériau. C'est à dire qu'on va chercher comment la sollicitation et la réponse vont réagir en ce qui concerne le rapport de leur amplitude et leur déphasage. La notation complexe se justifie alors d'elle même. Si la sollicitation est une sollicitation de contrainte de cisaillement par exemple (Figure 4), on définira $\tau = \tau_0 e^{i\omega t}$ et la réponse en déformation $\gamma = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ avec δ l'angle de perte :

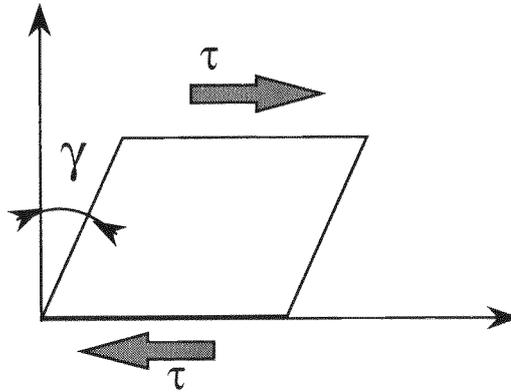


Figure 4 : Solide sollicité en cisaillement par la contrainte τ .
La déformation γ qui en résulte est associée à l'angle de déformation

On définit alors les deux grandeurs complexes suivantes :

$$\tau = G^* \gamma \text{ avec } G^* \text{ le module complexe de cisaillement}$$

$$\gamma = J^* \tau \text{ avec } J^* \text{ le module complexe de complaisance.}$$

Ces grandeurs complexes se décomposent en deux parties, une réelle qui est en phase avec la sollicitation et une imaginaire en quadrature de phase avec la sollicitation. On écrit alors :

$$G^* = G' + iG''$$

avec G' le module de restitution et G'' le module de perte ou de dissipation,

$$J^* = J' - iJ''$$

avec J' la complaisance de restitution et J'' la complaisance de perte.

On notera au passage que, comme G se définit en fonction de E (module d'Young) (voir §I.1.1.d), on peut définir le module de restitution en compression E' et le module de perte en compression E'' par les formules :

$$E^* = E' + iE''$$

$$\text{avec } E' = 2(1+\nu) G' \text{ et } E'' = 2(1+\nu) G''$$

L'angle de perte s'écrit enfin :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \frac{J''}{J'}$$

1.3.2.b. Etats structuraux d'un polymère, Température de transition vitreuse

Pour tester les propriétés viscoélastiques des polymères, on peut citer deux types d'essais mécaniques génériques : les essais de fluage (Figure 5) et les essais de relaxation (Figure 6) selon que l'on maintienne constante respectivement la contrainte ou la déformation.

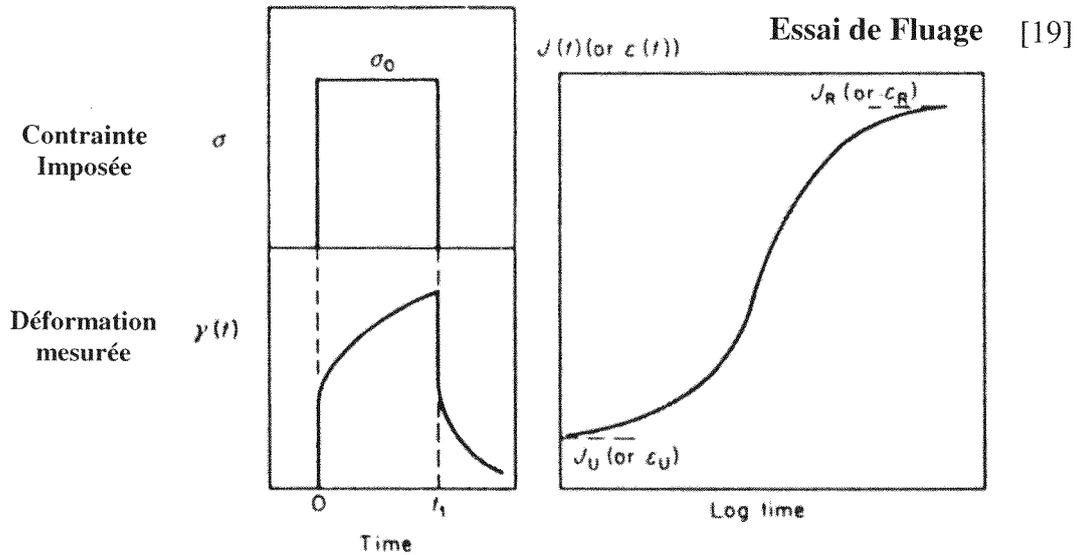


Figure 5 : Essai de fluage [19] Dans cet essai la contrainte est imposée. C'est la déformation qui est mesurée. A droite : Illustration de l'évolution du module de complaisance en fonction du temps de l'expérience.

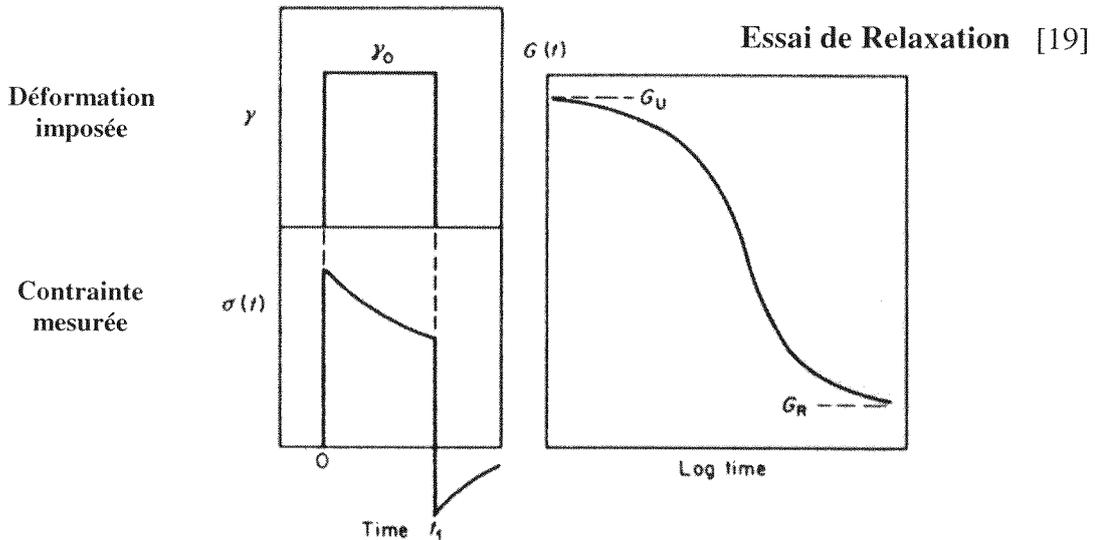


Figure 6 : Essai de relaxation [19]. Dans cet essai, c'est la déformation qui est imposée. La contrainte est mesurée. A droite : Illustration de l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de l'expérience.

On peut noter que, dans tous les cas, la complaisance et le module en cisaillement ne sont pas des fonctions réciproques : $J(t) \neq G^{-1}(t)$.

On obtient ainsi les courbes caractéristiques temporelles de ces essais dynamiques

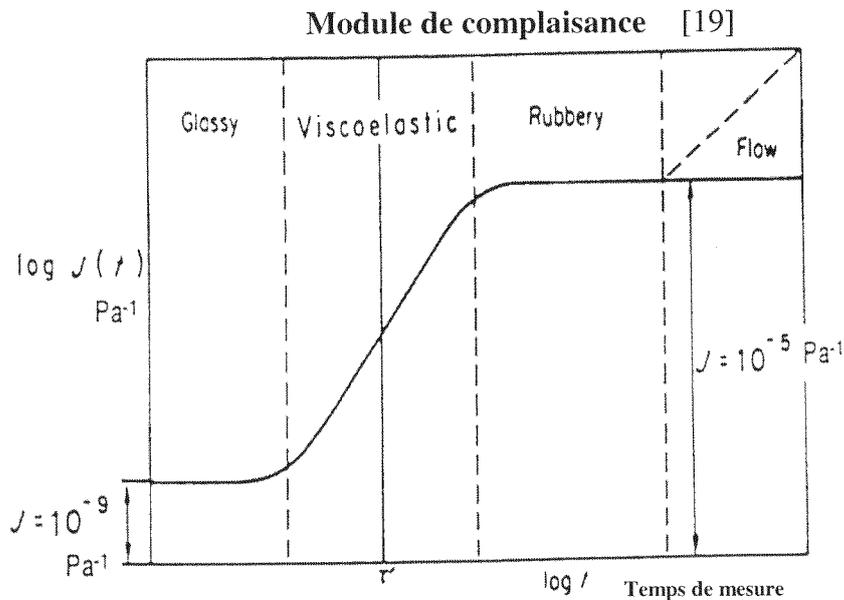


Figure 7 : Evolution du module de complaisance [19] en fonction du logarithme du temps de mesure pour un matériau viscoélastique typique.

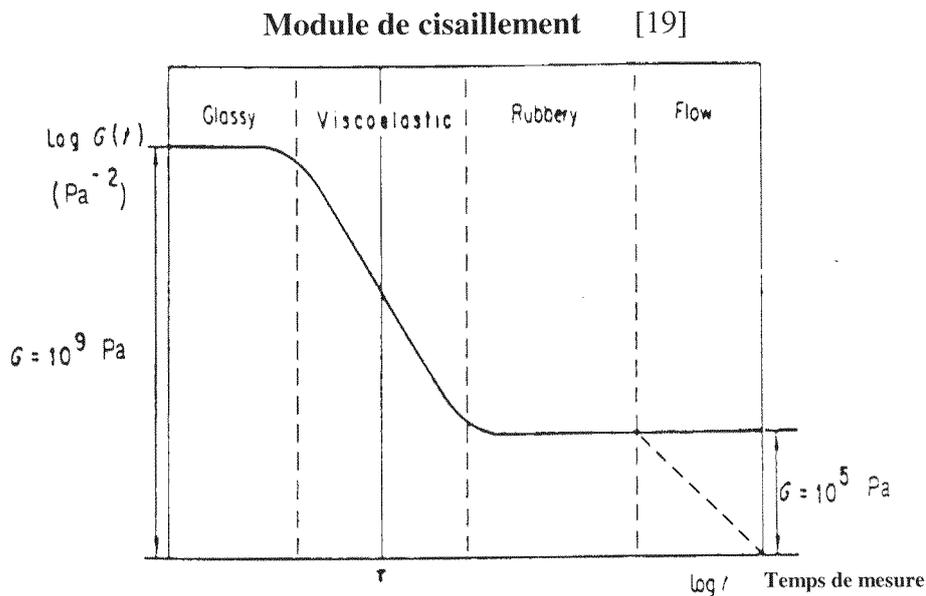


Figure 8 : Evolution du module de cisaillement [19] en fonction du logarithme du temps de mesure pour un matériau viscoélastique typique.

Sur chacune des Figure 7 et Figure 8, on distingue plusieurs zones correspondant à différents "états" du polymère. La région où le module de cisaillement est le plus élevé s'appelle *plateau vitreux*. On entre ensuite dans une *zone viscoélastique* où les propriétés mécaniques du polymère varient fortement avec le temps de l'expérience (ou la vitesse de sollicitation). On est confronté finalement à un second plateau correspondant à un réponse quasi élastique : c'est

le *plateau caoutchoutique*. Aux basses fréquences de sollicitation (temps longs), le polymère peut se comporter comme un fluide qui s'écoule, on a alors

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'' = \eta \omega$$

avec ω la pulsation de sollicitation et η la viscosité de ce fluide.

On repère enfin la température T_g de transition vitreuse comme étant le point où la perte spécifique est la plus grande (Figure 9). Elle se localise sur la courbe qui montre l'évolution de la tangente de l'angle de perte.

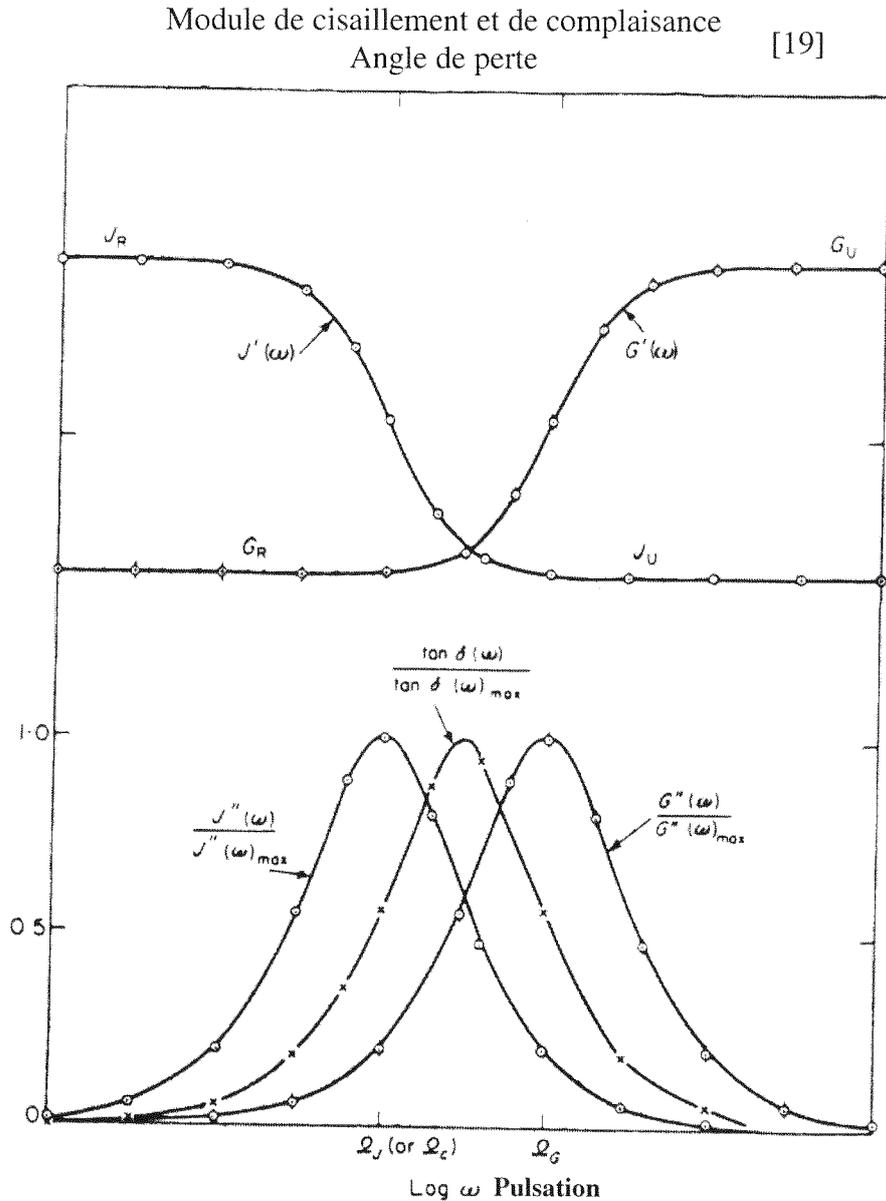


Figure 9 : Evolution comparée des modules de cisaillement G , module de complaisance J , ainsi que des différentes tangentes d'angles de perte. [19]

1.3.2.c. Equivalence Temps / Température

Le matériau viscoélastique a une réponse qui dépend non seulement du temps comme nous l'avons vu, mais aussi de la température. En effet, une élévation de la température a pour effet d'augmenter l'activité des molécules dans le polymère et va donc impliquer un changement de réponse mécanique.

Le principe de superposition Temps / Température assure qu'il existe une correspondance entre le temps et la température. Cette relation de superposition se vérifie expérimentalement. C'est d'ailleurs l'unique moyen qu'il existe, pour tracer expérimentalement la réponse mécanique d'un polymère pour des temps très grands. Des expériences qui dureraient des années ne sont pas envisageables. La courbe ainsi constituée s'appelle courbe maîtresse. La Figure 10 donne l'exemple de la courbe maîtresse obtenue en température sur du polyéthylène :

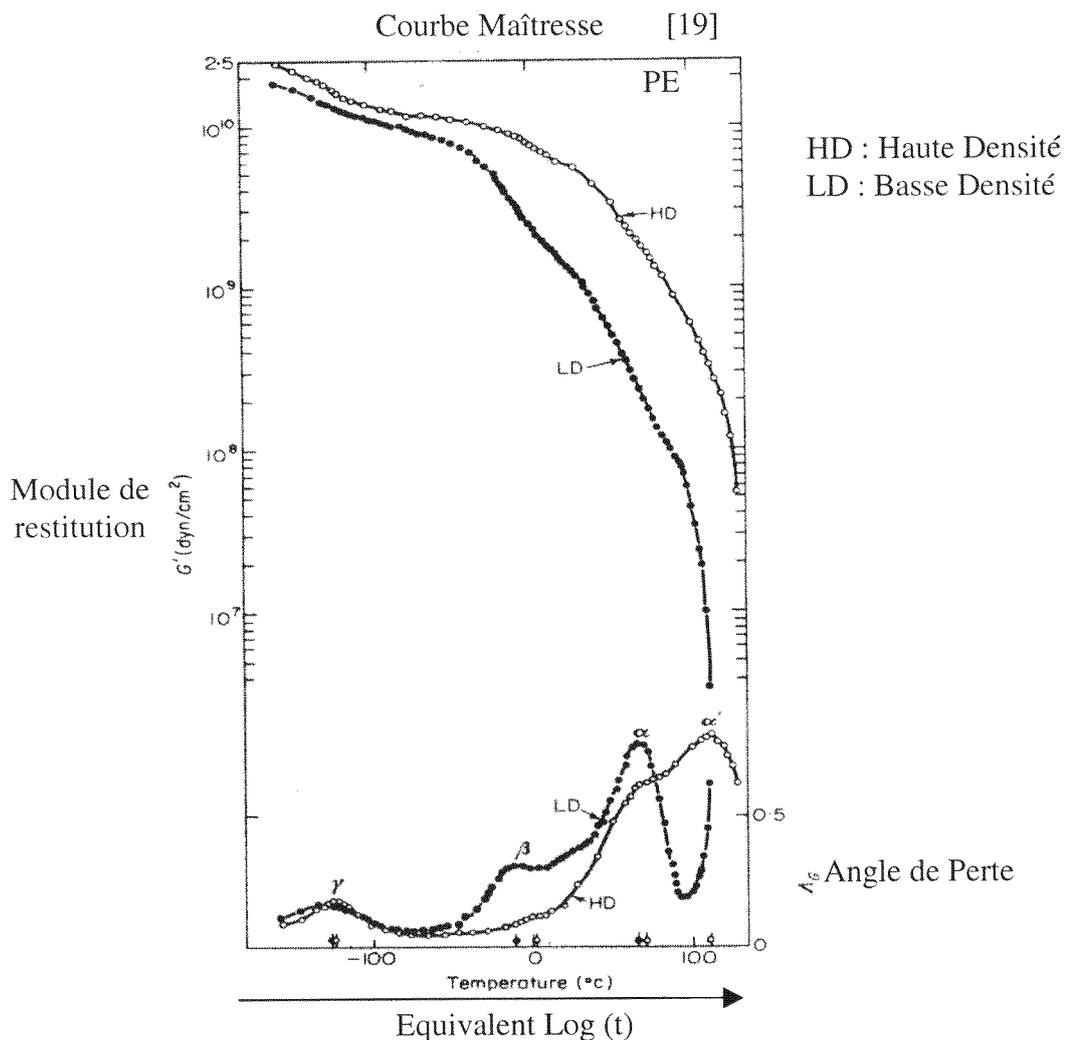


Figure 10 : Courbe maîtresse du polyéthylène basse densité (LD) et haute densité (HD). Evolution en fonction de la température d'expérimentation du module de restitution et de la tangente de l'angle de perte.

L'équivalence Temps / Température se formule de la façon suivante [5,10,13] :

Si $J(T_R, t)$ représente la complaisance mesurée dans une expérience de fluage menée à la température de référence T_R , on a :

$$J(T_R, t) = J\left(T, \frac{t}{a_T}\right)$$

a_T est appelé facteur de translation ou de décalage.

Williams, Landel et Ferry [5] ont pu montrer que sous certaines conditions, le facteur de translation était donné par une relation universelle, indépendante de la nature chimique du polymère :

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

avec $C_1=17.4$ et $C_2=51.6$.

Des expériences plus récentes [10] ont infirmé l'universalité des coefficients C_1 et C_2 qui dépendent en fait de la nature du polymère, mais de façon encore non corrélée à la théorie.

I.4. COMPORTEMENTS PLASTIQUES [1,12,14]

Le comportement plastique se définit par l'apparition au cours d'un test mécanique, d'une déformation irréversible. La limite élastique, aussi appelée seuil d'élasticité, correspond à la frontière entre une déformation réversible et une déformation irréversible. Cette limite est aussi appelée *seuil de plasticité*.

Les critères de Tresca et Von Mises sont les critères les plus souvent utilisés quand il faut prendre en compte la plasticité d'un matériau en vue du dimensionnement de pièces mécaniques. On notera que, par définition, une déformation plastique se fait à **volume constant**.

Du point de vue expérimental, on constate trois grands types de réponses plastiques pour les matériaux. Historiquement, elles sont basées sur la réponse du matériau lors d'un essai de traction.

I.4.1. Plasticité parfaite

On parlera de plasticité parfaite si une fois la limite élastique atteinte, le matériau se comportera comme ayant toujours la même réponse en contrainte quelle que soit la déformation (Figure 11) :

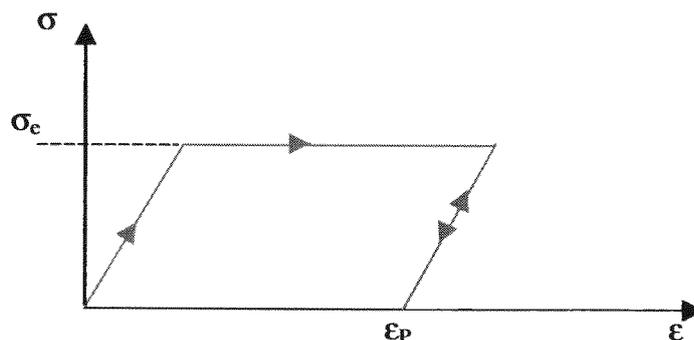
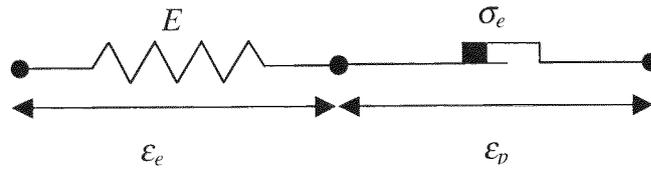


Figure 11 : Courbe [Contrainte-Déformation] type d'un matériau élastique-parfaitement plastique.

La déformation irréversible rémanente est appelée déformation résiduelle ou déformation plastique. Le modèle rhéologique associé à ce comportement est le suivant :



Il suppose l'additivité des déformations plastiques ϵ_p et élastiques ϵ_e avec :

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_e + \epsilon_p \\ \sigma &= E\epsilon_e \quad \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \begin{cases} \dot{\epsilon}_p = 0 & \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \dot{\epsilon}_p > 0 & \text{si } \sigma = \sigma_e \\ \dot{\epsilon}_p < 0 & \text{si } \sigma = -\sigma_e \end{cases} \end{aligned}$$

1.4.2. Plasticité avec écrouissage

Si l'on observe une augmentation de la contrainte avec l'augmentation de la déformation une fois le seuil de plasticité atteint, on parlera de plasticité avec écrouissage. Le matériau se "durcit", la déformation croissant (Figure 12).

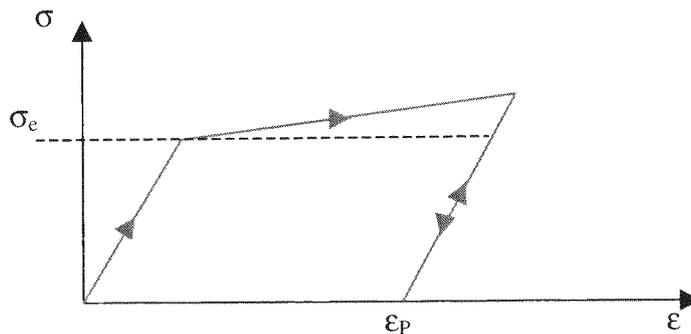
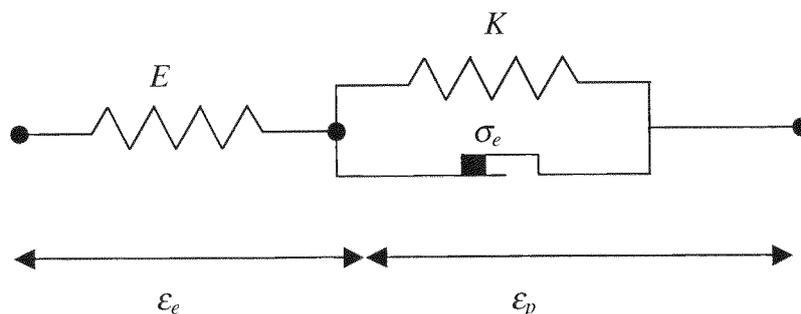


Figure 12 : Courbe [Contrainte-Déformation] type d'un matériau élastique-plastique avec écrouissage.

Si l'écrouissage est linéaire avec la déformation, le modèle rhéologique qui lui est associé, est le suivant :



On note :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_e + \varepsilon_p \\ \sigma &= E\varepsilon_e \quad \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \sigma &= K\varepsilon_p \quad \text{si } |\sigma| > \sigma_e \\ \begin{cases} \dot{\varepsilon}_p = 0 & \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \dot{\varepsilon}_p > 0 & \text{si } \sigma = \sigma_e \\ \dot{\varepsilon}_p < 0 & \text{si } \sigma = -\sigma_e \end{cases} \end{aligned}$$

avec K le module d'érouissage.

Dans la plupart des cas expérimentaux, l'érouissage d'un matériau se traduit par une loi puissance reliant la contrainte à la déformation :

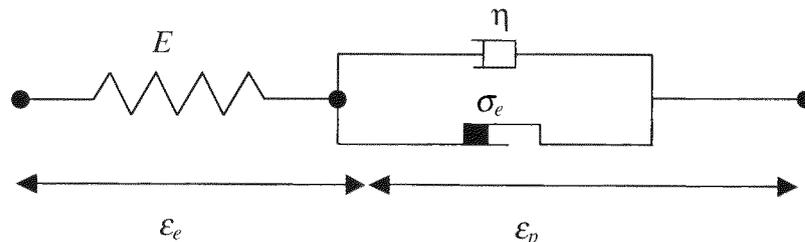
$$\sigma = \alpha \varepsilon_p^x$$

où x est l'indice d'érouissage compris généralement entre 0 et 0.6.

I.4.3. Viscoplasticité [1,5,9,13,14]

La viscoplasticité d'un matériau définit la propension de la contrainte à dépendre de la vitesse de déformation ou encore, avec l'équivalence Temps/Température, de la température à laquelle on fait l'expérience. Le goudron, le beurre sont de bons exemples de matériaux viscoplastiques.

On parlera alors d'écoulement plastique en reprenant toute la terminologie associée aux écoulements fluides. Le modèle rhéologique (littéralement science de l'écoulement) le plus simple est un modèle supposant un écoulement de type newtonien. C'est le **modèle de Bingham** :



$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_e + \varepsilon_p \\ \sigma &= E\varepsilon_e \quad \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \sigma &= \eta \dot{\varepsilon}_p \quad \text{si } |\sigma| > \sigma_e \\ \begin{cases} \dot{\varepsilon}_p = 0 & \text{si } |\sigma| < \sigma_e \\ \dot{\varepsilon}_p > 0 & \text{si } \sigma = \sigma_e \\ \dot{\varepsilon}_p < 0 & \text{si } \sigma = -\sigma_e \end{cases} \end{aligned}$$

avec η la viscosité du matériau viscoplastique.

Dans le cas général, cette loi n'est que rarement vérifiée. On lui préférera une loi de type Norton-Hoff : $\sigma = \beta \dot{\varepsilon}_p^n$ avec $1/n$ l'indice de viscoplasticité. Ce modèle est développé plus en détail dans l'Annexe 1.

I.5. COMPORTEMENT ÉLASTOPLASTIQUE [10,14]

De façon plus générale, le comportement d'un matériau ne passe jamais d'une loi de comportement élastique à une loi de comportement plastique (voir Figure 13). La limite d'élasticité est souvent difficile à définir. On choisit alors, comme *limite d'élasticité conventionnelle*, la valeur de la contrainte relevée à 0.2% de déformation dans la courbe de traction. De même on appelle comportement élastoplastique, le comportement obtenu dans la zone de transition après la zone élastique et avant la zone plastique si elle peut être clairement définie. Dans la cas des essais d'indentation, c'est toujours dans le domaine élastoplastique que se situe la réponse d'une grande majorité des cas expérimentaux.

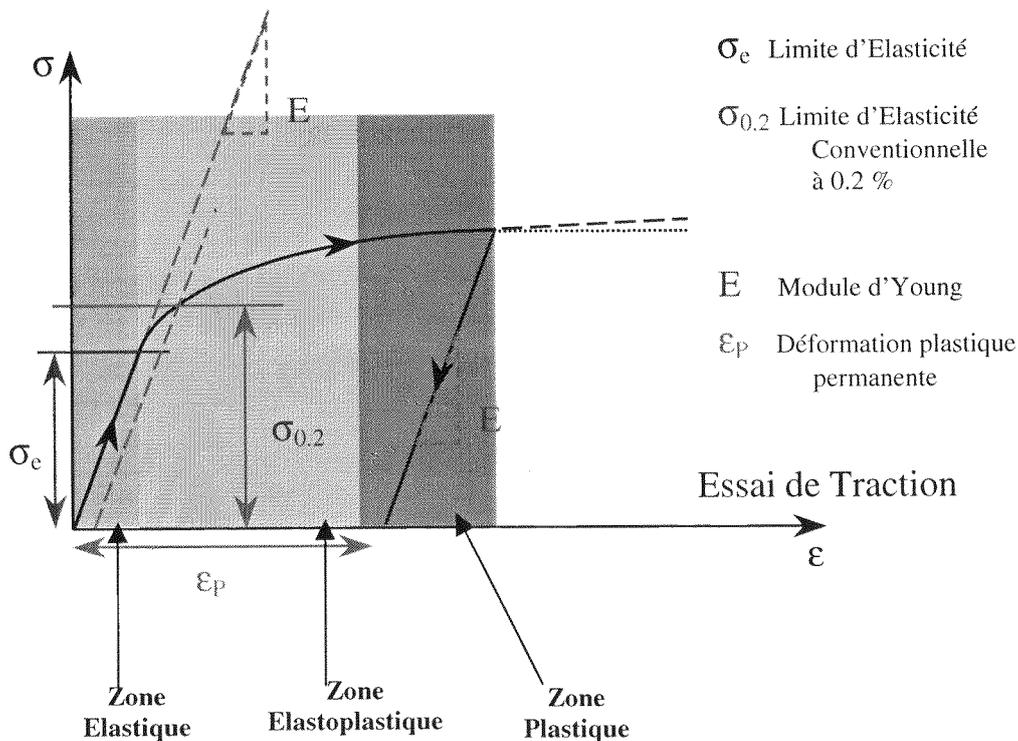


Figure 13 : Courbe de Traction typique d'un matériau élastoplastique. Synoptique des différentes zones de comportement ainsi que des principales notations utilisées.

I.6. SINGULARITÉS DES ESSAIS MÉCANIQUES CONTRÔLÉS EN FORCE

I.6.1. Parallèle entre les essais de tractions et les essais d'indentation

I.6.1.a. Paramètres admissibles

Pour bien comprendre les apports respectifs des méthodes mécaniques dynamiques comme la méthode DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ou encore la méthode d'indentation instrumentée, on peut poser le problème ainsi : on désire mesurer sur un volume fini de matière, les propriétés mécaniques qui le caractérisent.

Les essais de traction classiques permettent d'obtenir des résultats quantifiés en terme de déformation $\varepsilon = \Delta l/l$ (l étant la longueur de l'éprouvette) et de contrainte σ . Il faut cependant remarquer que c'est une force qui est appliquée dans les essais de traction et qu'on ne peut la convertir en contrainte que parce qu'on fabrique des éprouvettes de section constante. Les théories classiques décrivant les propriétés mécaniques et leurs évolutions ont été établies avec ce jeu de paramètres (σ, ε) , qui sont les variables admissibles de l'essai de traction.

Les résultats issus de l'indentation instrumentée, font apparaître une autre représentation des propriétés mécaniques avec les variables (F, h) . Les résultats obtenus sont en effet issus des représentations [Force-Déplacement]. Or on verra plus loin que pour un indenteur de type Cône, Pyramide ou Tétraèdre, on travaillait à déformation relative constante (§I.7).

1.6.1.b. Essais "statiques"

On se trouve dans une procédure expérimentale tout à fait différente de celle d'un essai de traction. Dans l'essai de traction on mesure l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation, avec au mieux une vitesse de déformation constante [5,10,13,14]. Ainsi on va approcher la pente à l'origine de la déformation par une droite sensée représentée le module d'élasticité du matériau (Figure 13bis). On regardera l'évolution de la contrainte une fois la limite d'élasticité dépassée, c'est à dire dans le domaine élasto-plastique. Dans un essai de traction on définit donc les grandeurs suivantes :

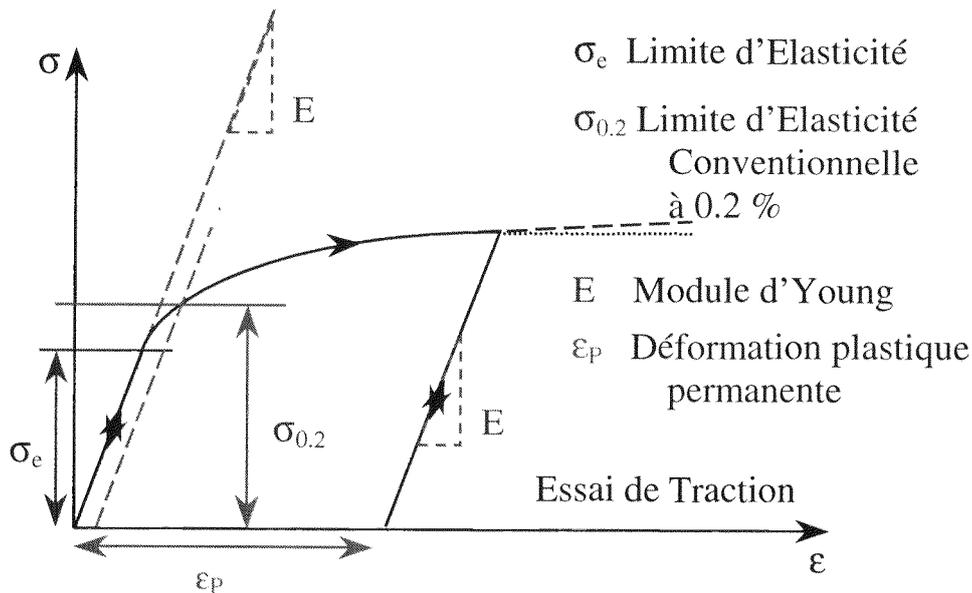


Figure 13bis : Courbe de Traction typique d'un matériau élastoplastique. Synoptique des différentes zones de comportement ainsi que des principales notations utilisées.

Dans l'essai d'indentation instrumentée, on mesure pour une déformation relative constante (voir §I.7), quelle est la résistance à la pénétration de la pointe (Figure 14). On définira ainsi pour la charge finale à laquelle on a réalisé l'essai, la résistance à la pénétration du matériau (la dureté) [3,9,20,60,61,62,85]. On définit l'élasticité à la décharge, représentant l'élasticité intrinsèque du matériau qui ne se libère qu'une fois que l'empreinte plastique est formée (Voir Annexe 2).

En indentation statique, l'indentation plastique sous charge h'_R est calculée à partir de l'enfoncement total h_T . On lui soustrait l'enfoncement élastique issu du signal de raideur à la décharge soit $h'_R = h_T - F/S$. Une description plus complète de ces grandeurs expérimentales est faite dans l'Annexe 2.

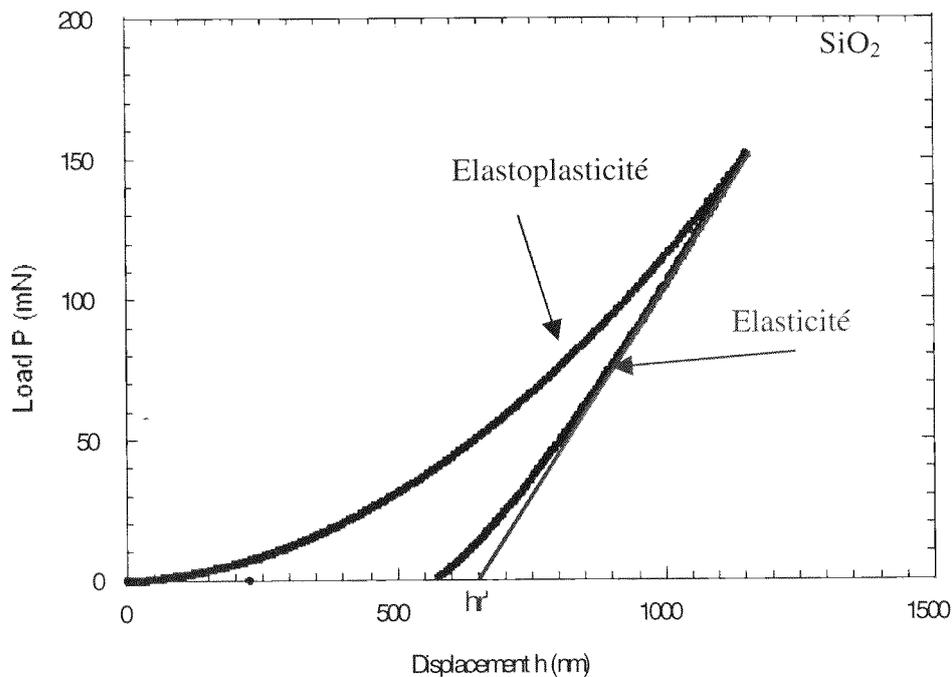


Figure 14 : Courbe type d'indentation [Charge-Déplacement] réalisée sur de la silice fondue. La courbe de chargement est élastoplastique, la courbe de déchargement est élastique. La droite rouge correspond à la réponse élastique idéale. H'_R correspond à l'enfoncement plastique sous charge.

Les deux types d'essais, traction et indentation, effectués dans leur mode "statique" (sans sollicitation harmonique) permettent d'avoir donc des informations complémentaires : L'essai de traction permet de mesurer les propriétés mécaniques volumiques classiques des matériaux (Seuil d'écoulement, limite d'élasticité, point de rupture, etc...). L'essai d'indentation instrumentée permet, lui, de mesurer pour une déformation relative équivalente (§I.7), le gradient des propriétés mécaniques (Dureté, Module d'élasticité) avec l'enfoncement.

1.6.1.c. Essais Dynamiques [32]

Dans les deux méthodologies expérimentales exposées dans le paragraphe précédent, on peut appliquer une sollicitation périodique.

Appliquer une sollicitation périodique harmonique de contrainte (DMA) pendant un essai de traction, et enregistrer la réponse en amplitude de la déformation ainsi que la réponse en phase et en quadrature de phase, permet d'accéder aux propriétés viscoélastiques volumiques du matériau (voir §I.3.2).

Pendant l'essai d'indentation, appliquer une sollicitation sinusoïdale en force au cours de l'enfoncement (mode dit Continuous Stiffness Measurement ou CSM) et enregistrer la réponse en amplitude, en phase et en quadrature de phase permet d'accéder aux mêmes propriétés viscoélastiques mais au fur et à mesure de l'enfoncement dans le matériau.

Pour un échantillon homogène en volume, les mesures issues de l'essai DMA et de l'essai CSM donnent donc accès aux mêmes propriétés mécaniques (Figure 15).

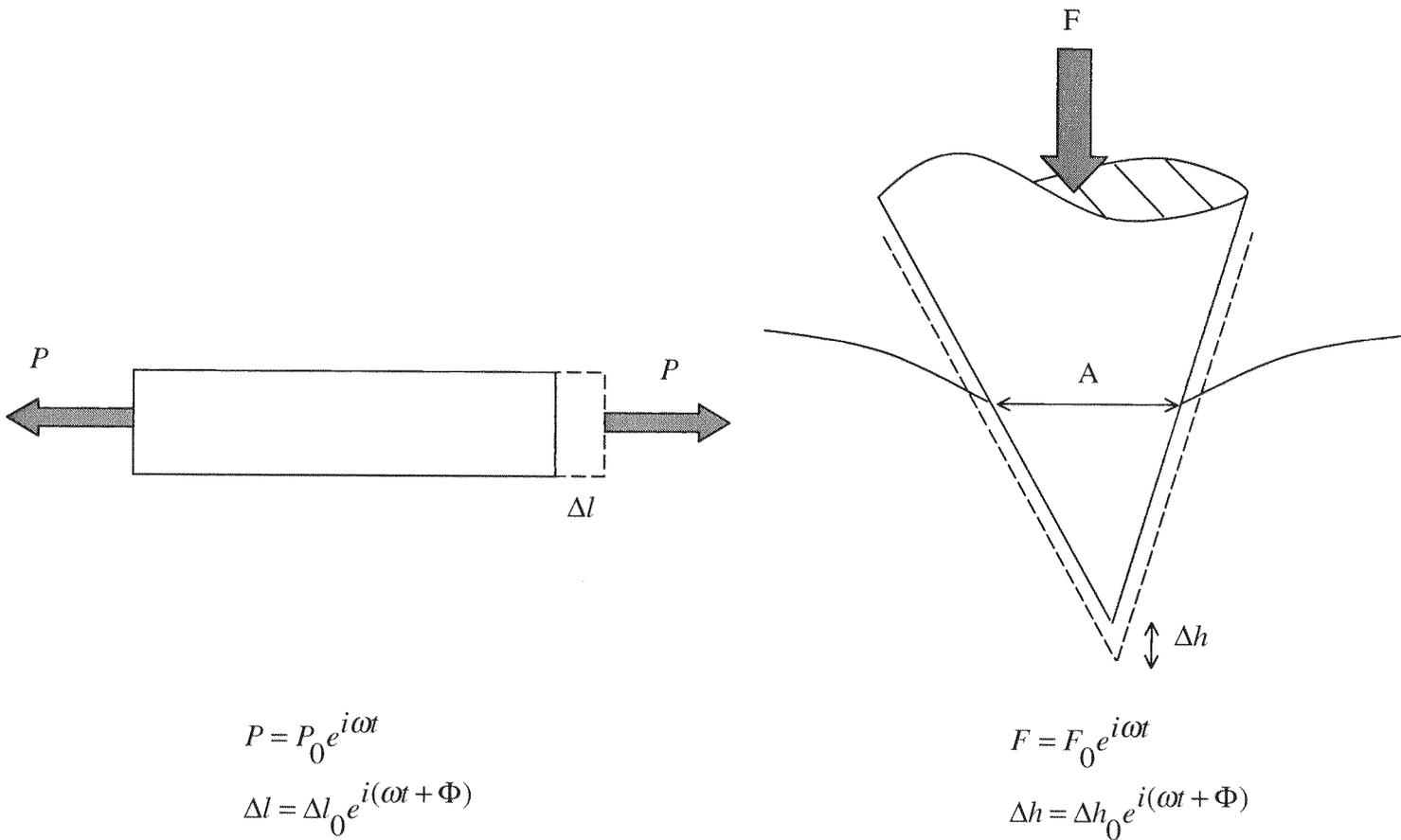


Figure 15 : Comparaison d'un essai dynamique de traction compression avec un essai dynamique d'indentation. Définition des différentes grandeurs caractéristiques.

A partir de ces sollicitations sinusoïdales, on peut définir dans le cadre de la théorie de la viscoélasticité linéaire :

$$E' = \frac{P_0}{\Delta l_0} \frac{l}{A} \cos(\Phi)$$

$$E'' = \frac{P_0}{\Delta l_0} \frac{l}{A} \sin(\Phi)$$

$$E' = \frac{F_0}{\Delta h_0} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \cos(\Phi)$$

$$E'' = \frac{F_0}{\Delta h_0} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \sin(\Phi)$$

où A est respectivement la section de travail dans l'essai de traction, et l'aire de contact dans l'essai d'indentation.

I.6.2. Mesure de la compressibilité : Raideur de contact

L'interprétation des essais mécaniques en terme de propriétés mécaniques des matériaux passe par la mise en place d'un modèle rhéologique adapté (voir §I.2). La réponse du matériau sera alors modélisée en terme de raideur et d'amortisseur. Expérimentalement la raideur est une mesure relativement commode à effectuer car c'est une mesure variationnelle de la force sur l'enfoncement, qui ne nécessite donc pas d'hypothèse sur la fixation d'un zéro force ou zéro déplacement.

I.6.2.a. Contact élastique axisymétrique

Théorie de Hertz [8,35]

La théorie élastique de Hertz [8,35] permet sous certaines hypothèses d'accéder à cette raideur locale de contact. En effet, sous les hypothèses d'un contact axisymétrique entre des surfaces parfaitement lisses, non conformes, élastiques linéaires, non adhésives, soumises à une contrainte normale au plan d'étude et ne donnant pas naissance à une force de frottement, Hertz a pu montrer dans le cadre d'un contact parabololoïde-plan, l'expression qui relie la force appliquée F à la largeur de contact a (Figure 16).

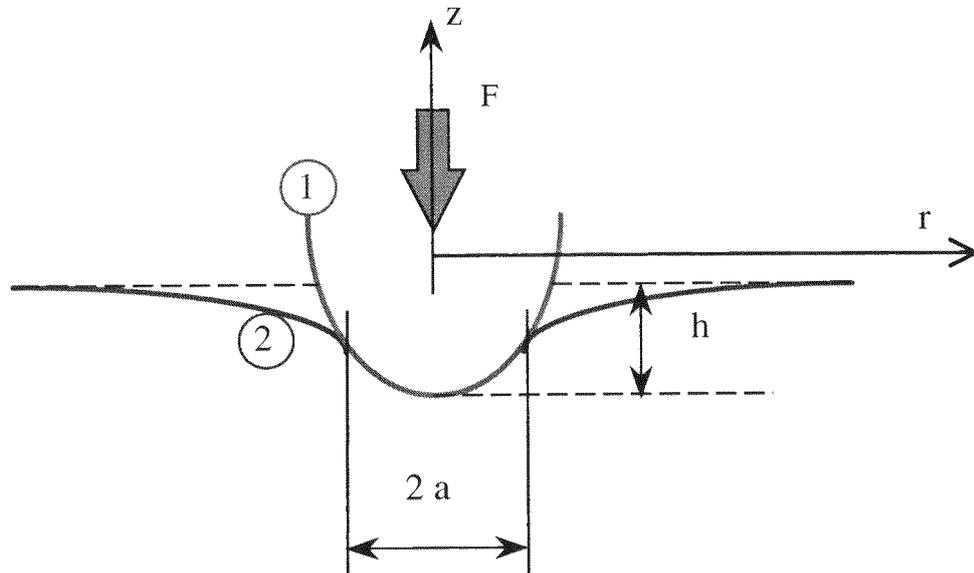


Figure 16 : Schéma de définition des différentes grandeurs caractéristiques entrant en jeu dans un contact élastique {poinçon axisymétrique - plan} étudié par la théorie de Hertz

On peut définir le rayon de contact a :

$$a^3 = \frac{3FR^*}{4E^*}$$

avec R^* le rayon composé des surfaces $\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ et E^* le module composé des

matériaux $\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$.

La pénétration h s'exprime comme :

$$h = \frac{a^2}{R^*} = \sqrt[3]{\frac{9}{16} \frac{F^2}{R^* E^{*2}}}$$

La pression moyenne P_m dans le contact s'écrit enfin :

$$P_m = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{16}{9} \frac{E^{*2} F}{R^{*2}}}$$

Théories de Hertz élargies

L'approche de Segedine [8] a pu élargir le domaine de validité de cette formule à des contact où le forme du poinçon était donné par un développement en série entière. Sneddon [35], quant à lui, a encore généralisé le problème dans le cadre d'un contact poinçon axisymétrique-plan où le poinçon n'est connu que par sa fonction de forme $f(r)$ où r est la coordonnée radiale associée au problème. Ainsi en utilisant un outil mathématique appelé Transformée de Hankel, il a pu donner en fonction de la loi de profil du poinçon, l'évolution de la charge, du rayon de contact et de la déformée de la surface dans le cas général, avec comme seule hypothèse la condition aux limites à la naissance du contact Poinçon-Plan.

On définit la coordonnée réduite $x=r/a$ et le module composé E^* et on a :

$$F = 2a \int_0^1 \frac{x^2 f'(x) dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad \text{et} \quad h = \int_0^1 \frac{f'(x) dx}{\sqrt{1-x^2}}.$$

La déformée de la surface s'écrit alors :

$$u_z(ax,0) = \frac{2h}{\pi} \sin^{-1}\left(\frac{1}{x}\right) + \frac{2}{\pi} \sqrt{x^2-1} \int_0^1 \frac{yf(y)dy}{(x^2-y^2)\sqrt{1-y^2}}.$$

La contrainte normale au plan peut s'écrire enfin :

$$\sigma_{zz}(r,0) = \frac{2E^*}{a} \int_x^1 \frac{\chi(t)dt}{\sqrt{t^2-x^2}} \quad \text{avec} \quad \chi(t) = \frac{2}{\pi} \left[h-t \int_0^t \frac{f'(x)dx}{\sqrt{1-x^2}} \right].$$

Il faut noter qu'une des formules les plus intéressantes proposée par Hertz et démontrée par Sneddon [35] dans tous les cas de contact axisymétrique est aussi une des plus utilisées. Elle relie la raideur de contact S au module composé E^* et au rayon de contact a :

$$S = 2E^* a$$

Ainsi voit-on que la connaissance de la raideur de contact et la maîtrise de l'enfoncement (ou de son dual : la force) implique la connaissance du module d'Young instantané au cours de l'enfoncement (dans l'hypothèse d'un contact parfaitement élastique).

1.6.2.b. Limitations expérimentales

Dans tous les dispositifs expérimentaux contrôlés en force, la pointe est suspendue par un ressort au dessus la surface directement ou indirectement. La méthode la plus couramment employée pour détecter le contact est la détection d'un changement de raideur, c'est à dire du rapport variation de force sur variation de déplacement. Il est évident que le seuil de détection de la raideur de contact est fonction de la raideur propre supportant la pointe et du niveau de précision sur l'information en raideur. La raideur typique d'une machine comme le nano-indenteur est de 100 N/m et celle d'un AFM de 0.01 à 10 N/m selon le levier que l'on utilise.

Il est important de remarquer qu'il s'agit ici d'une détermination a posteriori du contact, et non a priori : on ne peut prédire l'occurrence du contact.

La Figure 17 montre une des difficultés expérimentales pour détecter des surfaces de modules d'Young différents :

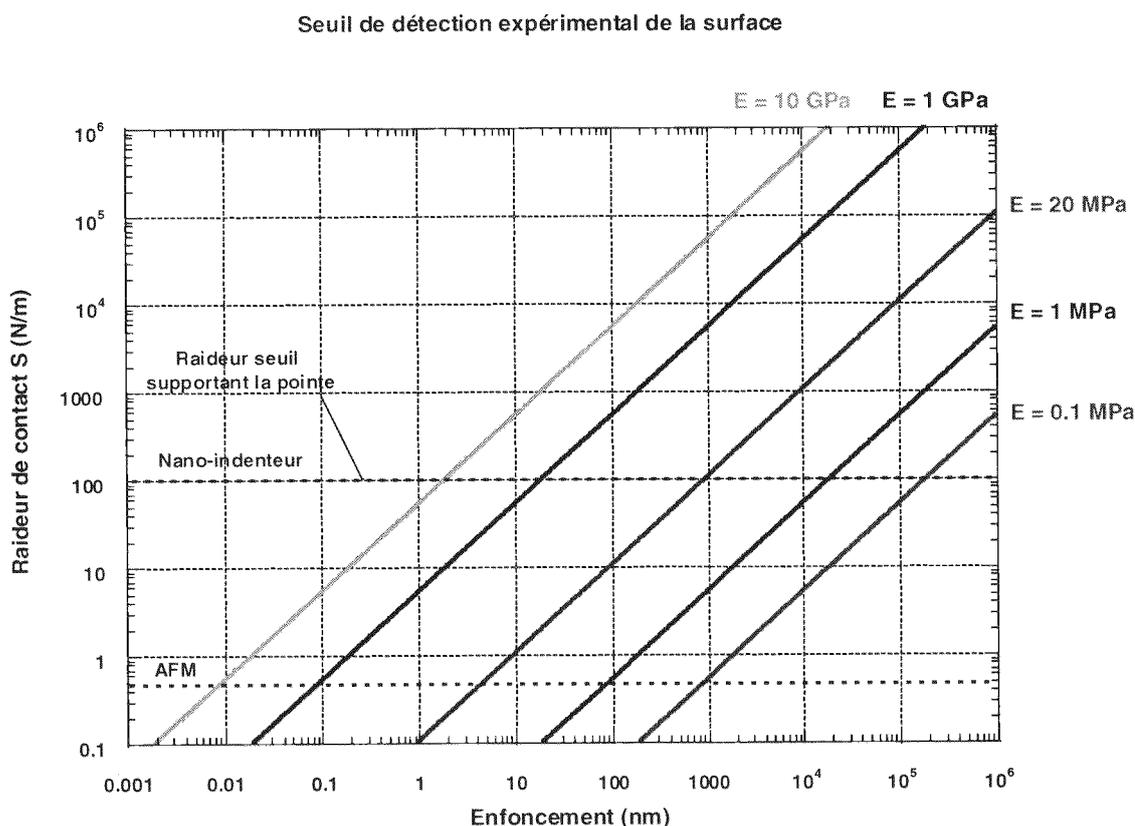


Figure 17 : Illustration du seuil de détection de surface d'une machine contrôlée en force. Le faisceau de droite de différentes couleurs illustre la raideur de contact de matériaux de différents modules d'élasticité E , testés de façon élastique en fonction de l'enfoncement dans le matériau. Les deux droites horizontales en pointillés illustrent les raideurs typiques de dispositifs expérimentaux comme le Nanoindenteur ou l'AFM.

La Figure 17 permet de mettre en évidence l'importance de la raideur intrinsèque de la machine dans la détection du contact. Ainsi constate-t-on que l'on ne détectera au mieux la surface dans un contact cône plan avec un nano-indenteur, qu'à une profondeur avoisinant les 100 μm pour un matériau de module d'Young de 0.1 MPa, de 10 μm pour un matériau de 1 MPa, de 1 μm pour un matériau de 20 MPa, etc...

Pour s'affranchir de ce problème expérimental, la détection du contact se déroule en deux temps. Une première détection cherche à situer le niveau global de la surface. Une seconde phase plus fine prend place alors. On s'approche de la surface en enregistrant tous les points pour pouvoir détecter a posteriori le point de contact le plus précisément possible.

La précision sur la raideur mesurée dans des conditions expérimentales traditionnelles est d'environ 1N/m ce qui nous donne, quand même, un précision sur le point de contact tout à fait acceptable. Il faut noter cependant que la raideur mesurée dans le contact réel expérimental est la somme de la raideur supportant la pointe et de celle du contact (système rhéologique en parallèle).

Cas particulier de l'AFM

Pour l'AFM le problème peut paraître moins important puisque l'on va détecter le contact à des profondeurs souvent proches du seuil de détection de la mesure de déplacement. Par contre, c'est la raideur maximale admissible qui pose un problème. En effet par construction les pointes AFM sont montées sur des leviers qui ont une faible raideur. Elles détectent donc le contact pour des enfoncements très faibles. Par contre, la mesure de la raideur passe par la mesure de la déflexion du levier. Les photodiodes qui enregistrent les variations de déflexion du levier ont une valeur limite de détection. Cette valeur limite de déflexion correspond typiquement à une valeur de déflexion maximale de 400nm. En fonction des matériaux, cette limitation implique une limitation d'enfoncement dans le matériaux (Figure 18).

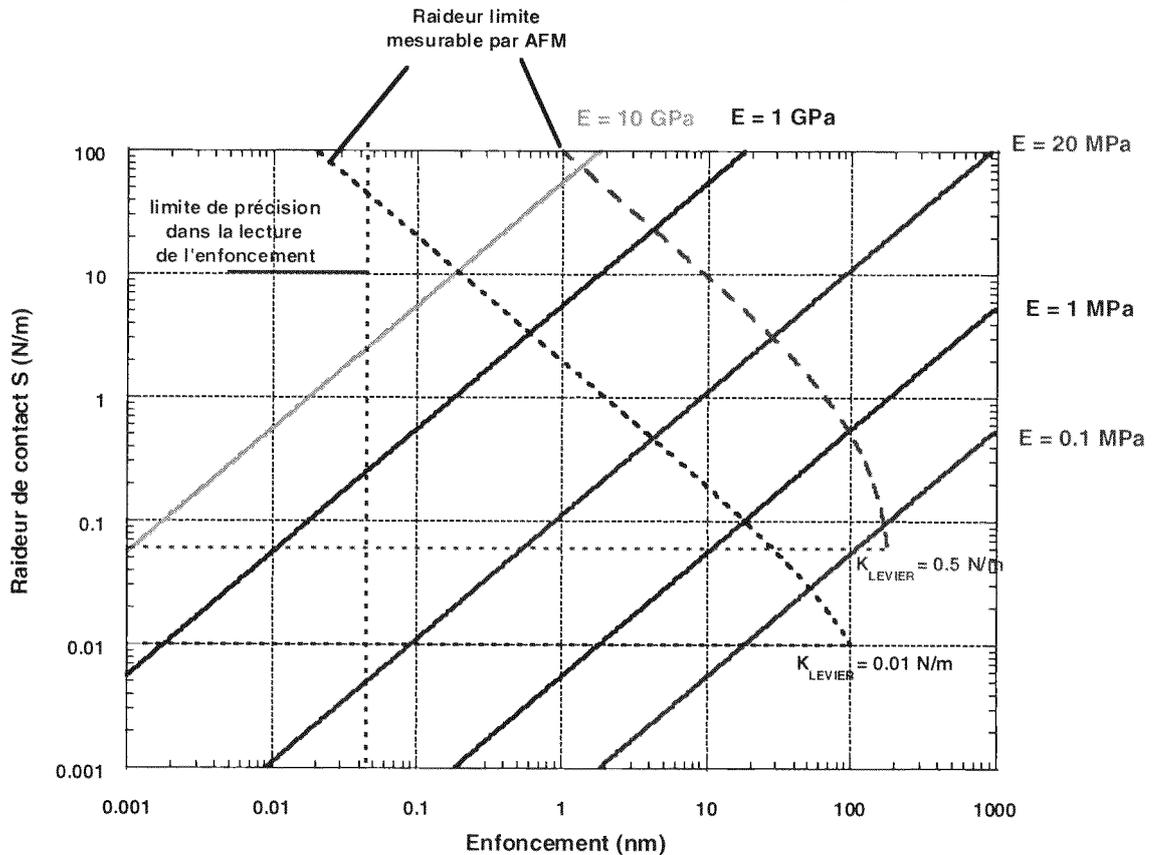


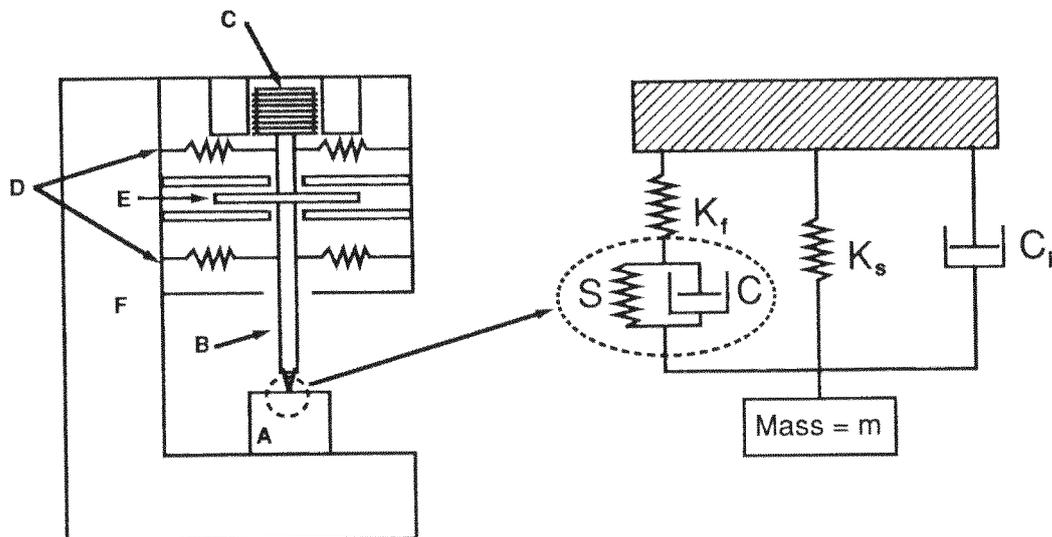
Figure 18 : Illustration des différents problèmes expérimentaux liés à la mesure de la raideur de contact par la technique AFM. Le faisceau de droite illustre la raideur de contact de différents matériaux testés dans leur domaine élastique. Les courbes en pointillé montrent les domaines de validité des mesures AFM en fonction de différentes raideurs de levier AFM. La droite verticale noir en point montre la limite de précision de la photodiode mesurant la déflexion du levier supportant la pointe.

Ainsi voit-on que l'AFM permet d'obtenir un contact moins raide donc plus intéressant pour les matériaux ayant un faible module d'Young. Cependant il ne permet pas, pour des raisons géométriques et technologiques d'obtenir des enfoncements permettant d'aller mesurer les propriétés mécaniques de matériaux très rigides à cœur.

Cette limitation de raideur mécanique n'entre pas en jeu de la même façon sur un appareil de nanodureté instrumentée. En effet dans la plupart des montages expérimentaux, la pointe est fixée sur une colonne qui la pousse dans le sens de la normale au contact qui va s'établir. On voit ainsi que la raideur qui va limiter les essais sera non plus la raideur supportant la pointe mais la raideur intrinsèque de la machine (généralement autour de quelques millions de N/m pour les machines les plus raides).

1.6.2.c. Raideur de contact et viscoélasticité

La mesure de la raideur de contact permet d'accéder à une autre mesure des propriétés mécaniques des matériaux. Le principe de Continuous Stiffness Measurement (CSM) [39,124] utilisé sur les appareils Nano-Instruments (MTS, Oak Ridge, TN, USA) consiste à surimposer au cours du chargement, une modulation de charge, à une fréquence donnée et d'une amplitude très petite devant la charge. Cette modulation permet d'accéder à la mesure de la raideur de contact de façon instantanée au cours de l'enfoncement. Corrélativement, on mesure la partie dissipative lors de la vibration au contact. Le schéma rhéologique équivalent de la mesure est le suivant [124] :



- A. Echantillon**
- B. Colonne de chargement de l'indenteur (masse m)**
- C. Solénoïde d'application de la charge**
- D. Ressorts supportant la colonne d'indentation (Raideur K_s)**
- E. Jauge capacitive de mesure du déplacement (Amortissement C_I)**
- F. Bâti de la machine, Raideur(K_I)**

Figure 19 : (gauche) Schéma de principe du Nano-Indenteur XP (Nano Instruments MTS, Oak Ridge, TN, USA). (droite) Schéma rhéologique associé. La pointe est en contact avec l'échantillon (A). Elle est montée sur la colonne de chargement (B), guidée en translation par des ressorts (D) fixés sur le bâti (F). L'application de la charge s'effectue par l'intermédiaire d'une force créée par un solénoïde (C). La mesure du déplacement s'effectue par un capteur de type capacitance métrique (E). La réponse du matériau est interprétée comme la mise en parallèle d'un ressort (conservation dans le contact) et d'un amortisseur (dissipation dans le contact).

On peut alors, en faisant varier cette fréquence d'oscillation, regarder l'évolution des propriétés mécaniques comme le module de restitution et le module de perte en fonction de la fréquence d'excitation (§IV.1.1.a).

Cependant la réponse dynamique au contact contient une information qui correspond à la réponse dynamique de la machine qui sert à effectuer la mesure. Pour accéder à des mesures quantitatives, il faut donc mesurer la fonction de transfert de l'appareillage à vide. C'est un point-clé dans la mesure dynamique. On accède ainsi à la réponse en amplitude et en phase de la machine, permettant de situer ainsi la plage de fonctionnement du dispositif expérimental ainsi que sa fréquence de résonance.

Les Figure 20 a) et Figure 20 b) illustrent la fonction de transfert d'une machine de type Nano-Indenter XP. Les valeurs de raideur et d'amortissement proposées plus loin dans le manuscrit correspondent toutes aux valeurs de l'échantillon : les perturbations de la mesure par la raideur et l'amortissement propre de la machine ont été "retranchées".

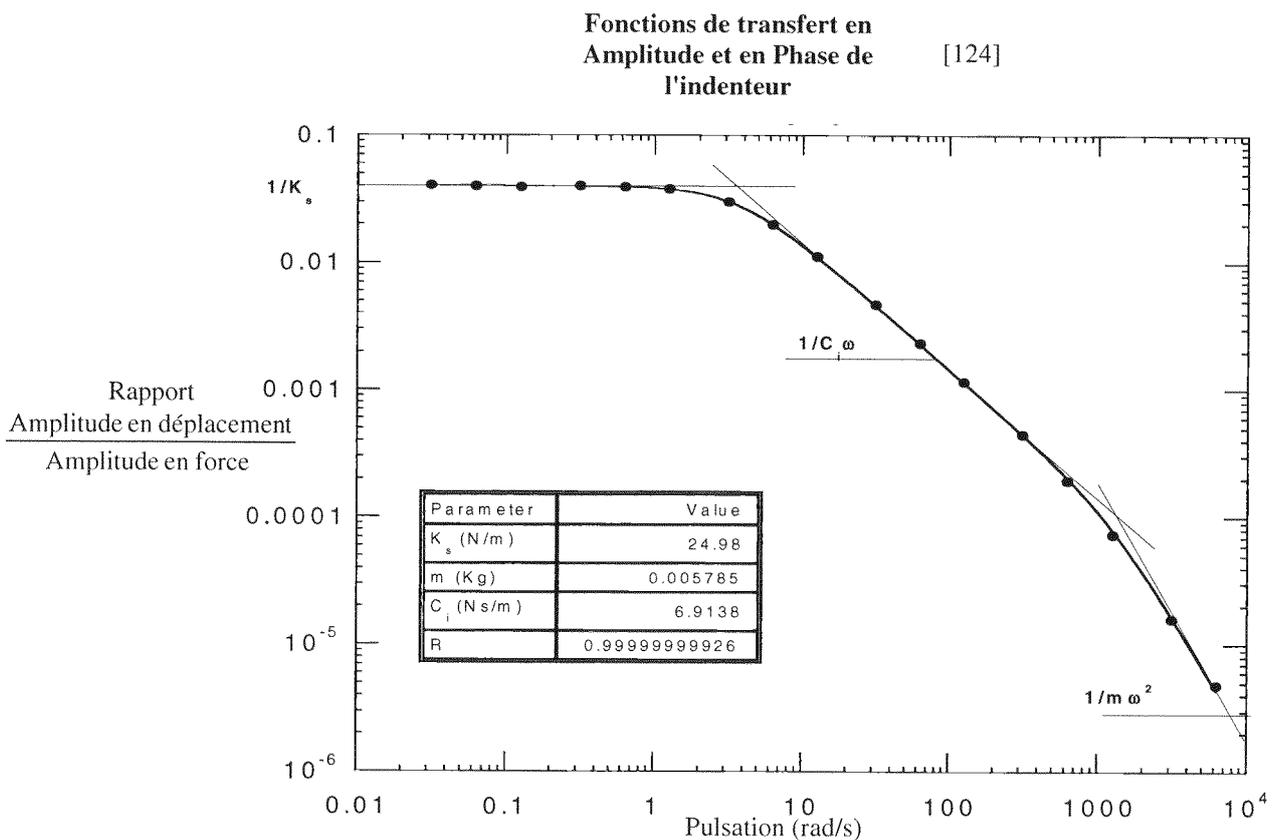


Figure 20 a) : Fonction de transfert en amplitude mesurée expérimentalement [124] sur le Nanoindenteur XP vibrant libre de tous contact. Par régression, on accède à la mesure expérimentale de la raideur des lames supportant l'indenteur, de l'amortissement de la machine et de sa masse propre en supposant le système amorti sous-critique.

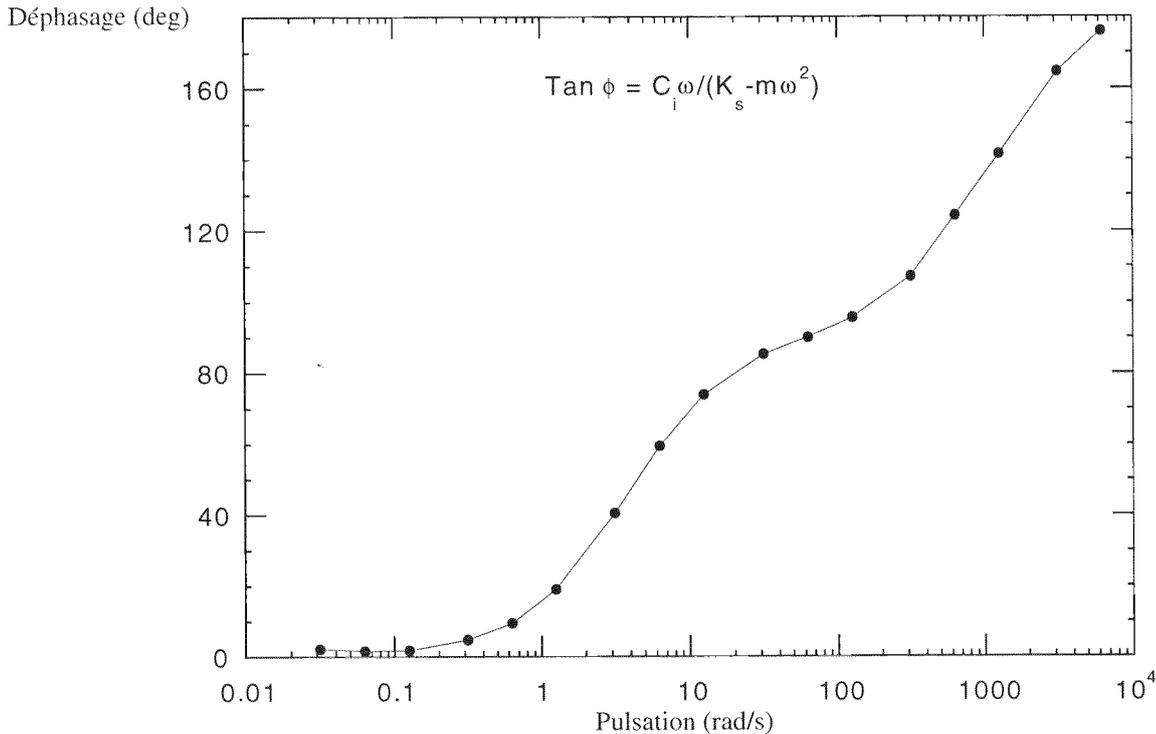


Figure 20 b) : Fonction de transfert en déphasage mesurée expérimentalement [124] sur le Nanoindenteur XP vibrant libre de tous contact. Par régression, on accède à la mesure expérimentale de la raideur des lames supportant l'indenteur, de l'amortissement de la machine et de sa masse propre en supposant le système amorti sous-critique.

Une fois enlevée la contribution dynamique liée à la machine, on modélise alors le contact à l'aide de l'association en série d'un ressort (la raideur de contact liée au module de restitution) et d'un amortisseur (la dissipation dans le contact liée au module de perte) (voir schéma rhéologique de la Figure 19). La théorie de la viscoélasticité linéaire donne la relation qui lie le module d'Young E^* au module de restitution G' et au coefficient de poisson ν :

$$G' = \frac{E^*}{2(1+\nu)}$$

Or on sait que la raideur du contact est liée au module d'Young par :

$$S = 2E^* a$$

Il s'en suit donc :

$$G' = \frac{S}{4(1+\nu)a}$$

Le principe de correspondance [5,13] assure que la partie d'amortissement est reliée de la même façon au module de dissipation et il obtient :

$$G'' = \frac{C\omega}{4(1+\nu)a}$$

La mesure du rayon de contact est assurée par la mesure de l'enfoncement et la géométrie du poinçon.

On peut alors imaginer deux types d'expérience : On peut d'une part mesurer les propriétés mécaniques viscoélastiques d'un matériau en maintenant constante l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau et en faisant varier la fréquence de mesure [124]. On obtient ainsi dans la plage de fréquence de la machine, une partie de la courbe maîtresse du matériau. On

peut d'autre part regarder, à une fréquence donnée, l'évolution des modules de perte et de restitution en fonction de l'enfoncement. Ces expériences seront détaillées plus tard (§ IV.1.1.a).

Cette technique permet de mesurer des propriétés mécaniques viscoélastiques très proches de propriétés mécaniques rapportées dans la littérature par d'autres techniques [18].

I.6.3. Signature viscoplastique dans l'essai d'indentation

I.6.3.a. Importance de la vitesse de déformation

Le bilan des méthodologies utilisées dans les essais d'indentation contrôlés en force [20,39,60,61,62] montre que la majorité de ces essais sont menés de façon à assurer une augmentation de charge linéaire avec le temps (vitesse de chargement constante).

Dans les lois de comportement traditionnelles, les propriétés mécaniques des matériaux sont généralement dépendantes de plusieurs paramètres comme la déformation, mais aussi la vitesse de déformation, la température, la contrainte résiduelle etc... Ainsi si l'on considère la propriété la plus facilement mesurable par un essai d'indentation, à savoir la dureté, on a par définition :

$$H = \frac{F}{A}$$

avec A l'aire de contact.

De façon générale, dans une géométrie de contact de type Cône-Plan, l'aire A est proportionnelle au carré de l'enfoncement h . C'est le cas des poinçons de type cône ou pyramide ou tétraèdre, auxquels on associe un cône ayant pour angle, celui le même aire de contact [8].

La dérivée par rapport au temps du logarithme de l'équation définissant la dureté nous donne :

$$\frac{\dot{H}}{H} = \frac{\dot{F}}{F} - \frac{\dot{A}}{A} = \frac{\dot{F}}{F} - 2\frac{\dot{h}}{h}$$

On peut définir la variation de déformation comme :

$$\partial\varepsilon = \frac{\partial h}{h}$$

ce qui est généralement reconnue comme la déformation vraie [2,8]. Il vient [29,110] alors

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{F}}{F} - \frac{\dot{H}}{H} \right)$$

On voit donc que dans l'essai contrôlé en force, pour pouvoir maintenir la vitesse de déformation constante, il faut supposer avoir atteint un régime stationnaire d'écoulement plastique où la valeur de la variation de dureté par rapport au temps sera nulle. La vitesse de déformation sera alors directement proportionnelle à vitesse de montée en charge \dot{F}/F . Sur un échantillon homogène, à partir d'une certaine profondeur (une fois l'expérience stabilisée), ce principe est vérifié et l'on peut comparer les lois expérimentales \dot{H}/H , \dot{F}/F et \dot{h}/h .

Comparons maintenant les valeurs de dureté obtenues dans les deux essais menés classiquement à vitesse de chargement constant (Figure 21) et à vitesse de montée en charge constante (Figure 22) sur de l'Indium [29]. Ce matériau est en effet connu pour avoir un comportement viscoplastique à basse température :

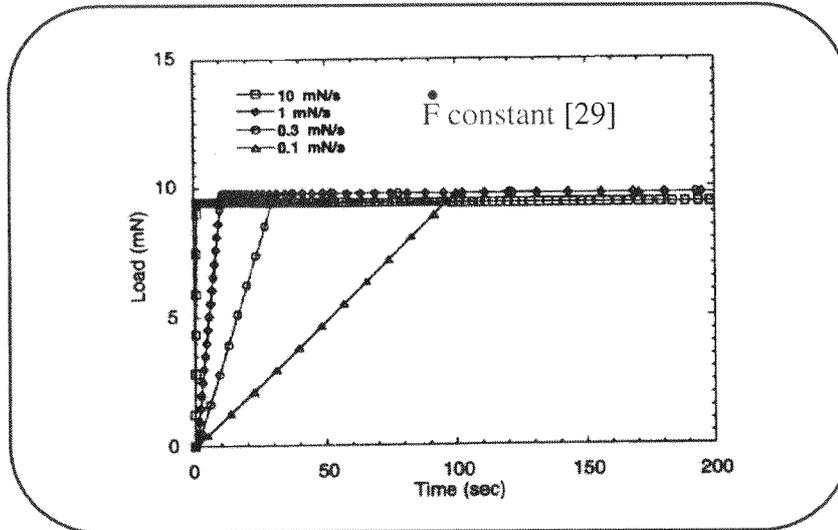


Figure 21 : Evolution de la charge appliquée en fonction du temps. La procédure est menée à vitesse de chargement constante [29].

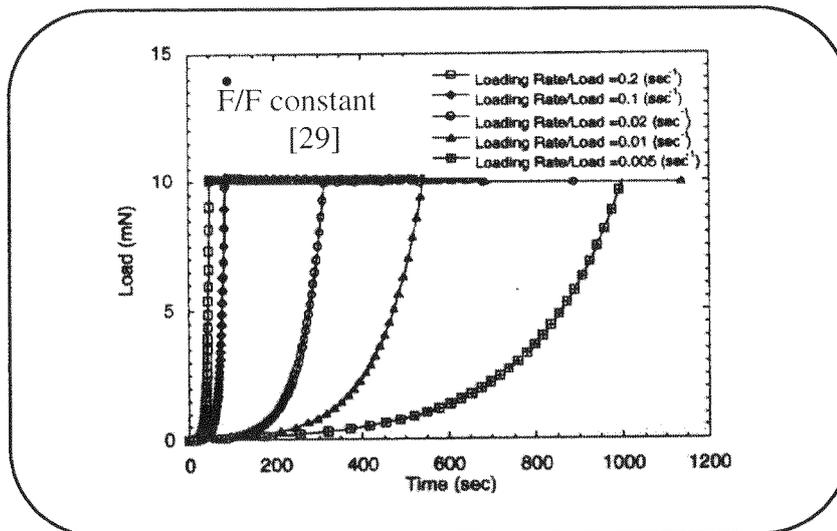


Figure 22 : Evolution de la charge appliquée en fonction du temps. La procédure est menée à vitesse de chargement sur charge constante [29].

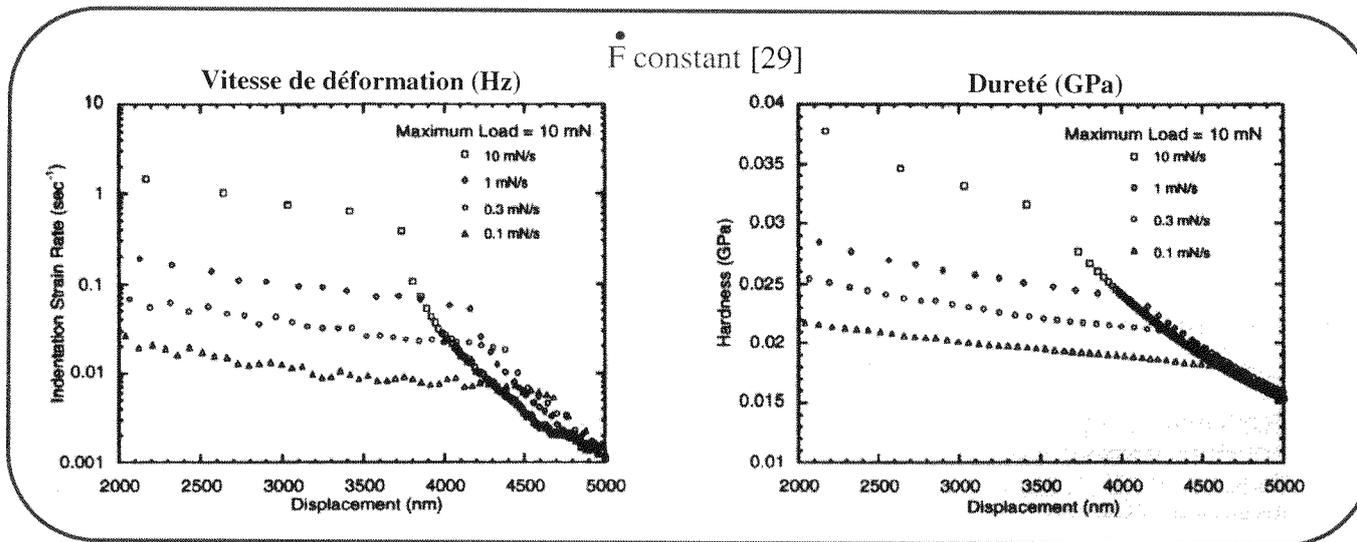


Figure 23 : (gauche) Evolution de la vitesse de déformation avec l'enfoncement plastique sous charge. (droite) Evolution de la dureté en fonction de l'enfoncement plastique sous charge. Les essais ont été réalisés sur de l'Indium à vitesse de chargement constante. [29]

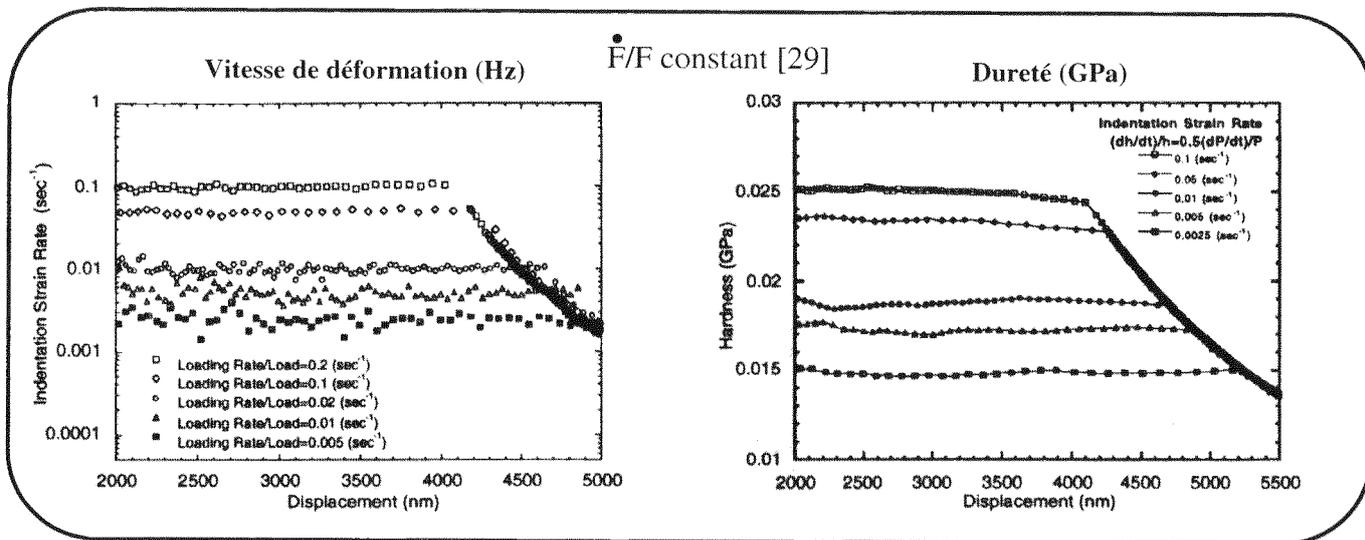


Figure 24 : (gauche) Evolution de la vitesse de déformation avec l'enfoncement plastique sous charge. (droite) Evolution de la dureté en fonction de l'enfoncement plastique sous charge. Les essais ont été réalisés sur de l'Indium à vitesse de chargement sur charge constante. [29]

On s'aperçoit que dans le cas d'une vitesse de chargement constante (Figure 23), on observe une variation des propriétés de dureté du matériau au fur et à mesure de l'enfoncement. On pourrait alors interpréter ces données comme liées à l'existence d'une hétérogénéité structurale du matériau. On note aussi une variation du niveau de dureté avec la vitesse de chargement, ce qui est une signature de la viscoplasticité du matériau.

Si l'on regarde maintenant les résultats obtenus dans l'expérience menée à vitesse de montée en charge constante (Figure 24), on observe à la fois la stabilité de la dureté et de la vitesse de déformation avec l'enfoncement, conformément à la loi théorique montrée précédemment. On note cependant qu'avec la vitesse de montée en charge, varie la dureté. On retrouve bien le caractère viscoplastique du matériau considéré.

Si l'on représente la variation de la dureté en fonction de cette vitesse de déformation, on s'aperçoit que l'on obtient une loi puissance de type loi de Norton-Hoff $\dot{\epsilon} = \lambda H^n$, où n est l'indice de viscoplasticité. C'est ce type de loi qui est rapporté dans la littérature pour décrire le comportement viscoplastique de l'Indium. Les exposants trouvés en nano-indentation et dans la littérature (mesurés par un essai où la contrainte d'élongation est maintenue constante) sont d'ailleurs assez proche (7.3 ± 0.1 contre 7.6 dans la littérature) [29].

La maîtrise de la vitesse de déformation semble donc primordiale pour la mesure cohérente du caractère viscoplastique de certains matériaux. En effet, mener une expérience à vitesse de chargement constante implique, par exemple, une interprétation des données de dureté faussée par un paramètre expérimental. C'est un point crucial des mesures réalisées par nano-indentation.

De plus, il est raisonnable de penser que pour mesurer les propriétés mécaniques viscoélastiques de matériaux polymères par des essais d'indentation, la maîtrise de la vitesse de déformation est un paramètre essentiel à la reproductibilité des mesures. Ainsi maintenir cette vitesse de déformation constante au cours de l'essai, permettrait de mesurer le caractère viscoplastique du matériau polymère et ainsi d'essayer de mieux comprendre quelles sont les lois constitutives qui le régit.

1.6.3.b. Vitesse de déformation expérimentale, Homogénéité du matériau

Pour bien comprendre le dépouillement des essais d'indentation menés à vitesse de montée en charge constante sur des échantillons qui ne sont pas forcément homogènes, on peut pousser plus loin le raisonnement du paragraphe précédent. Considérons la loi expérimentale de chargement élastoplastique $F = \beta h^m$ où m est l'exposant de charge. Cet exposant est idéalement égal à 2 dans le cas d'un contact élastique ou parfaitement plastique [2,8,20].

La dérivée du logarithme de l'expression précédente induit la proportionnalité $\dot{F}/F = m\dot{h}/h$. Ainsi semblerait-il que mener une expérience à vitesse de montée en charge constante revienne à imposer la vitesse de déformation dans le matériau.

L'hypothèse d'un écoulement plastique de matière permanent est une hypothèse que l'on peut faire pour n'importe quel type de matériau [1]. Considérons une représentation de la loi d'évolution du matériau en terme d'enfoncement h et de temps t . On a alors :

$$DH(h,t) = \frac{\partial H}{\partial h} dh + \frac{\partial H}{\partial t} dt = 0$$

ce qui donne l'équation d'indépendance des variables h et t :

$$\dot{h} = -\frac{\partial H / \partial t}{\partial H / \partial h} = -\frac{\dot{H}}{\partial H / \partial h}$$

En substituant dans l'équation de base $\frac{\dot{H}}{H} = \frac{\dot{F}}{F} - \frac{\dot{A}}{A} = \frac{\dot{F}}{F} - 2\frac{\dot{h}}{h}$, on a :

$$\frac{\dot{H}}{H} = \frac{-\dot{h} \partial H / \partial h}{H} = \frac{\dot{F}}{F} - 2\frac{\dot{h}}{h}$$

soit enfin en régime stationnaire :

$$\frac{\dot{F}/F}{\dot{h}/h} = m = 2 - \frac{h}{H} \frac{\partial H}{\partial h}$$

Ainsi aboutit-on à une dureté évoluant comme une loi puissance de l'enfoncement avec l'exposant $2-m$:

$$H = H_0(h)^{2-m}$$

On peut définir alors le coefficient $\lambda=2-m$ comme un coefficient d'homogénéité du matériau. Il reflète la loi de variation de la dureté en fonction de l'enfoncement.

1.7. DÉFORMATION RELATIVE ASSOCIÉE À L'ESSAI DE DURETÉ

Dans cette partie, nous allons nous placer dans le cadre d'un matériau élastique/parfaitement plastique. Dans le cas de poinçon axisymétrique ou plus encore dans le cas d'une pyramide ou d'un tétraèdre, la déformation relative moyenne ε_R au cours d'un essai d'indentation reste constante et liée à l'angle de la face. Une façon d'appréhender la notion de déformation relative consiste à faire un bilan énergétique de la déformation plastique sur la frontière élastoplastique.

1.7.1. Volume de déformation, déformation relative équivalente:

L'énergie liée à la déformation élastique sur la frontière élastoplastique s'écrit suivant la loi de HOOKE comme $W = 1/2 \sigma \varepsilon_R V_0$. $\sigma, \varepsilon_R, V_0$ sont respectivement la contrainte appliquée au matériau, la déformation relative et le volume caractéristique de la déformation.

Supposons que cette frontière se déplace de façon homothétique à elle-même avec comme forme de base la forme du poinçon.

1.7.1.a. Contact Sphère-Plan

Dans le cadre d'un poinçon sphérique, la frontière élastoplastique serait une calotte sphérique, pour un cône, un cône de même angle au sommet, etc... On définit alors le volume caractéristique V_0 comme étant le produit de la surface latérale S_0 de cette frontière élastoplastique par la largeur L_0 de cette frontière dans le plan de la surface (Figure 25).

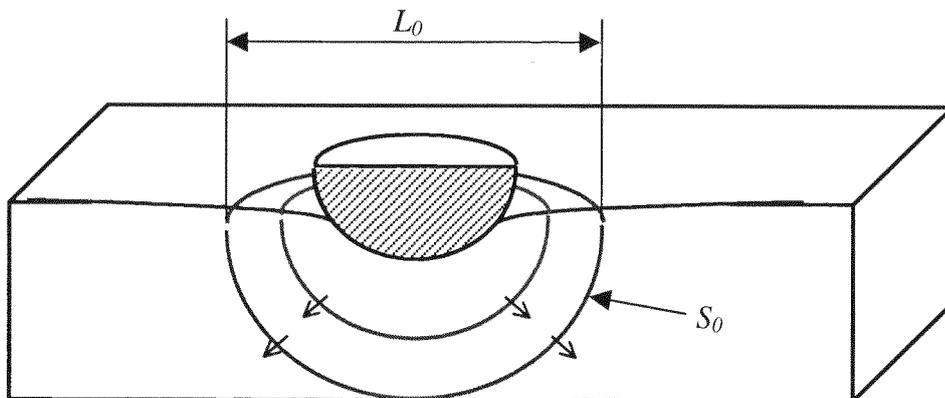


Figure 25 : Schéma de principe de l'évolution d'une cavité en forme de calotte sphérique de dimension caractéristique L_0 et S_0 , à la limite élastique, dans un contact de type sphère-plan.

Ainsi dans le cas de la sphère de rayon R , on a $S_0 = 2\pi R\delta$, avec δ l'enfoncement dans le matériau. On accède donc à $V_0 = 4\pi aR\delta$ avec a la largeur de contact. D'après les loi de Hertz [8], on sait exprimer la force en fonction de l'enfoncement dans le cas élastique. On a ainsi $F = 4/3 E^* \sqrt{R} \delta^{3/2}$ avec E^* le module d'Young composé du matériau de la sphère et de celui de la surface. A la frontière plastique, on définit la dureté H du matériau par : $F = H\pi a^2$. Dans le cas d'un matériau élastique/parfaitement plastique, l'énergie de déformation élastique et l'énergie de déformation plastique sont égales sur la frontière d'où :

$$W = 1/2 H \varepsilon_R V_0 = \int_0^\delta 4/3 E^* \sqrt{R} h^{3/2} dh.$$

Or sur cette même frontière les deux forces élastique et plastique sont les mêmes soit :

$$F = H\pi a^2 = 4/3 E^* \sqrt{R} \delta^{3/2} \text{ et } a^2 = R\delta.$$

On obtient donc d'une part :

$$\varepsilon_R V_0 = 16/15 E^* / H \sqrt{R} \delta^{5/2} \text{ et } E^* / H = 3\pi a^2 / 4\sqrt{R} \delta^{3/2}.$$

Il en résulte donc $\varepsilon_R = 1/5 a/R$ qui correspond à la formule empirique donnée par Tabor [2,8] : $\varepsilon_R = 0.2 a/R$.

1.7.1.b. Contact Cône-Plan

Pour le contact Cône-Plan, on peut calculer de même $S_0 = \pi a\delta/\cos\theta$ et $V_0 = 2\pi a^2\delta/\cos\theta$ où θ est le demi-angle au sommet du cône (Figure 26).

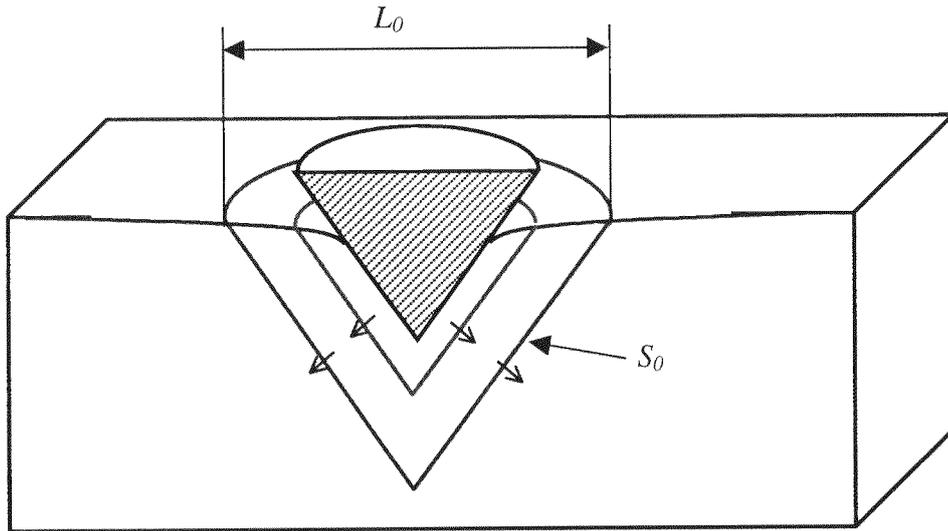


Figure 26 : Schéma de principe de l'évolution d'une cavité conique de dimension caractéristique L_0 et S_0 , à la limite élastique, dans un contact de type cône-plan.

Les formules de Hertz nous donnent de plus $F = 2E^* \delta^2 / \pi \tan\theta$ et la relation en énergie à la frontière élasto-plastique $W = 1/2 H \varepsilon_R V_0 = \int_0^\delta 2E^* h^2 / \pi \tan\theta dh$. Il vient alors

$$E^* / H = \pi^2 \tan\theta a^2 / 2\delta^2 \text{ et } \varepsilon_R V_0 = 2E^* / 3H\pi \tan\theta \delta^3 \text{ soit enfin :}$$

$$\varepsilon_R = \cos\theta/6 = \sin\theta/6 \cot a n\theta \text{ pour recouper l'écriture classique [2,8].}$$

1.7.1.c. Autres Formes de Contacts

Pour un contact Tétraèdre-Plan (Berkovich ou Trigonal), on a $S_0 = 3\sqrt{3} \tan^2 \alpha \delta^2 / \sin \alpha$ et $V_0 = 12b\sqrt{3} \tan^2 \alpha \delta^2 / \sin \alpha$ avec α l'angle entre la hauteur du tétraèdre et une face, $2b$ le rayon du cercle circonscrit au triangle de la base du tétraèdre parallèle à la surface de contact (Figure 27).

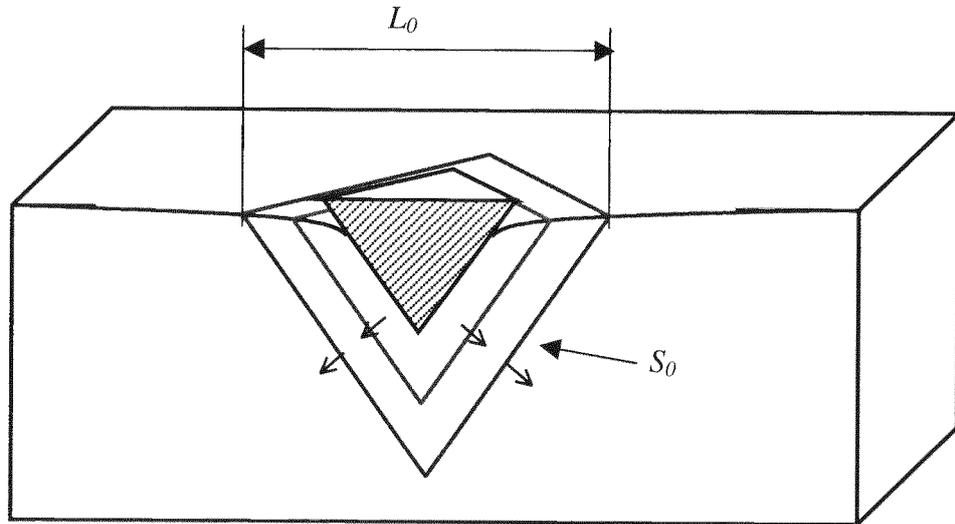


Figure 27 : Schéma de principe de l'évolution d'une cavité tétraédrique de dimension caractéristique L_0 et S_0 , à la limite élastique, dans un contact de type tétraèdre-plan.

Pour ce type de géométrie, les formules de Hertz sont données dans le cadre d'un cône associé ayant, pour un enfoncement donné δ , la même surface projetée sur la surface de contact du matériau. On a alors $A_{CONTACT} = \pi \tan^2 \theta \delta^2 = 3\sqrt{3} \tan^2 \alpha \delta^2$. Il vient ainsi $W = 1/2 H \epsilon_R V_0 = \int_0^\delta 2E^* h^2 / \pi \tan \theta dh$, $E^*/H = \pi^2 \tan \theta a^2 / 2\delta^2$ et $\epsilon_R V_0 = 2E^* / 3H \pi \tan \theta \delta^3$ pour le cône associé. En substituant, on a :

$$\epsilon_R = \sqrt{3\sqrt{3}/\pi} \sin \alpha / 6 \cotan \theta .$$

Dans le cadre enfin d'un contact pyramide-plan (Vickers), on a $S_0 = 4 \tan^2 \alpha \delta^2 / \sin \alpha$ et $V_0 = 8\sqrt{2} \tan^3 \alpha \delta^3 / \sin \alpha$. Comme pour le contact tétraèdre plan, on associe un cône ayant pour une profondeur donnée, la même aire de contact soit $A_{CONTACT} = \pi \tan^2 \theta \delta^2 = 4 \tan^2 \alpha \delta^2$. On aboutit à :

$$\epsilon_R = 2 \sin \alpha / 3\sqrt{2\pi} \cotan \theta .$$

1.7.1.d. Synopsis

En réalisant les applications numériques associées, on obtient le tableau suivant :

| Indenteur | Angle α | Angle θ | Déformation ϵ_R | Littérature [2,8] |
|-----------------|----------------|----------------|---------------------------------|----------------------|
| Sphère | / | / | $0.2 a/R$ | $0.2 a/R$ |
| Cône 60° | / | 60° | $0.144 \cotan \theta = 8.3 \%$ | / |
| Berkovich | 65.3° | 70.3° | $0.194 \cotan \theta = 6.9 \%$ | $0.2 \cotan \theta$ |
| Trigonal | 35.3° | 42.3° | $0.123 \cotan \theta = 13.6 \%$ | / |
| Vickers | 68° | 70.3° | $0.246 \cotan \theta = 8.8 \%$ | $0.25 \cotan \theta$ |

On peut comparer ce tableau aux formules issues de la littérature (Tabor[2,3] et Johnson[8]). On s'aperçoit qu'on retrouve les valeurs issues des lois expérimentales. On peut cependant s'étonner de trouver le préfacteur de $\cotan \theta$ comme dépendant de l'angle de l'indenteur. En général ce préfacteur est associé au rapport E/Y distinguant le matériau.

Il semble donc que si l'on considère le matériau comme élastique puis parfaitement plastique, on puisse considérer la frontière plastique se déplaçant de façon homothétique à la surface de base de l'indenteur. Ce phénomène permet, comme nous l'avons vu, de croiser par une approche théorique des résultats expérimentaux toujours utilisés aujourd'hui. Il soulève de plus le problème de comprendre pourquoi le préfacteur de $\cotan \theta$ n'est pas lié au matériau.

1.7.2. Conséquences sur le rapport H/Y

On peut pousser plus loin le modèle élaboré ici et essayer de comparer le déplacement de cette frontière élastoplastique avec le déplacement des cavités de Hill classiquement utilisées en plasticité [1,8]. Dans le cas d'un contact sphère-plan, on définit le lieu des points isodéformations comme des calottes sphériques dont le centre de la base est le point de contact initial sur la surface. Les surfaces isodéformées sont homothétiques les unes des autres comme dans le modèle proposé Figure 28.

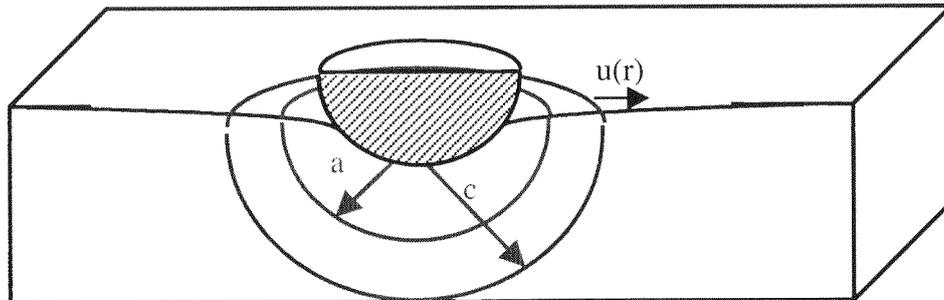


Figure 28 : Schéma de principe de l'évolution d'une cavité en forme de calotte sphérique à la limite élastique dans un contact de type sphère-plan.

Dans le cas élastique/parfaitement plastique, on peut isoler l'isodéformation correspondant à la première déformation plastique de seuil de plasticité Y comme ayant le rayon c . En ce point Hill [1] a pu calculer la pression exercée sur la cavité sphérique P , et la loi d'évolution $\partial u/\partial c$ des déplacements u radiaux (Figure 28). Il vient ainsi :

$$P/Y = 2/3 + 2\ln(c/a) \quad (1)$$

$$\partial u(r)/\partial c = Y/E (3(1-\nu)(c/r)^2 - 2(1-2\nu)r/c) \quad (2)$$

1.7.2.a. Contact Sphère-Plan

Si l'on se place dans le cadre d'un contact sphère-plan, on peut estimer l'accroissement d'aire autour de la sphère quand on s'enfonce de la profondeur dh . Cet accroissement d'aire équivaut ici à $2\pi R^2 da$ pour la sphère et à $2\pi a^2 du$ pour la cavité sphérique qui s'étend.

On a alors sur la frontière élastoplastique : $(\partial u/\partial c)_{r=a} = Y/E (3(1-\nu)(c/a)^2 - 2(1-2\nu)(a/c))$ et les surfaces d'isodéformations étant auto-affines, on a : $\partial u/\partial c = (a/c)\partial u/\partial a = a/c(R/a)^2$. On a enfin :

$$(R/a)^2 = Y/E (3(1-\nu)(c/a)^3 - 2(1-2\nu)) \quad (3)$$

Or pour un solide élastique/parfaitement plastique, sur la frontière plastique, quand $r=a$, la pression de contact P correspond à la dureté H . Les formules de Hertz nous permettent de plus de calculer $F = H\pi a^2 = 4/3 E^* \sqrt{R} h^{3/2}$. On obtient alors $E^*/H = 3\pi a/4h = 3\pi/4(R/a)$. On peut alors approcher le rapport H/Y en utilisant les équations (1) et (3).

On aboutit à :

$$H/Y = 2/3 \left[1 + \ln(\pi/4(1-\nu) \cdot (R/a)^3 \cdot H/Y + 2(1-2\nu)/3(1-\nu)) \right] \quad (4)$$

Le second terme du logarithme est souvent éliminé dans les calculs. Il est pourtant le seul moyen de faire converger l'équation vers une solution physiquement acceptable. On remarque de plus que le rapport R/a correspond à $5\varepsilon_r$ la déformation relative subie par le matériau.

Pour une déformation relative de 8.8% (cas équivalent à un diamant Vickers) on obtient la courbe de la Figure 29 liant H/Y au coefficient de poisson ν :

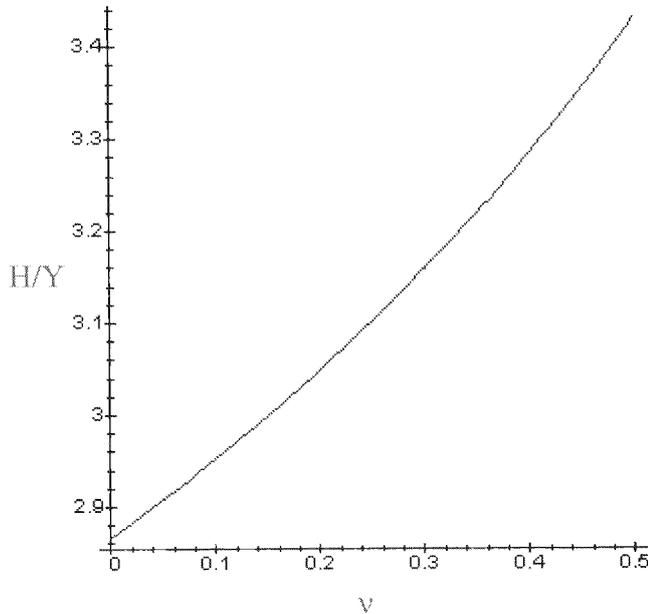


Figure 29 : Evolution du rapport H/Y en fonction du coefficient de poisson dans le cas du contact sphère-plan pour un matériau élastique-parfaitement plastique.

1.7.2.b. Contact Cône-Plan

Dans le cadre d'un contact Cône-plan, on peut mener le même type de calcul. L'accroissement d'aire dû à l'indentation conique est $\pi a^2 dh = \pi a^2 da / \tan \theta$ et correspond toujours à l'accroissement d'aire des cavités sphériques $2\pi a^2 du$. Les surfaces étant autoaffines, il vient donc sur la frontière élastoplastique :

$$\partial u / \partial a = \cotan \theta / 2 = Y/E (3(1-\nu)(c/a)^3 - 2(1-2\nu)) \quad (5)$$

Les formules de Hertz appliquées à la frontière élasto-plastique permettent de calculer $E^*/H = \pi^2 \tan^3 \theta / 2$. On obtient finalement en utilisant (1) et (5), le rapport :

$$H/Y = 2/3 \left[1 + \ln \left(\pi^2 \tan^3 \theta / 12(1-\nu) \cdot H/Y + 2(1-2\nu) / 3(1-\nu) \right) \right] \quad (6)$$

Pour des valeurs d'angle θ et des coefficients de poisson définis on peut calculer les valeurs de H/Y . Pour un indenteur conique équivalent à un indenteur Berkovich ou bien Vickers ($\theta = 70.3^\circ$), on recoupe les formules empiriques bien connues [2,8] :

| ν | H/Y |
|-------|-------|
| 0.5 | 3.12 |
| 0.4 | 2.98 |
| 0.3 | 2.85 |

Pour les polymères ($\nu=0.4$) on retrouve le rapport $H/Y=2.8$; pour les métaux ($\nu=0.3$), $H/Y=3$. On peut résumer ceci par la courbe de la Figure 30 liant H/Y au coefficient de poisson :

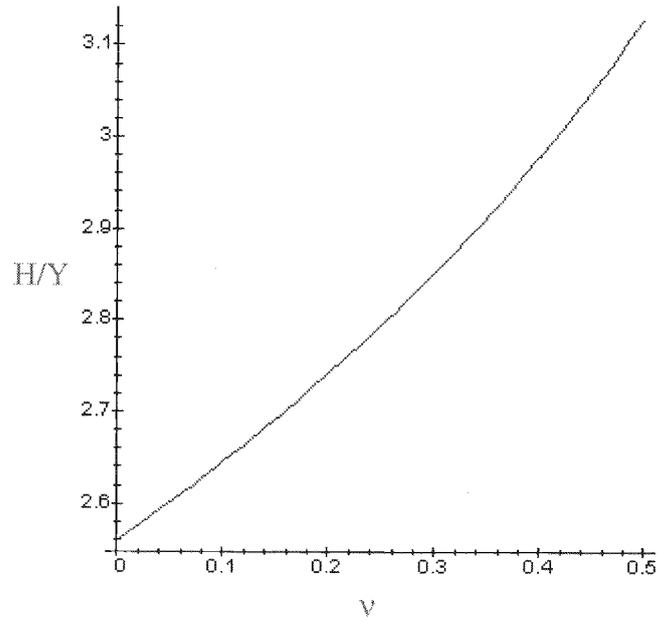


Figure 30 : Evolution du rapport H/Y en fonction du coefficient de poisson dans le cas du contact cône-plan pour un matériau élastique-parfaitement plastique.

Chapitre 2

Propriétés Mécaniques Proche de l'Extrême Surface

Résumé :

Ce second chapitre donne une illustration des propriétés mécaniques mesurables à l'approche et au premier contact d'une surface. Après avoir rappelé les interactions présentes dans le rapprochement de deux corps à l'échelle microscopique, nous donnerons une illustration des mesures des différentes forces en présence à cette échelle (interactions hydrophiles, hydrophobes, adhésion, par exemple). Nous aurons ensuite le souci de décrire les phénomènes d'interactions au contact entre une sonde de taille nanométrique et une surface à cette échelle. Nous découvrirons notamment l'importance de la connaissance du rayon mécanique local en vue de comprendre l'imagerie de surface par microscopie à force atomique.

Sommaire :

| | |
|--|-----------|
| II.1. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES AU CONTACT..... | 47 |
| II.1.1. Potentiel d'interaction..... | 47 |
| II.1.1.a. Lois d'interaction [11]..... | 47 |
| II.1.1.b. Potentiel de Mie [11]..... | 48 |
| II.1.1.c. Energie de Surface et Force adhésive..... | 49 |
| II.1.2. Définition du point de contact..... | 50 |
| II.1.2.a. Différentes interactions, différents points de contact..... | 50 |
| II.1.2.b. Que se passe-t-il après le contact?..... | 51 |
| II.1.3. Problèmes des essais contrôlés en force..... | 51 |
| II.1.3.a. Problèmes technologiques..... | 51 |
| II.1.3.b. Instabilités Mécaniques..... | 52 |
| II.1.3.c. Spectre de force et adhérence..... | 54 |
| II.1.4. Mesures expérimentales des forces attractives..... | 56 |
| II.1.4.a. Mesure du potentiel d'interaction..... | 56 |
| II.1.4.b. Interactions Hydrophobe (Ho) / Hydrophile (Hi) dans l'eau..... | 57 |
| Fonctionnalisation des pointes :..... | 58 |
| Cartographie des Interactions Hi/Ho :..... | 60 |
| II.2. PREMIÈRES INTERACTIONS RÉPULSIVES AU CONTACT :..... | 61 |
| II.2.1. Forces de Frottement :..... | 61 |
| II.2.1.a. Artefact lié à la mesure du signal de frottement en AFM..... | 61 |
| II.2.1.b. Applications au cas des interactions Hydrophobes (Ho) / Hydrophiles (Hi) dans l'eau..... | 63 |
| Cartographie des interactions Hi/Ho :..... | 63 |
| Proposition d'interprétation du mécanisme :..... | 65 |
| II.2.2. Propriétés mécaniques des surfaces..... | 67 |
| II.2.2.a. Frottement et cisaillement : Cycle de frottement..... | 67 |
| II.2.2.b. Modulation de déplacement latéral..... | 68 |
| II.2.3. Mesures de la compressibilité de surface..... | 69 |
| II.2.3.a. Rayon mécanique équivalent..... | 69 |
| II.2.3.b. Rayon de courbure d'une surface..... | 71 |
| II.2.3.c. Application au cas d'un balayage mécanique..... | 71 |
| Fréquence spatiale de courbure..... | 71 |
| Influence de la qualité des images :..... | 72 |
| Cas idéal..... | 73 |
| Cas expérimental..... | 76 |
| Nota Bene :..... | 77 |
| II.2.3.d. Autres champs d'applications : Porosité de surface..... | 77 |

II.1. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES AU CONTACT

II.1.1. Potentiel d'interaction

II.1.1.a. Lois d'interaction [11]

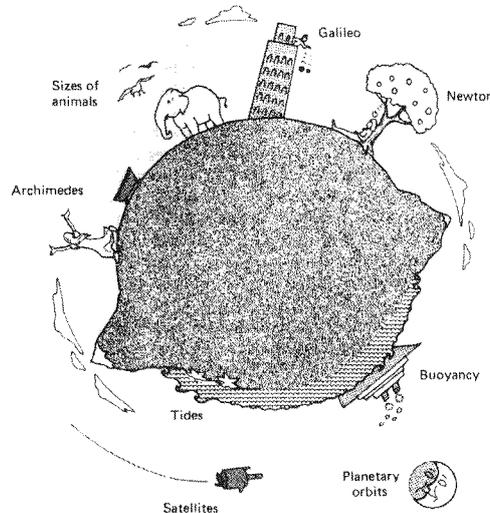


Figure 1 : Illustration des différentes lois d'interactions gravitationnelles.

La notion de potentiel d'interaction entre les corps solides est apparue au XVII^{ème} siècle avec la théorie des forces gravitationnelles de Newton. Elle permet de calculer la force d'interaction entre les corps via une constante d'interaction, une propriété physique des deux solides (leur masse par exemple) et une loi puissance de leur séparation.

Dès lors, nombres de phénomènes physiques (Figure 1) furent expliqués à l'aide de potentiel d'interaction de la forme : $w(r) = -C m_1 m_2 / r^n$, où C est la constante d'interaction, m_1 et m_2 les variables physiques reliées au phénomène envisagé et r la séparation entre les deux corps. La notion de longueur de portée de l'interaction est donc liée à l'exposant n de la loi puissance. Le calcul de l'énergie totale d'interaction d'une particule de diamètre D avec ses voisines dans un espace de dimension caractéristique L et de densité ρ définit une portée d'interaction :

$$Energie = \int_D^L w(r) \rho 4\pi r^2 dr = \frac{-4\pi C m_1 m_2 \rho}{(n-3) D^{n-3}} \left[1 - \left(\frac{D}{L} \right)^{n-3} \right]$$

Ainsi si $D \ll L$ et $n > 3$, les contributions à longue portée disparaissent et l'interaction n'est plus dépendante de la dimension caractéristique du volume. Cependant pour $n < 3$, le second terme du membre de droite est le plus significatif et les interactions à longue portée vont dominer les interactions entre molécules voisines (c'est le cas des forces de gravitation où $n=1$).

II.1.1.b. Potentiel de Mie [11]

Au début du XIX^{ème} siècle, devant l'inefficacité croissante du potentiel d'interaction simple pour expliquer nombre d'interactions intermoléculaires, Mie proposa de considérer les interactions comme issues d'un potentiel de paires de la forme : $w(r) = -A/r^n + B/r^m$ avec un terme attractif et un terme répulsif. Les hypothèses fortes de cette loi semi-empirique sont de considérer les contributions intermoléculaires comme découplées et additives. Parmi ces lois de Mie, le potentiel de Lennard-Jones prend en compte les contributions de type Van der Waals en $1/r^6$ (Figure 2).

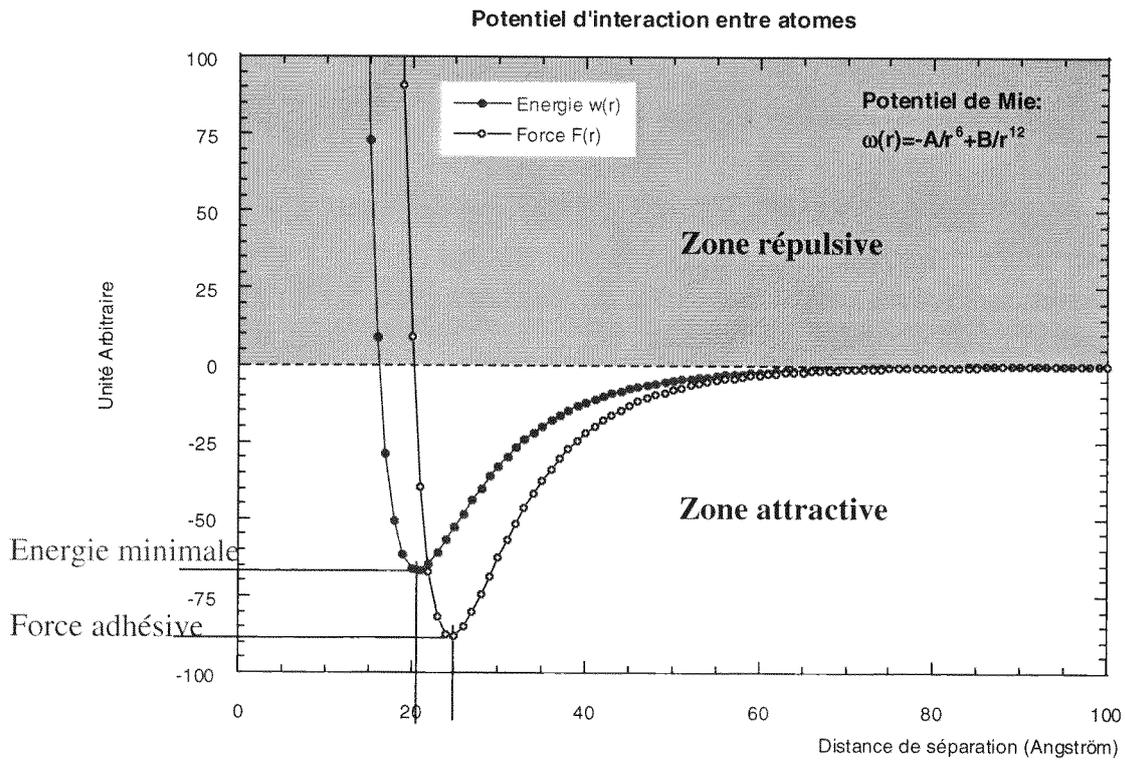


Figure 2 : Illustration d'un potentiel d'interaction entre atomes (en rouge) de type potentiel de mie $1/r^6$, $1/r^{12}$ en fonction de la distance de séparation entre atomes. Evolution de la force qui en dérive (en bleu). Localisation des deux minima d'énergie et de force.

II.1.1.c. Energie de Surface et Force adhésive

Sur un tel potentiel, le maximum de la force attractive (minimum de la force totale) est appelé force adhésive. C'est la force que l'on peut espérer mesurer quand on sépare deux corps en interaction. Cette force adhésive peut être ramenée à une énergie de surface en calculant l'intégrale sur la surface d'interaction des corps en présence. Dans ce calcul, l'approximation la plus couramment utilisée est celle de Derjaguin (Figure 3) [11,20,24].

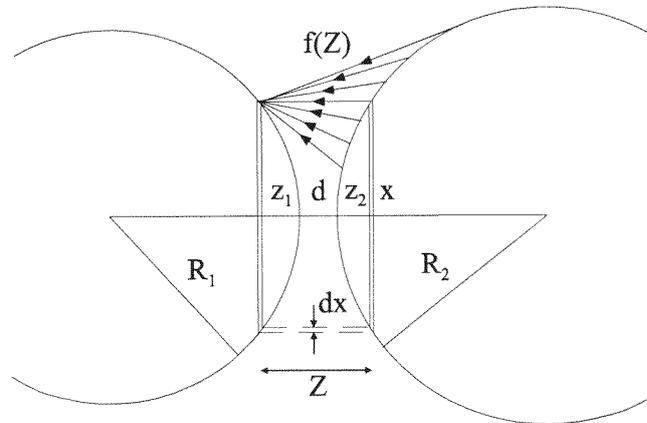


Figure 3 : Approximation de Derjaguin. Elle consiste à intégrer l'interaction de deux anneaux élémentaires de d à l'infini.

Elle permet d'aboutir dans le cas d'une interaction sphère plan : $F_{adh} = 2\pi R\omega$ où R est le rayon de la sphère et ω l'énergie de surface.

Dans le cas de forces de type Van der Waals dans un contact entre deux solides de type Plan-Plan. L'énergie de surface s'exprime comme :

$$\omega(D) = \frac{-\pi C\rho^2}{12D^2}$$

avec D la séparation entre les deux plans, C la constante de la loi intermoléculaire d'interaction et ρ la densité de molécules en surface. Plusieurs théories concernant l'estimation des forces adhésives ont pu être établies. On peut citer parmi elles, la théorie JKR [36], au Maugis [38,69].

L'introduction des concepts de la mécanique quantique pour comprendre les interactions intermoléculaires permet en théorie de calculer exactement les forces entre molécules par des considérations purement électrostatiques, une fois résolue l'équation de Schrödinger. Malheureusement, connaître la solution exacte de cette équation est une tâche ardue, c'est pourquoi on continue à classer les forces intermoléculaires sous la forme de grandes familles d'interactions, décrites à l'aide de loi puissance de type Mie.

Les forces les plus fréquemment rencontrées sont les forces issues de liaison ioniques, de liaisons métalliques, de liaisons hydrogènes ainsi que les forces de Van der Waals, hydrophiles et hydrophobes, de solvatation [11,25,52,56,58].

II.1.2. Définition du point de contact

II.1.2.a. Différentes interactions, différents points de contact

Pour définir le contact entre deux corps solides, il faut définir selon quelle grandeur physique ils se "touchent" (Figure 4).

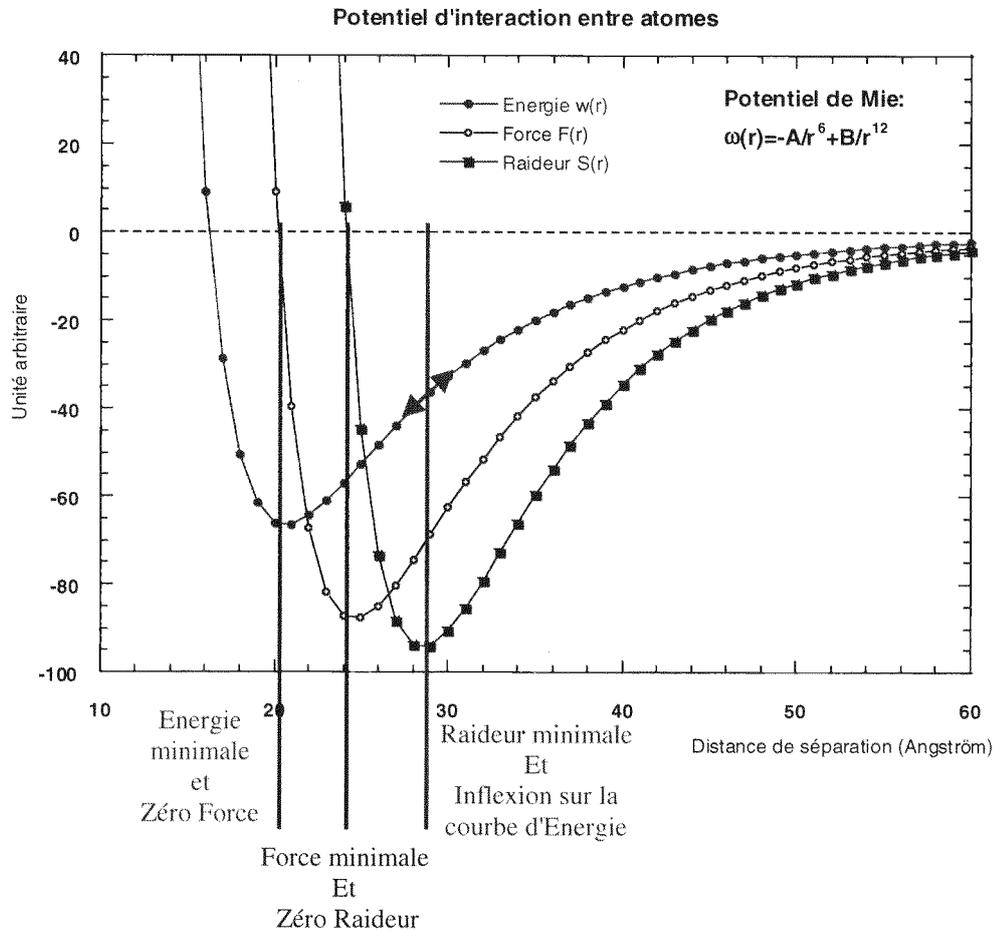


Figure 4 : Illustrations des différents minima liés aux courbes relatant l'interaction physique entre de deux solides dans un champ de potentiel de Mie (6;12). Minimum de la raideur : première interaction du potentiel répulsif (en vert). Minimum de la force : raideur de contact nulle (en bleu). Minimum de l'énergie : force totale appliquée nulle (en rouge).

On peut ainsi définir

- le contact électrique : c'est le moment où les deux corps en présence vont partager une orbitale électronique,
- le contact à l'équilibre : qui correspond au moment où l'énergie du système est minimale. C'est le point où la force totale appliquée entre les deux corps est nulle : la force attractive compense la force répulsive,
- le contact où la force est minimale et égale à la force adhésive. En ce point la raideur de contact est nulle.

- le contact de la première interaction répulsive : il s'agit du point d'inflexion sur la courbe [Energie-Séparation], qui correspond aussi à une raideur de contact minimale.

Dans le cas d'un contact en milieu liquide, on peut même définir un autre point de contact qui correspond au contact hydrodynamique tenant compte des couches immobiles adsorbées à la surface des deux corps en présence [58,136].

Si le contact électrique semble physiquement celui qui correspond le mieux à la notion de contact (échange de la probabilité de présence d'un électron), il est difficile d'estimer ce point expérimentalement. En effet la mesure de la différence de potentiel une fois passée la zone d'effet tunnel est très complexe. De même, l'apparition d'instabilités mécaniques liées à l'utilisation d'appareils contrôlés en force, rend la localisation précise des points de force minimale ou d'inflexion très difficile voire impossible (voir §II.1.3). Pour accéder à ces données, il faut que la raideur qui supporte le capteur de force de la machine soit la plus grande possible impliquant ainsi une instabilité à l'approche de la surface réduite.

II.1.2.b. Que se passe-t-il après le contact?

Une fois le contact effectué, on passe classiquement d'une analyse en terme de représentation [Force-Séparation] à une analyse en terme de couple [Force-Enfoncement]. L'enfoncement, relié à l'aire de contact, devient le paramètre-clé et permet d'accéder aux propriétés mécaniques de la surface. Une fois le contact établi, le changement de type de conformation géométrique, implique que le potentiel de type Mie devient très difficile à évaluer. La notion de séparation est, en effet, très délicate à définir. Ceux sont alors les lois d'enfoncement classiques établies par Hertz [8] puis démontrées par Sneddon [35] pour les configurations les plus simples qui prennent le relais. Le rayon de contact et par extension l'aire de contact deviennent les mesures de longueur caractéristique. Cependant il est difficile à partir de la mesure de la simple différence relative de position entre les deux corps en présence de deviner quelle est réellement la configuration du contact. Y-a-t-il apparition de bourrelet, ou bien au contraire déformation de la surface, quel est l'influence du frottement entre les deux corps au cours de l'enfoncement ? Chacune de ces questions débouchent souvent sur une hypothèse lors du dépouillement des données. De plus ces hypothèses sont fortement dépendante du type de géométrie de contact [8,20].

II.1.3. Problèmes des essais contrôlés en force

II.1.3.a. Problèmes technologiques

Du point de vue expérimental, pour obtenir des courbes [Force-Séparation] dans un essai contrôlé en force, on se trouve souvent confronté à plusieurs problèmes.

En effet, la mesure de la séparation, du point de vue expérimental, passe toujours par une mesure différentielle de la position des deux surfaces et, dans le cas le plus simple, d'une surface fixe par rapport à une autre en mouvement. Définir le zéro séparation ou ce que l'on peut appeler le point de contact est une opération ardue. Nous avons vu qu'on pouvait définir plusieurs zéros, le zéro électrique, le zéro contact correspondant au zéro force, où encore le zéro distance qui correspond au premier point où le système passe de globalement attractif à attractif et répulsif (§II.1.2.a).

La mesure des forces à l'approche de la surface pose aussi le problème du moyen de mesure de la force. Généralement, la force est mesurée via un déplacement. La conversion s'effectue ensuite par la constante de raideur du capteur de force. C'est un paramètre relativement facile à étalonner pour un capteur de taille macroscopique et/ou une raideur facilement mesurable ($> 1 \text{ N/m}$). Le calibrage devient difficile quand la taille du senseur est micrométrique. Dans la cas des microscopes à forces atomiques, les raideurs sont très faibles (comprises entre 10^{-3} et 1 N/m) et difficile à étalonner. Si la longueur L et la largeur l des leviers commerciaux sont relativement bien maîtrisées, l'épaisseur du levier e est souvent difficile à estimer de façon globale. En effet, les leviers étant fabriquées grâce à des procédés issus de la micro-électronique, cette épaisseur fluctue sur toute sa longueur (voir Annexe 3). Malheureusement l'épaisseur du levier intervient au cube dans la loi qui donne la raideur en flexion : $k_N = ELe^3/4l^3$, avec E le module d'Young du matériau. L'erreur systématique commise sur la raideur peut alors être gigantesque.

II.1.3.b. Instabilités Mécaniques

Un troisième problème expérimental généralement rencontré correspond aux instabilités mécaniques. Dans la plupart des cas, le senseur des forces est un capteur d'une certaine raideur intrinsèque (K_I) (Figure 5).

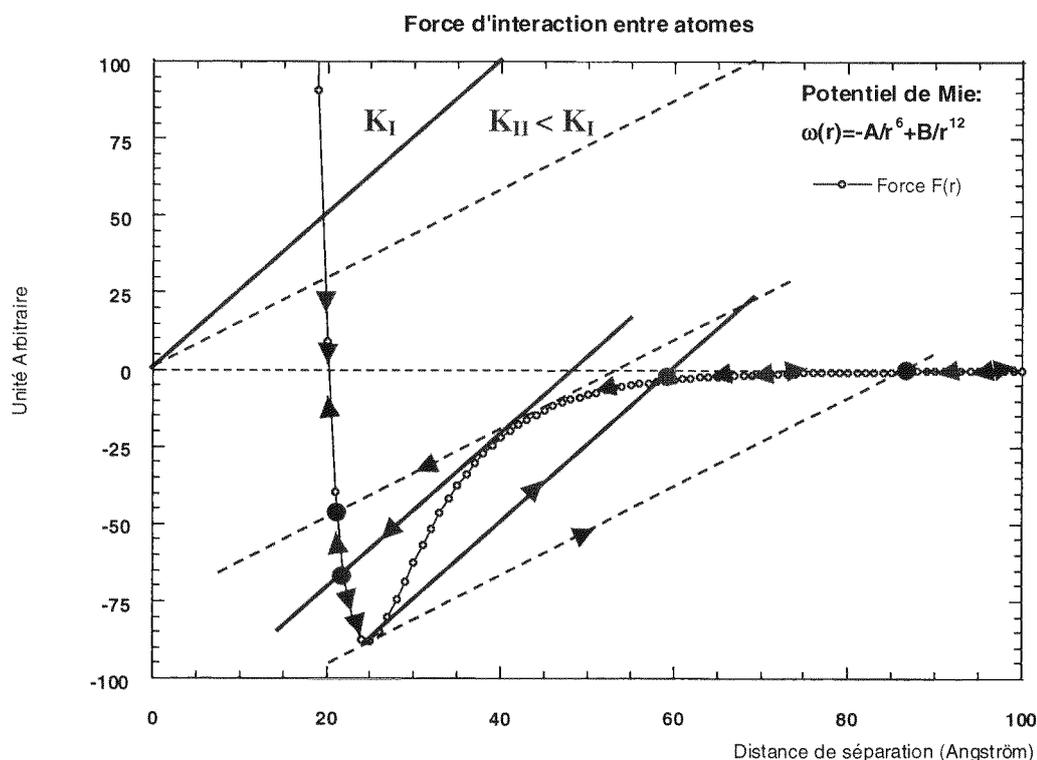


Figure 5 : Illustration de l'instabilité mécanique de force observée expérimentalement à l'approche d'une surface. Deux dispositifs expérimentaux sont simulés sur ce graphe : un dispositif d'une raideur K_I (en vert), un dispositif d'une raideur $K_{II} < K_I$ (en rouge). Quand la raideur locale sur la courbe de force (en bleu) devient plus grande que la raideur du dispositif expérimental (point gras), le système mécanique devient instable et saute sur une branche stable du potentiel. Ce phénomène s'observe à l'approche et au retrait de la surface.

Dans le cas de la microscopie à force atomique, la raideur intrinsèque correspond à la raideur du levier qui supporte la pointe. Dans le cas des machines à Forces de Surfaces [20] ou du nano-indenteur [61], il s'agit de la raideur des lames qui assure le guidage du mouvement de la pointe et/ou de l'échantillon. Dans tous les cas, si la raideur du système qui porte le senseur est inférieure au gradient des forces attractives (F_{ATT}) au voisinage de la surface ($K_I < \partial F_{ATT} / \partial D$), on est confronté à une instabilité en déplacement et en force où l'on ne contrôle plus ni la force, ni le déplacement du senseur. Pour des machines "assez raides" ($K_I > 100$ N/m), ce type d'instabilité n'apparaît que très rarement et permet la mesure d'interactions fortes [20]. Pour des machines plus compliantes comme l'AFM ($K_I < 1$ N/m), cette instabilité est quasi permanente et nuit alors à la mesure des forces à l'approche de la surface.

Il faut remarquer de plus, que le trajet à l'aller et au retour ne sont pas les mêmes. En effet la raideur locale selon que l'on parcourt la courbe d'un sens ou de l'autre change de signe et donc le point d'instabilité n'est plus le même. La Figure 6 illustre pour deux raideurs K_I et K_{II} , quelle est la zone d'instabilité donc la zone qu'on ne peut jamais recouvrir expérimentalement avec les raideurs envisagées.

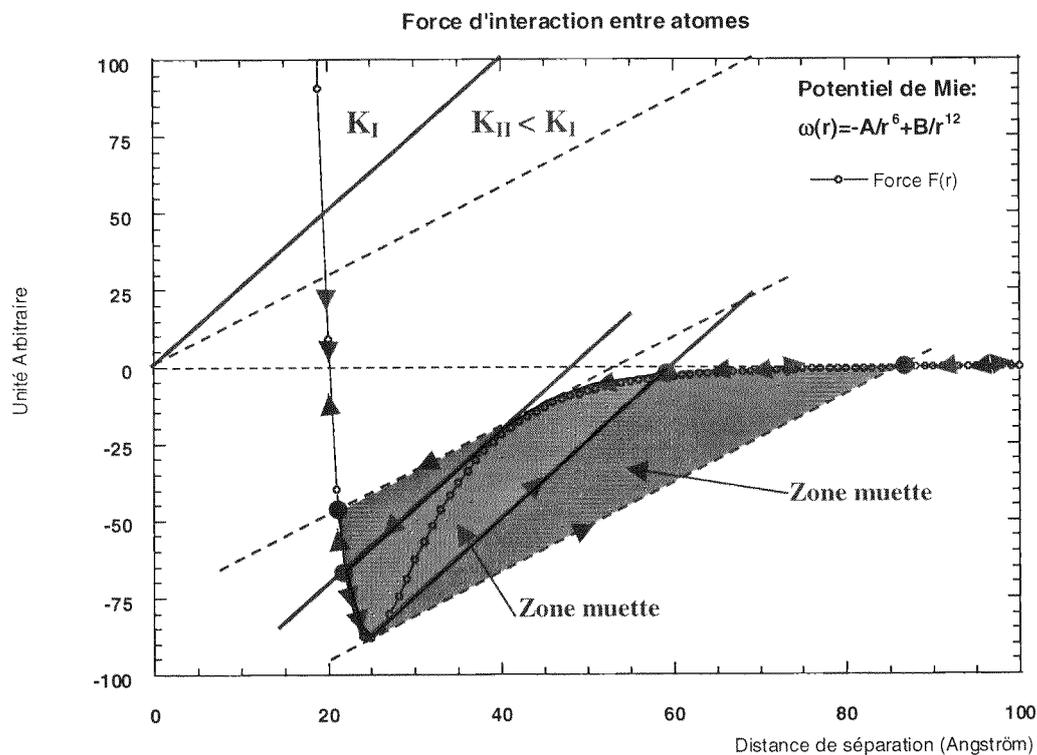


Figure 6 : Illustration de l'instabilité mécanique de force observée expérimentalement à l'approche d'une surface. Deux dispositifs expérimentaux sont simulés, un dispositif d'une raideur K_I (en vert), un dispositif d'une raideur $K_{II} < K_I$ (en rouge). On observe ainsi une zone muette où l'on ne connaîtra jamais l'évolution exacte de la force en fonction de la distance de séparation.

On voit ainsi que selon la définition du point de contact que l'on envisage, on peut ou ne peut pas être capable de définir le contact avec précision (voir § II.1.2).

Un autre phénomène peut perturber la mesure : pour les expériences menées à l'air ambiant, la présence d'un film liquide sur la surface (de l'eau dans la plupart des cas), augmente drastiquement l'effet des instabilités mécaniques [136]. A l'approche, la pointe est en effet attirée brusquement au contact. Au retrait, le pont liquide qui s'est formé entre la pointe et la surface a pour effet de prolonger le contact jusqu'à rupture de ce pont, ce qui se traduit par une autre instabilité.

Mesurer une courbe [Force-Séparation] théorique, c'est donc se fixer un point de contact sur la mesure de déplacement de l'échantillon, mesurer une force à partir d'un déplacement et tenir compte des instabilités mécaniques.

II.1.3.c. Spectre de force et adhérence

Grâce à la microscopie à force atomique, on peut mesurer des courbes [Force-Déplacement] autrement appelée "Courbes de Force" ou "Spectre de Force" en faisant se rapprocher la surface de la pointe. La littérature relate nombre d'expérience réalisées à l'air ou en milieu liquide [15,27,33,36,42,67,68,78]. Dans ce cadre expérimental, on préfère étudier la courbe expérimentale [Force-Déplacement] où la position du zéro déplacement est arbitraire, le zéro force correspondant à la force infiniment loin de l'échantillon (Figure 7). L'usage consacre le terme de Force adhésive pour la mesure de la force correspondant à la force minimale lors du retrait du contact. On la qualifie aussi de Force de Pull-Off dans la littérature anglo-saxonne ou force d'extraction dans la littérature française.

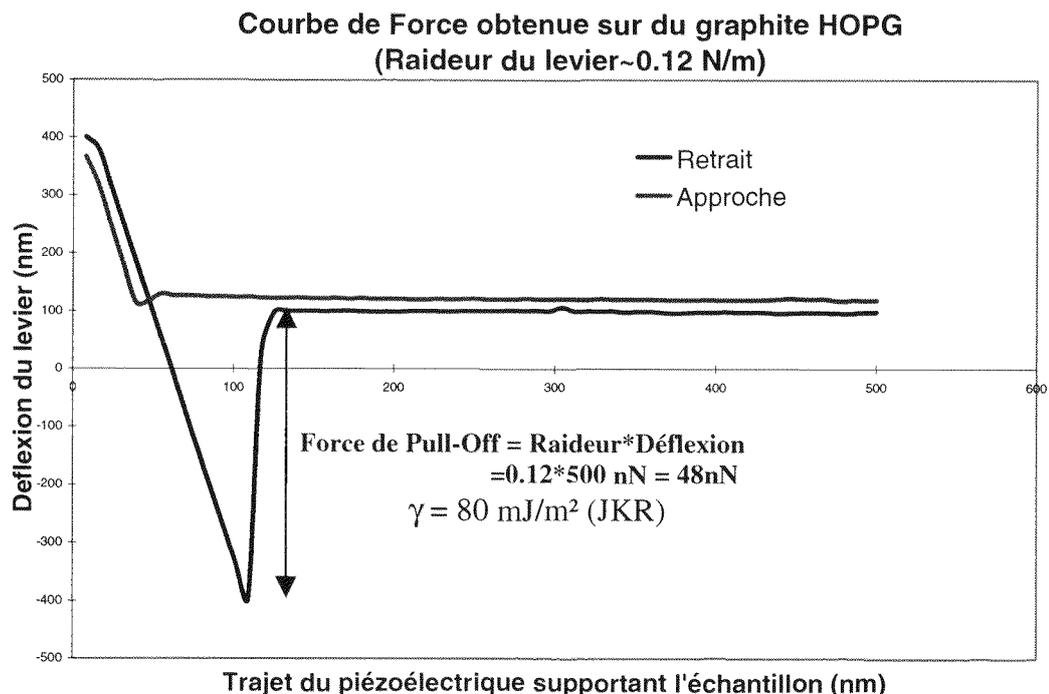


Figure 7 : "Courbe de Force" obtenue par AFM sur du graphite HOPG à l'air ambiant avec un levier d'une raideur de 0.12 N/m à l'approche et au retrait de la surface. La force d'extraction (force de pull-off) mesurée au retrait tient compte de l'instabilité mécanique observée au retrait de la surface. On peut cependant estimer l'ordre de grandeur de l'énergie adhésive en utilisant la théorie JKR par exemple.

On note que l'hystérésis mécanique n'apparaît plus dans cette représentation comme une droite dont la pente est la raideur du levier mais comme une droite verticale. Le référentiel d'analyse est celui du levier et non plus celui de la surface. Le léger décalage entre la courbe d'approche et de retrait est dû à l'hystérésis du piézo-électrique qui supporte l'échantillon (voir §II.1.1.b).

Il est important de remarquer que dans le diagramme [Force-Déplacement] comme dans le diagramme [Force-Séparation], l'intégrale sous la courbe ne représente pas le travail d'adhésion puisqu'elle est majoritairement dominée par les hystérésis de mesure. La Figure 8 illustre un comparatif entre trois aires, la vraie (figurée sur la courbe) puis les aires mesurées comparées en dessous.

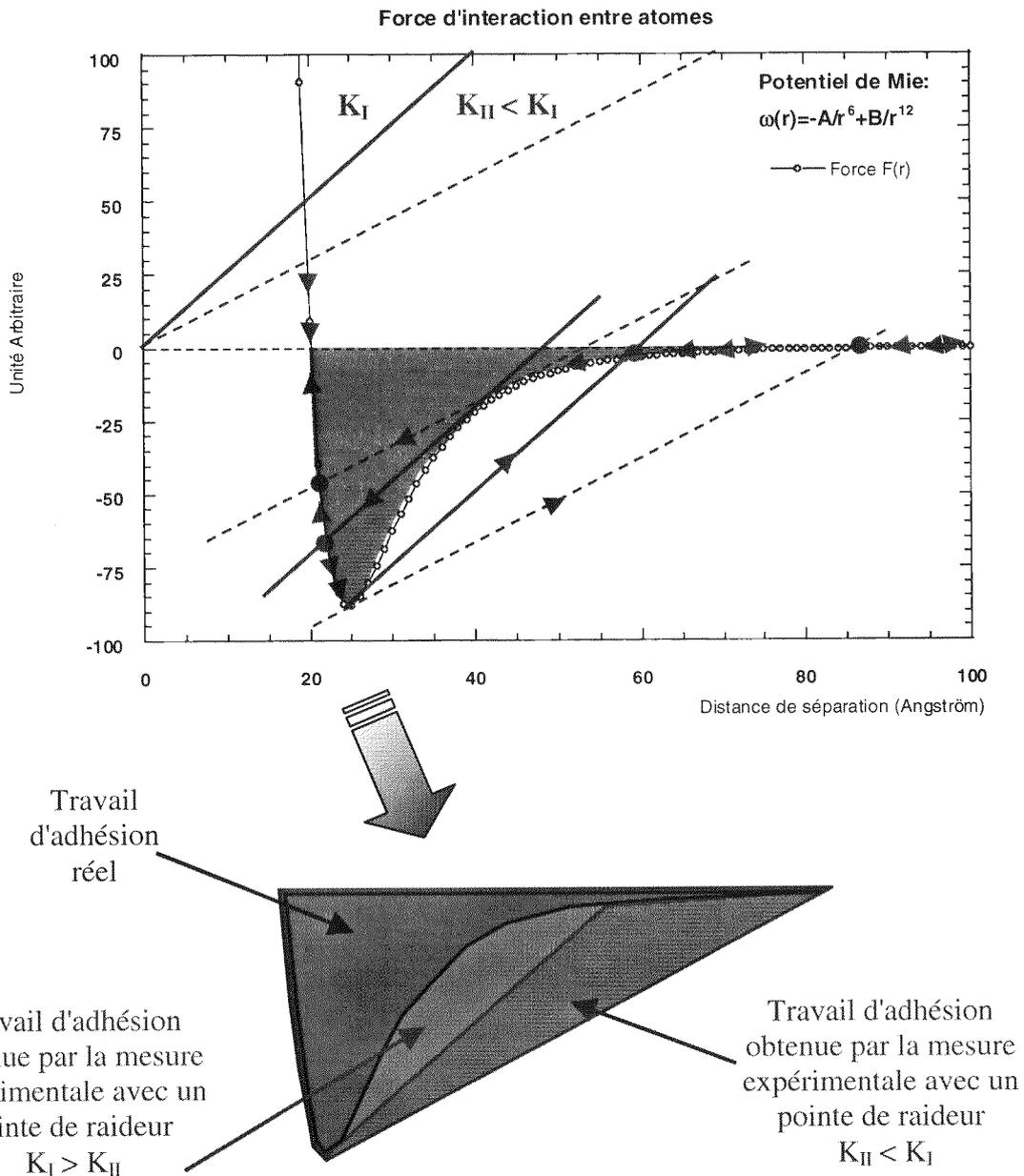


Figure 8 : Illustration de l'instabilité mécanique de force observée expérimentalement à l'approche d'une surface. Deux dispositifs expérimentaux sont simulés, un dispositif d'une raideur K_I (en vert), un dispositif d'une raideur $K_{II} < K_I$ (en rouge). En bas, illustration de l'erreur faite sur la mesure de l'énergie de surface si l'on ne tient pas compte de l'instabilité mécanique expérimentale.

De plus, dans le cas où une couche d'eau présente à la surface du matériau, l'effet attractif dominant est un effet de capillarité [20,136]. Cet effet représente 90% des mesures à l'air ambiant. Dans ces cas la force de pull-off enregistrée va majorer la force adhésive qui s'exprime via les lois de Laplace $\omega = 2\gamma_{LV}$ soit $F_{ATT} = 4\pi R\gamma_{LV}$ dans l'approximation JKR avec γ_{LV} le tension de surface liquide-vapeur saturée.

II.1.4. Mesures expérimentales des forces attractives

Dans ce chapitre, nous allons montrer les résultats issus de deux expériences de spectrométrie de force.

II.1.4.a. Mesure du potentiel d'interaction

La première expérience est à été effectuée avec le sonde de pico-indentation (tête DCM voir Annexe2) à l'approche d'un élastomère de type Poly-diméthyl-siloxane (PDMS) (Figure 9). Elle montre à l'approche une courbe [Force-Déplacement] avec un potentiel attractif à l'approche de la surface.

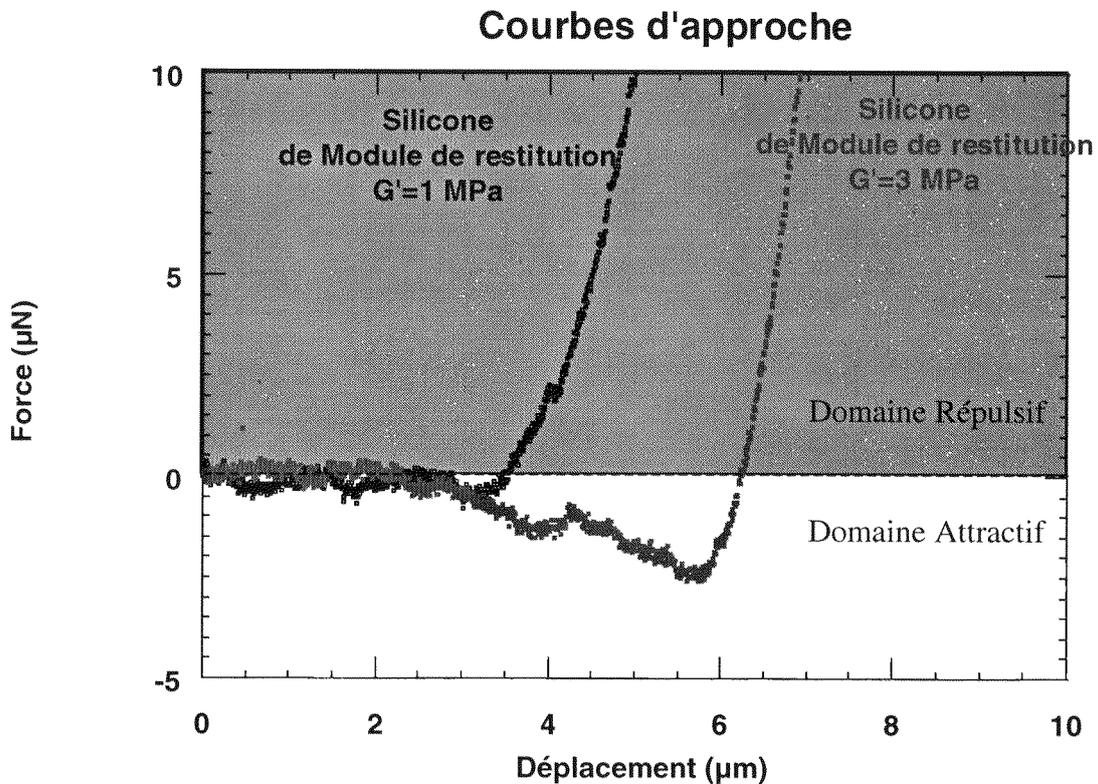


Figure 9 : Courbes [Force-Déplacement] mesurées par le Nano-indenteur à l'approche de deux surface d'élastomère silicone PDMS de propriétés mécaniques différentes.

Si l'on regarde les courbes d'approche (Figure 10) dans le diagramme [Force-Déplacement], on s'aperçoit que les deux courbes n'offrent pas le même travail adhésif. De plus, vu le raideur de la machine utilisé, il ne semble pas qu'on soit confronté à des problèmes d'instabilités mécaniques. Une loi puissance peut nous permettre de caractériser les forces attractives pré-contact.

La représentation de ces courbes d'approche dans des axes de coordonnées [Log-Log] permet d'accéder à la puissance de la loi d'attraction.

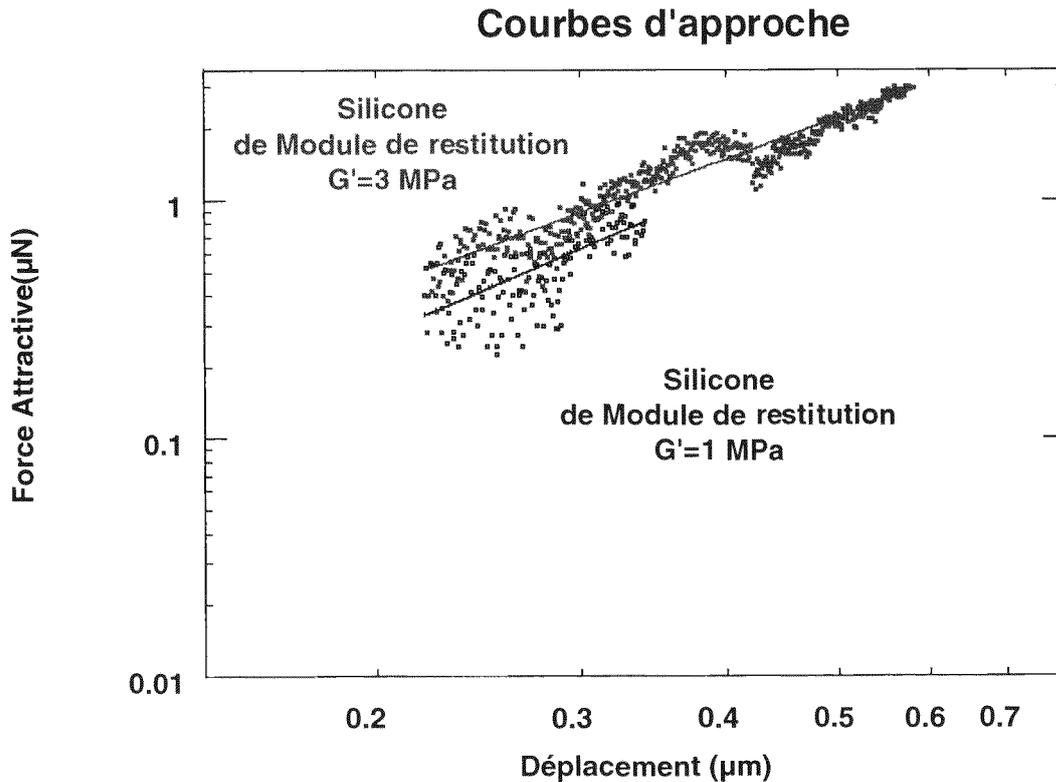


Figure 10 : Evolution dans un diagramme {Log-Log} de la force attractive à l'approche de la surface de deux élastomères silicone de propriétés mécaniques différentes. L'évolution des lois d'attraction mesurées laisse à penser qu'il s'agirait d'une interaction de type électrostatique.

La puissance trouvée est proche de 1 dans les deux cas, ce que l'on pourrait assimiler à une loi de décroissance de type électrostatique en contact Sphère-Plan.

II.1.4.b. Interactions Hydrophobe (Ho) / Hydrophile (Hi) dans l'eau

On peut réaliser ce même type d'expérience en utilisant un microscope à force atomique. La littérature relate nombre d'expériences fondée sur des spectres de forces permettant d'étudier divers types d'interactions intermoléculaires. On peut ainsi calculer simplement les forces d'extraction [44,48,49,53,70], des forces à longue portée [56,81], des interactions de double-couche électrostatique [90], ou encore des forces d'interactions en milieu liquide [51,59,64]. Les explications théoriques concernant la mesure de ces forces sont elles aussi multiples [27,33,36,42,67,68,78,109].

Nous allons nous intéresser ici à la caractérisation des interactions hydrophobe/hydrophile en milieu aqueux étudiée par des pointes fonctionnalisées en AFM. La totalité de cette étude est fournie en Annexe 4. Nous ne présenterons ici que les résultats les plus marquants.

Pour s'affranchir des effets de ménisque liés à la couche d'eau présente en surface, nous avons opéré dans l'eau désionisée ultra-pure (18 M Ω .cm). Le but de cette étude est de mettre en évidence les interactions de type hydrophile-hydrophile et hydrophobe-hydrophobe en milieux aqueux. Nous avons utilisé un échantillon qui a la particularité d'avoir des parties hydrophiles et hydrophobes en équilibre méta-stable à sa surface dans l'eau. Il s'agit d'une bicouche de phospholipides (DPPE) déposé par la technique de Langmuir-Blodgett. Le DPPE correspond au L- α DiPalmitoyl Phosphatidyl Ethanolamine (16:0) (Figure 11). Sa formule développée est la suivante :

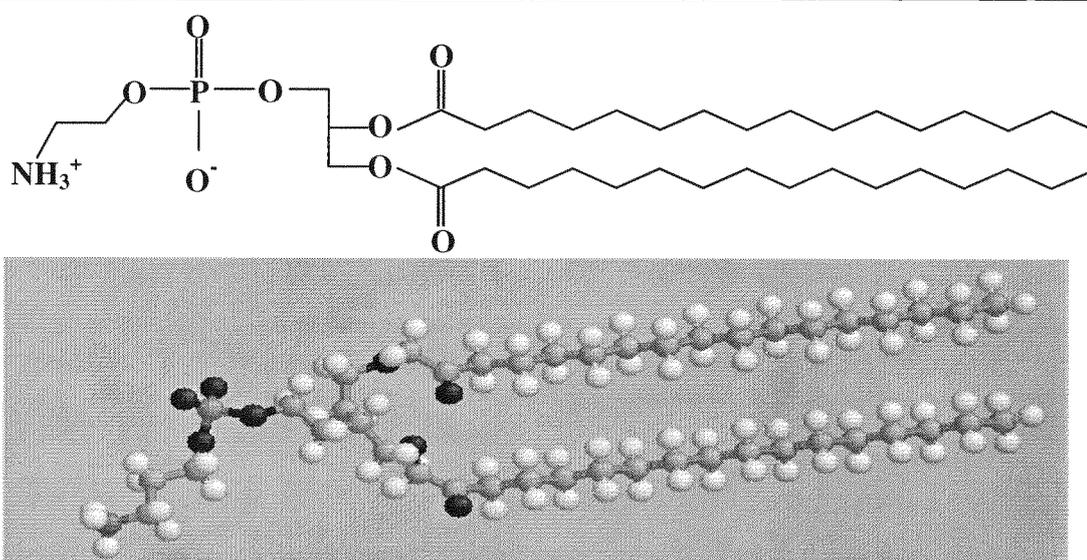


Figure 11 : Formule chimique développée planaire et dans l'espace du DPPE (L- α DiPalmitoyl Phosphatidyl Ethanolamine (16:0))

Pour obtenir une caractérisation complète de ce système d'interaction Hydrophile (Hi)-Hydrophobe(Ho), nous avons fonctionnalisé des pointes AFM pour les rendre soit hydrophile, soit hydrophobe. Ainsi nous avons accès aux quatre couples d'interactions Ho/Ho, Hi/Hi, Hi/Ho et Ho/Hi en fonction des pointes utilisées et des zones de la surface.

Fonctionnalisation des pointes :

La fonctionnalisation de pointes (Figure 12) est une technique en pleine expansion [71,76,88,91,92,95,104,105,106,117]. Les pointes AFM en nitrure de silicium ont été rendues hydrophiles par un traitement plasma oxygène. Une étude XPS a permis de montrer que sur un wafer de nitrure de silicium, le taux de remplacement des atomes d'azote en surface par des atomes d'oxygène était globalement de 1 pour 5. Ce taux de remplacement est confirmé dans la littérature [37,40,41,43,63,75,82,87,89,102,107]. La surface est donc composée de 20% d'oxygène en surface, ce qui suffit à la rendre très hydrophile (une mesure d'angle de contact donne 20° contre 60° sans traitement de surface, voir Annexe 4).

Nous avons fonctionnalisé des pointes identiques pour les rendre hydrophobe par une greffage chimique covalent de dichloro-diméthyl-silane. L'étude XPS (Annexe 4) avant et après greffage sur les wafers de nitrure de silicium montre très clairement l'existence d'une couche carbonnée en surface. L'atténuation du pic d'azote nous permet d'estimer l'épaisseur du dépôt à moins d'un nanomètre. La mesure d'angle de contact donne une valeur de 120° ce qui démontre un caractère nettement hydrophobe.

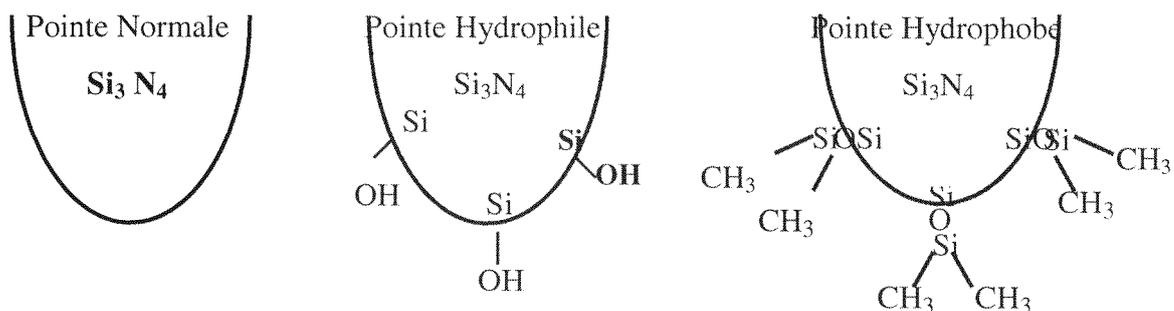


Figure 12 : Illustration du principe de fonctionnalisation de pointe de microscopie à force atomique. Pointe vierge (à gauche), Pointe hydrophile : pointe traitée plasma (au centre), Pointe hydrophobe : pointe traitée au dichloro-diméthylsiloxane

Pour tester l'hydrophilie de ces différentes pointes greffées à l'échelle de la zone de contact, nous avons effectué des mesures [Force-Déplacement] sur des échantillons aux propriétés hydrophiles connues. Nous avons choisi le mica comme surface très hydrophile et le graphite comme surface hydrophobe. Les courbes de la Figure 13 résument les résultats :

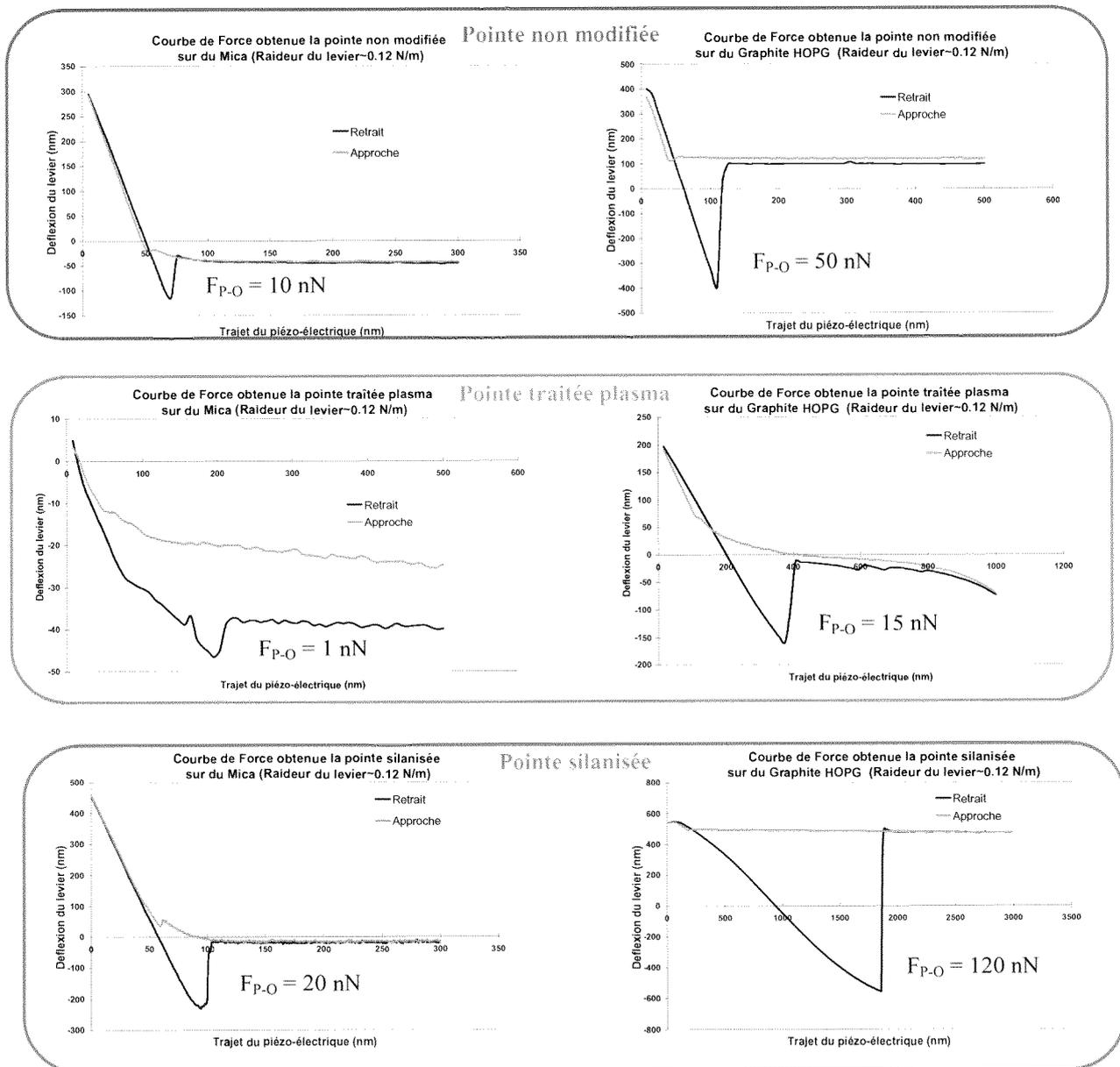


Figure 13 : Courbe de force obtenue par AFM avec les différentes pointes fonctionnalisées sur du Mica (surface hydrophile) et du graphite HOPG (surface hydrophobe) : normale (encadré bleu), traitée plasma (encadré rouge), silanisée (encadré vert). Les résultats permettent de classer les différentes pointes fonctionnalisées en fonction de leur hydrophilie (Force de Pull-Off) par rapport au Mica et au graphite. Toutes les courbes ont été obtenues avec un levier de 0.12 N/m de raideur.

Ces essais confirment les tests macroscopiques d'angle de contact et l'on observe des courbes typiques des contacts Hi/Hi et Ho/Ho à savoir une répulsion hydrophile et une attraction hydrophobe très marquées [11].

Cartographie des Interactions Hi/Ho :

Du point de vue physico-chimique [11], la répulsion hydrophile est due aux liaisons hydrogènes formées entre d'une part la pointe et l'eau environnante et d'autre part entre la surface et l'eau. Quand les deux corps, couverts par une couche d'eau adsorbée via les liaisons hydrogènes, se rencontrent, il est énergétiquement plus favorable de ne pas rompre les liaisons hydrogènes et donc d'obtenir un contact de type répulsif. A l'opposé quand on rapproche deux surfaces hydrophobes l'une de l'autre, en présence d'eau, les molécules d'eau ne peuvent pas interagir avec les surfaces en créant des liaisons hydrogènes, elles doivent donc se réorienter et bouleverser l'ordre local du réseau de liaisons hydrogènes présentes pour créer une structure plus ordonnée. C'est un phénomène entropiquement favorable, réduisant donc l'énergie libre du système. C'est un système très attractif [11].

Ces mêmes interactions Hi/Hi et Ho/Ho ont pu être détectées sur la bicouche incomplète de phospholipides. La cartographie adhésive (Figure 14 et Figure 15) de l'échantillon présente l'image topographie (à gauche) où l'on reconnaît un système étagé de type bicouche incomplète et une image en adhésion (notée FV Image). Cette image en adhésion fait apparaître deux types d'interactions : une **répulsion hydrophile** entre la **pointe hydrophile** (Figure 14) et la couche hydrophile et une **attraction hydrophobe** entre la **pointe hydrophobe** (Figure 15) et la surface hydrophobe, les interactions Hi/Ho et Ho/Hi étant comparables. Dans l'image d'adhésion plus le contraste est blanc, moins il y a la force d'extraction est grande, plus il est foncé, plus cette force est grande. Les deux spectres de force placés sous les images en adhésion (qui sont identiques) sont des illustrations des deux domaines de surfaces repérés par les croix rouge et verte :

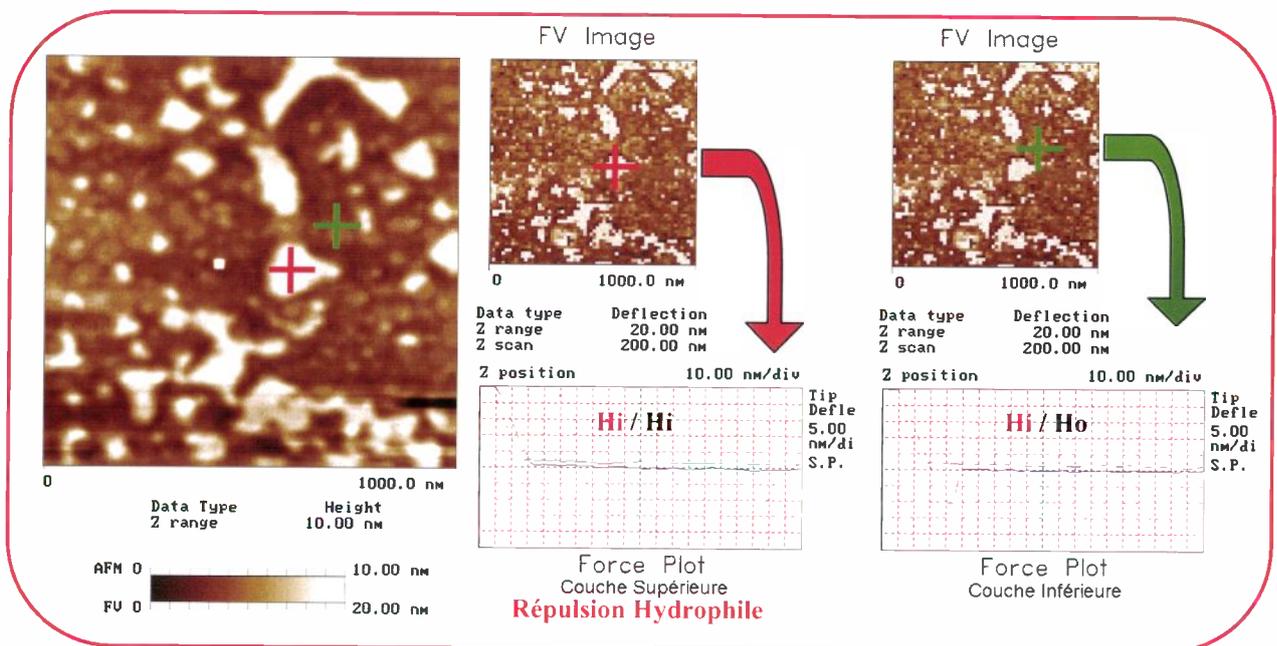


Figure 14 : Cartographie de Force de Pull-Off réalisée par AFM sur la bicouche de DPPE avec la pointe traitée plasma (hydrophile). Image de hauteur (à gauche), image en force de Pull-Off (au centre et à droite). Sur ces images, les parties blanches correspondent à une force d'extraction faible, les parties sombres à une force d'extraction forte. Sur les parties les plus hautes en topographie (couche hydrophile, croix rouge), on observe une force d'extraction nulle : c'est un phénomène de répulsion hydrophile. La croix verte représente une zone hydrophobe.

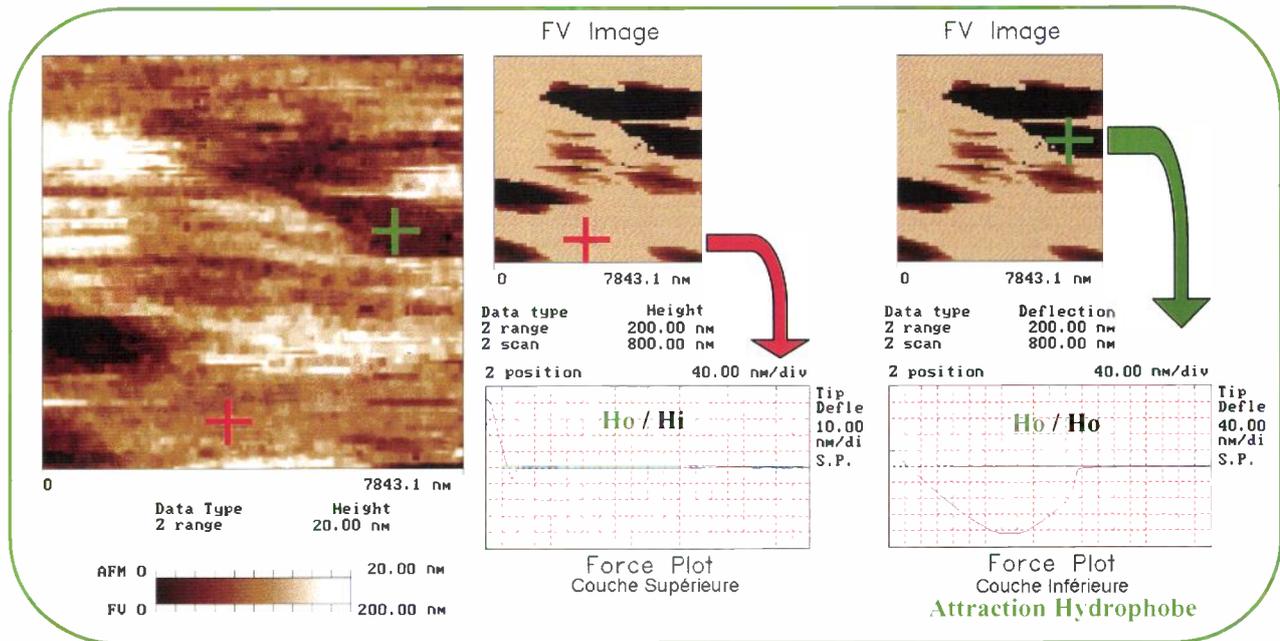


Figure 15 : Cartographie de Force de Pull-Off réalisée par AFM sur la bicouche de DPPE avec la pointe silanisée (hydrophobe). Image de hauteur (à gauche), image en force de Pull-Off (au centre et à droite). Sur ces images les parties claires correspondent à une force d'extraction faible, les parties sombres à une force d'extraction forte. Sur les parties les plus basses en topographie (couche hydrophobe et croix verte), on observe une force d'extraction très importante : c'est un phénomène d'attraction hydrophobe. La croix rouge représente une zone hydrophile.

On notera cependant l'instabilité dans les courbes de forces réalisées avec l'AFM, en effet la raideur du levier est très faible (0.12 N/m).

II.2. PREMIÈRES INTERACTIONS RÉPULSIVES AU CONTACT :

II.2.1. Forces de Frottement :

Ce chapitre a pour but d'illustrer par un exemple la réponse du matériau autour du zéro force, c'est à dire quand la force appliquée compense exactement la force adhésive.

II.2.1.a. Artefact lié à la mesure du signal de frottement en AFM

Si on réalise en AFM une image en mode contact de la surface à force constante, lors du balayage, on enregistre à la fois le signal de déflexion et de torsion du levier (Annexe 3). Le signal de torsion correspond à la réponse en frottement du levier lors du balayage. Pour obtenir l'information en frottement, il faut cependant soustraire du signal mesuré, la contribution de la topographie de surface [16,17,21,24,44,53,57,84,99 ,113,116,119,120].

En effet, on peut faire le bilan des forces appliquées sur un système composé d'une pointe frottant sur une plan incliné d'angle α (Figure 16) dans l'hypothèse du modèle de simple aspérité.

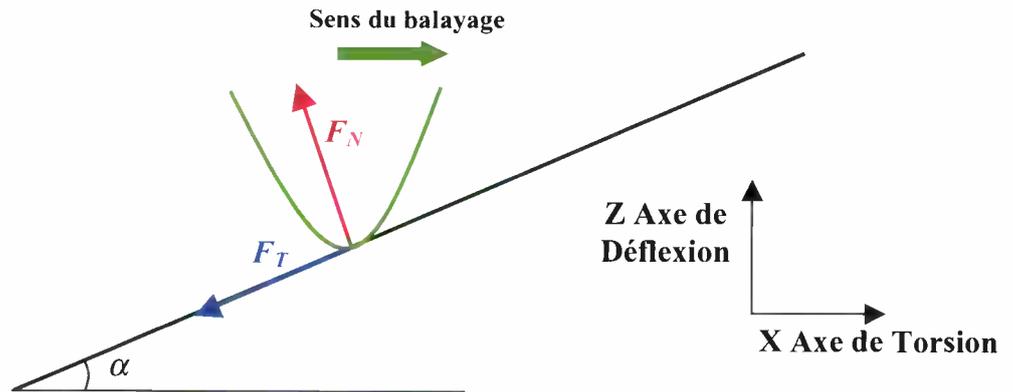


Figure 16 : Illustration des forces s'appliquant à un contact de type sphère-plan simple aspérité (Force Normale F_N et Force de Frottement F_T) sur un plan incliné d'un angle α . Le repère lié à l'axe de lecture des forces au contact par le système optique de l'AFM est figuré à droite.

La force de frottement F_T est opposée au sens de balayage et a pour norme $F_T = \mu F_N$ si l'on suit la loi de Coulomb. On voit clairement sur ce dessin que les axes de mesures (X,Z) ne sont pas les mêmes que les axes d'application des forces (T,N). Ceci se traduit par une réjection de la force normale au contact F_N sur le signal de Torsion F_X .

On peut montrer que la force F_X dans la direction du balayage s'exprime comme $F_X = (\tan\alpha + \mu)/(1 - \mu \tan\alpha) F_Z$ avec μ le coefficient de frottement et F_Z la déflexion enregistrée pendant le balayage. Cette formule se généralise au cas d'une ligne de contact d'équation $z(x)$ par $F_X = (\partial z/\partial x + \mu)/(1 - \mu \partial z/\partial x) F_N$.

On s'aperçoit alors que les balayages de droite à gauche et de gauche à droite sont anti-symétrique en terme de contribution au coefficient de frottement mais symétrique en terme de pente de surface (la contribution de frottement est toujours opposée au sens du balayage.). La conclusion directe de cette remarque est la suivante : En soustrayant l'image aller à l'image retour du même balayage, on peut s'affranchir du rejet du signal de topographie. Une hypothèse forte de ce simplification est de considérer $\mu \partial z/\partial x \ll 1$, ce qui est généralement le cas $\mu \partial z/\partial x = 1 * 1\mu m / 100\mu m = 1\%$ pour un coefficient de frottement de 1 une image de $100\mu m$ et une rugosité de $1\mu m$.

La Figure 17 illustre ce problème de frottement sur un échantillon composé d'un matériau homogène (Or déposé par évaporation) ayant une certaine topographie.

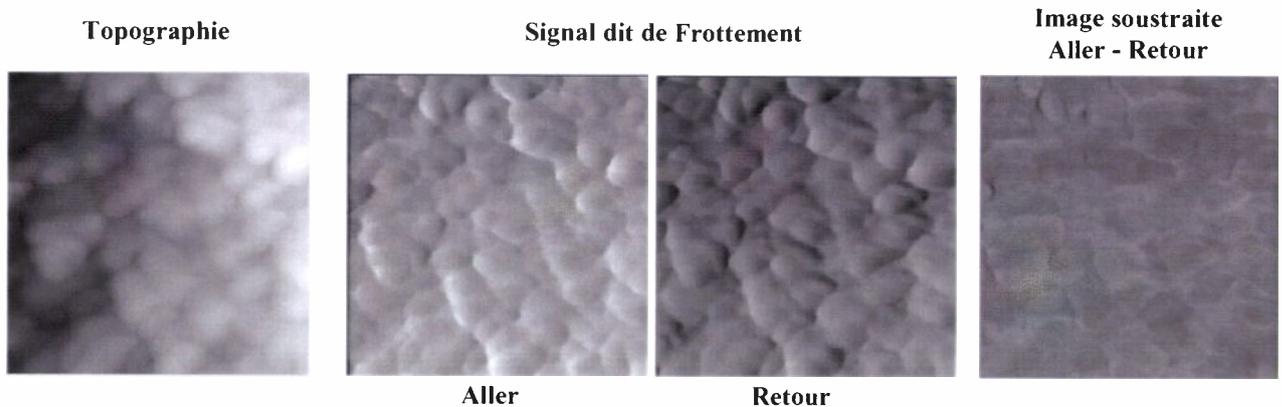


Figure 17 : Image de Topographie (gauche), de signal dit de Frottement Aller (centre gauche) et Retour (centre droit) et image soustraite (droite) de frottement vrai. Ces images ont été obtenues sur un échantillon d'or évaporé.

Les images en frottement (Figure 17) font apparaître un contraste à la fois sur l'image Aller et l'image Retour. Ce contraste disparaît quand on soustrait les images Aller et Retour, montrant bien l'effet pente de surface.

On obtient ainsi $F_{X_{Aller}} - F_{X_{Retour}} \approx 2\mu F_N$. Il faut noter que les images issues de la torsion sont données en volts mesuré dans le signal de torsion du levier. Pour les convertir en forces, il faut bien évidemment avoir la constante d'appareillage qui permet la conversion des volts en nanomètres puis des nanomètres en nano-newton. Différentes méthodes [16,24] ont été mises au point. Elles présentent toutes des hypothèses fortes. Nous ne présenterons ici que des résultats qualitatifs donnés en volts.

On peut noter cependant que la somme des deux signaux Aller et Retour faisant disparaître la composante de frottement est donc proportionnelle à la dérivée de la surface. C'est un moyen de calibration des images de frottements à utiliser [M. BOEHM, L. ODONI, Résultats non publiés].

II.2.1.b. Applications au cas des interactions Hydrophobes (Ho) / Hydrophiles (Hi) dans l'eau

Cartographie des interactions Hi/Ho :

Dans le cadre de l'étude des interactions Hi/Ho dans l'eau (§II.1.4.b), on s'est intéressé au classement des différentes zones de surfaces Hi ou Ho en terme de coefficient de frottement selon la fonctionnalisation de pointe vierge (Figure 18), hydrophile (Figure 19), hydrophobe (Figure 20). Les images de frottement présentées sont les images soustraites, acquises juste avant d'avoir effectué la cartographie adhésive (§II.1.4.b).

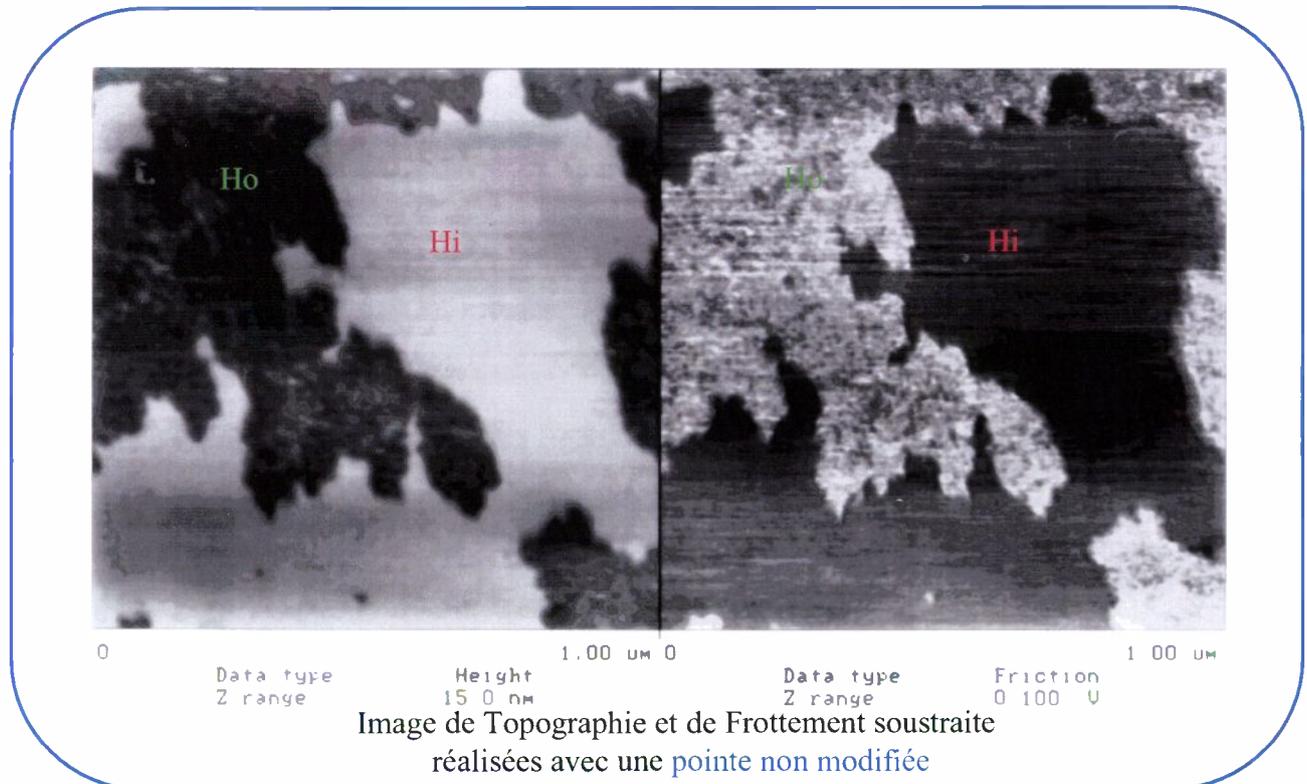


Figure 18 : Image de topographie et de Frottement (image soustraite) réalisées sur la bicouche de DPPE par une pointe non modifiée. La force appliquée compense exactement la force adhésive.

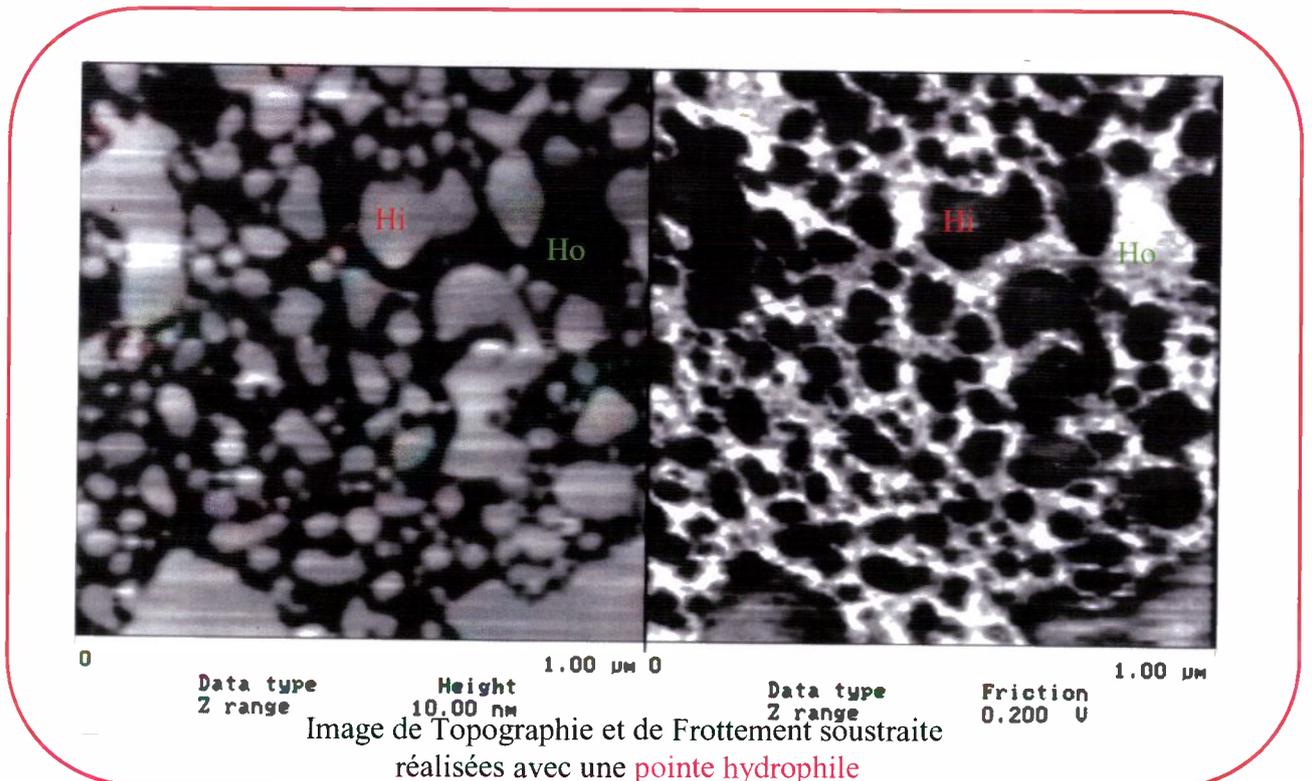


Figure 19 : : Image de topographie et de Frottement (image soustraite) réalisées sur la bicouche de DPPE par **une pointe traitée plasma**. La force appliquée compense la force adhésive.

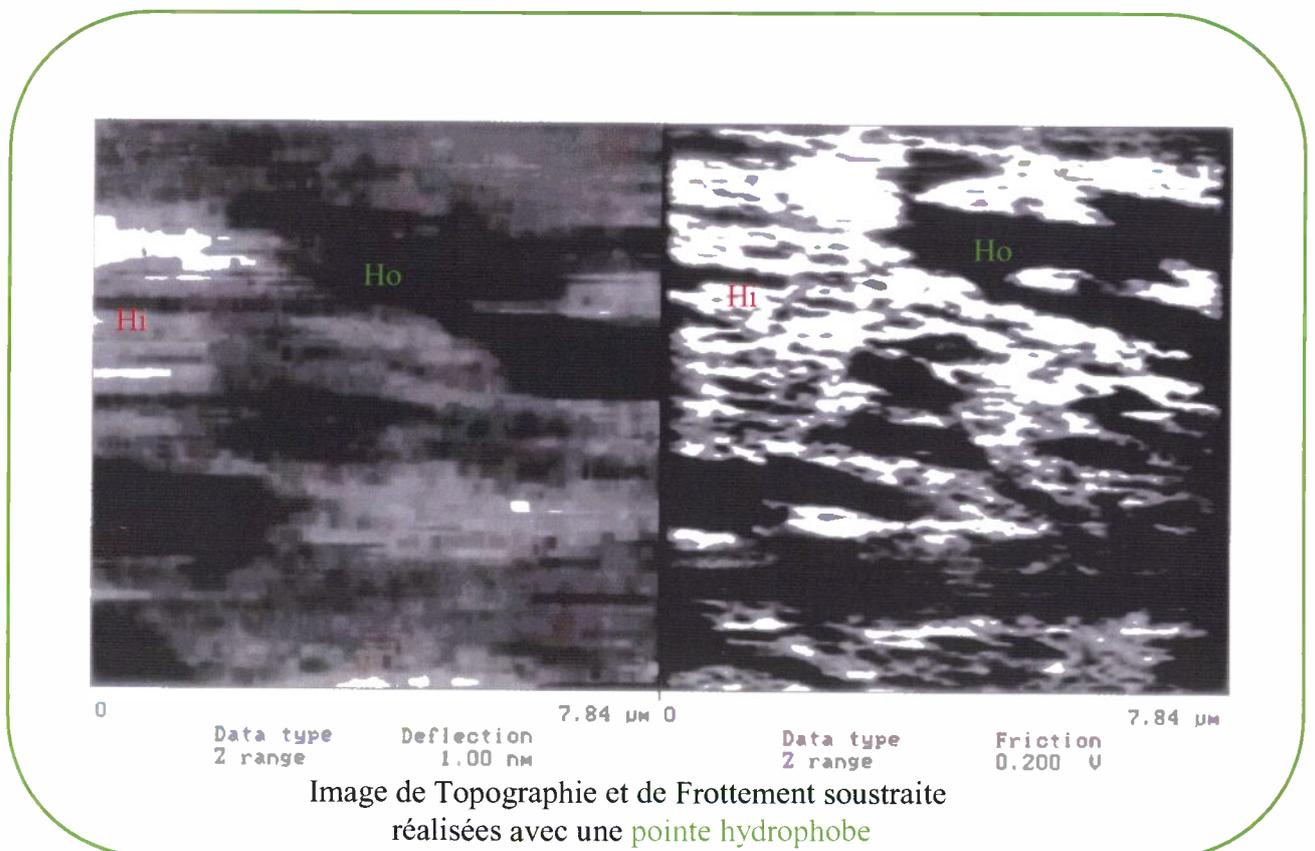


Figure 20 : Image de topographie et de Frottement (image soustraite) réalisées sur la bicouche de DPPE par **une pointe silanisée**. La force appliquée compense la force adhésive.

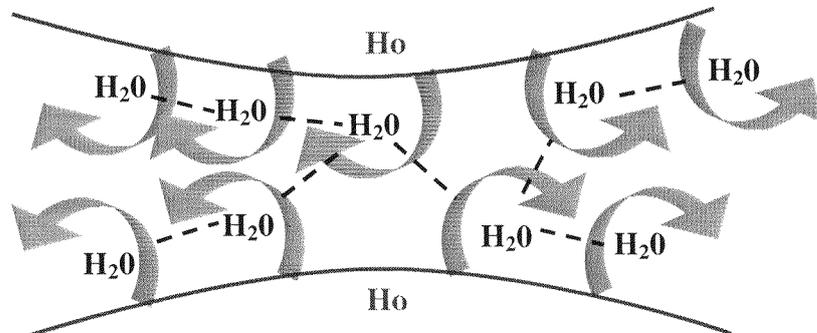
On s'aperçoit alors le classement entre les différentes interactions de contact en frottement n'est pas le même que le classement issu de la spectrométrie de forces adhésives. En effet l'interaction en frottement Ho/Ho est plus forte que l'interaction Hi/Hi elle-même plus forte que les interactions Hi/Ho=Ho/Hi. On peut établir le classement des résultats en termes de coefficient de frottement et de force adhésive :

| | |
|-----------------|-------------------------------|
| En adhésion : | $H_i/H_i < H_i/H_o < H_o/H_o$ |
| En frottement : | $H_i/H_o < H_i/H_i < H_o/H_o$ |

Proposition d'interprétation du mécanisme :

Pour essayer de comprendre quel mécanisme physico-chimique peut entraîner cette différence, on peut émettre les hypothèses suivantes.

Entraîner deux surfaces hydrophobes à frotter l'une contre l'autre suppose devoir déranger un système entropiquement favorable pour en recréer un autre. Pour faire évoluer ce contact, il faut rompre l'équilibre cohésif pour réintroduire dans le contact des molécules d'eau entourant le contact, molécules reliées entre elles par des liaisons hydrogènes. Dans cette configuration, l'énergie est dissipée tout autour des deux corps en contact sur le volume d'influence des interactions (Figure 21).



- - - · Liaison Hydrogène

Figure 21 : Illustration schématique de la dissipation d'énergie lors du frottement de deux surfaces hydrophobes en milieu aqueux.

Dans le cas d'un contact hydrophile, les deux surfaces sont en contact via un réseau de liaison hydrogène interconnecté avec le milieu ambiant. Pour faire frotter l'une contre l'autre, il faut schématiquement casser une liaison hydrogène pour en recréer une autre (Figure 22).

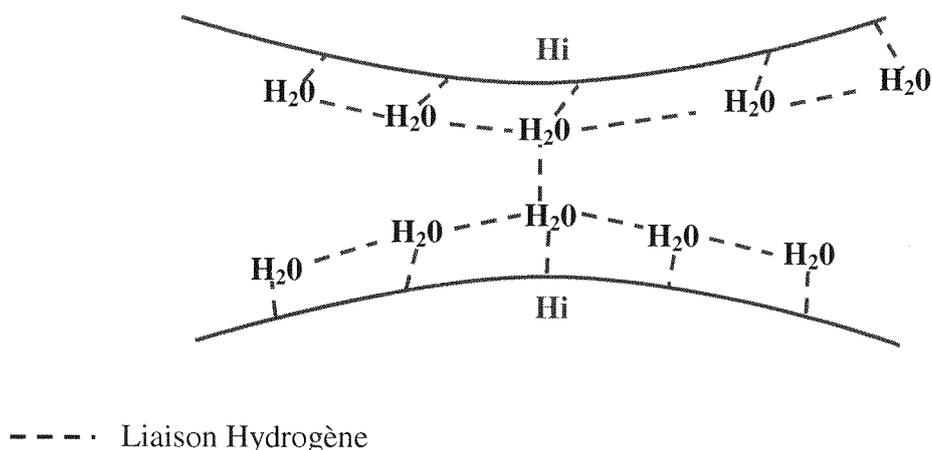


Figure 22 : Illustration schématique de la dissipation d'énergie lors du frottement de deux surfaces hydrophiles en milieu aqueux.

Le cas H_i/H_o est le cas le plus favorable car c'est celui qui dérange le moins le système à l'équilibre. Le système hydrophobe ne cherchant pas déranger l'ordre établi entre les liaisons hydrogènes du réseau d'eau et la surface hydrophile (Figure 23).

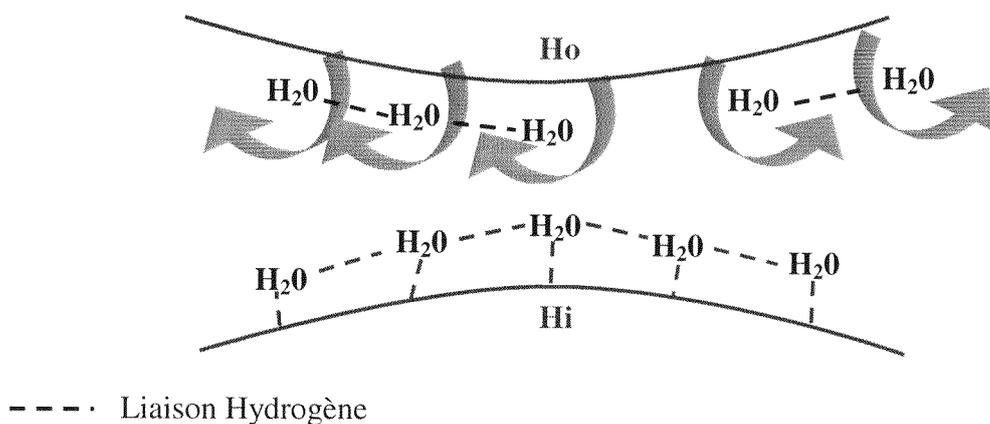


Figure 23 : Illustration schématique de la dissipation d'énergie lors du frottement d'une surface hydrophile et hydrophobe en milieu aqueux.

On voit par cet exemple que la relation d'ordre entre les forces adhésives et les forces de frottements dans l'eau ne sont pas les mêmes. Les phénomènes physicochimiques (Attraction hydrophobe et répulsion hydrophile) qui interviennent, modifient le comportement des deux composantes du système Hydrophobe / Hydrophile étudié. Il est intéressant de souligner que les interactions de ce système obtenues en milieu aqueux sont différentes des interactions obtenues classiquement à l'air [105].

II.2.2. Propriétés mécaniques des surfaces

II.2.2.a. Frottement et cisaillement : Cycle de frottement

Le signal de frottement n'apporte pas simplement une information sur le coefficient de frottement d'une interface. Dans le mécanisme de mise en frottement d'une pointe sur une surface, en traçant le graphe expérimental [Force de Frottement-Déplacement] (Figure 24), on peut isoler deux régimes limites de frottement [24] : la sollicitation en cisaillement uniquement lié aux propriétés mécaniques du matériau et le frottement glissant, uniquement lié au coefficient de frottement. Ainsi la mesure du frottement peut être corrélée à la mesure du cisaillement. Dans les expériences réalisées à charge statique constante proche de la charge nulle, en modulant le déplacement latéral (Modulation de Force Latérale, Annexe 3, [24,86,132,140, 144]), on accède à deux mesures complémentaires : la mesure issue de la modulation et la mesure issue de la composante statique. L'amplitude de la modulation dicte la réponse de la mesure issue de la sollicitation en modulation. Si cette amplitude est grande (>1 nm), le système sera alors en frottement. Si elle est petite (<1 nm), le système est localement en cisaillement.

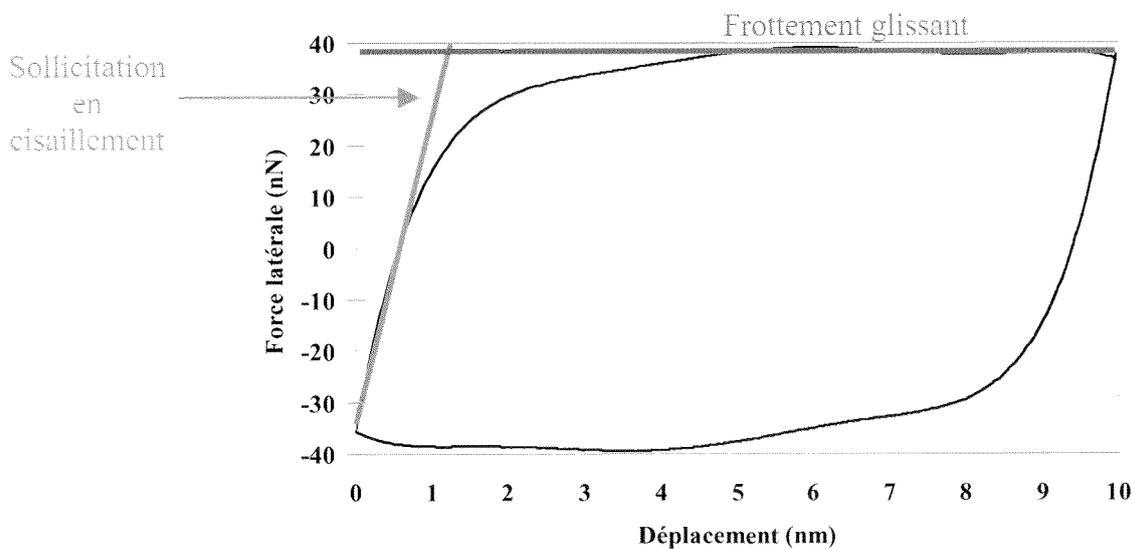


Figure 24 : Evolution de la Force Latérale subie par un levier de microscope à force atomique en fonction du déplacement latéral imposé. On distingue deux régime, un régime de sollicitation en cisaillement, un régime de glissement.

La théorie de Midlin [34] permet de décrire ce type de comportement dans le cas où le contact reste élastique. Dans la partie de sollicitation en cisaillement, la force de frottement est liée au module de cisaillement. Dans la partie de mise en frottement, la force latérale est égale à la force de frottement, proportionnelle au produit du coefficient de frottement par la force normale appliquée (loi de Coulomb).

II.2.2.b. Modulation de déplacement latéral

Nous avons déjà vu que si l'on image maintenant une surface en modulant latéralement le contact lors du balayage, l'image obtenue de modulation peut soit traduire l'élasticité en cisaillement de la surface (pour des modulations de petites amplitudes $< 1\text{nm}$), soit le frottement glissant (pour des modulations de forte amplitude $> 1\text{nm}$) [24]. Dans ce dernier cas, l'image de frottement issue de la modulation peut être comparable à l'image de frottement statique. Les Figure 25 et Figure 26 sont des illustrations de cette méthodologie. L'échantillon étudié est composé de fibres de carbone dans une matrice époxy. Les deux matériaux en présence ont non seulement un frottement différent mais aussi un module d'Young (donc de cisaillement) différent. De plus la relation d'ordre est inverse entre le frottement et l'élasticité.

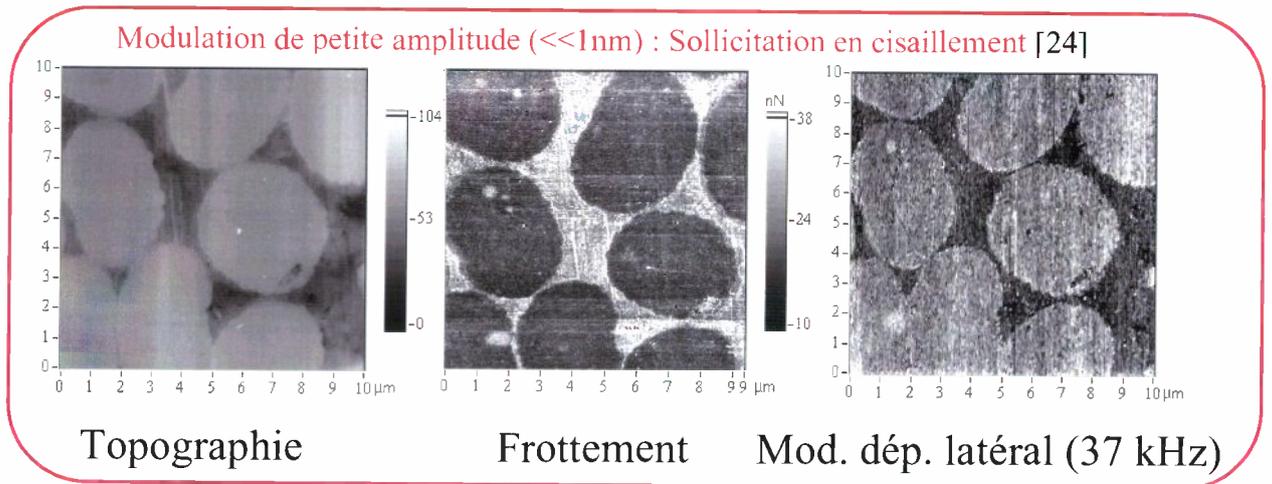


Figure 25 : Images AFM d'une matrice epoxy renforcée de fibre de carbone obtenue par modulation latérale (37 kHz) du contact à petite amplitude ($< 1\text{nm}$). Image de Topographie (gauche), de Frottement (centre), de modulation (droite). Le contact modulé est sollicité en cisaillement. L'image de modulation de déplacement latérale offre un contraste cohérent avec la différence de propriétés mécaniques en cisaillement des différents matériaux [24].

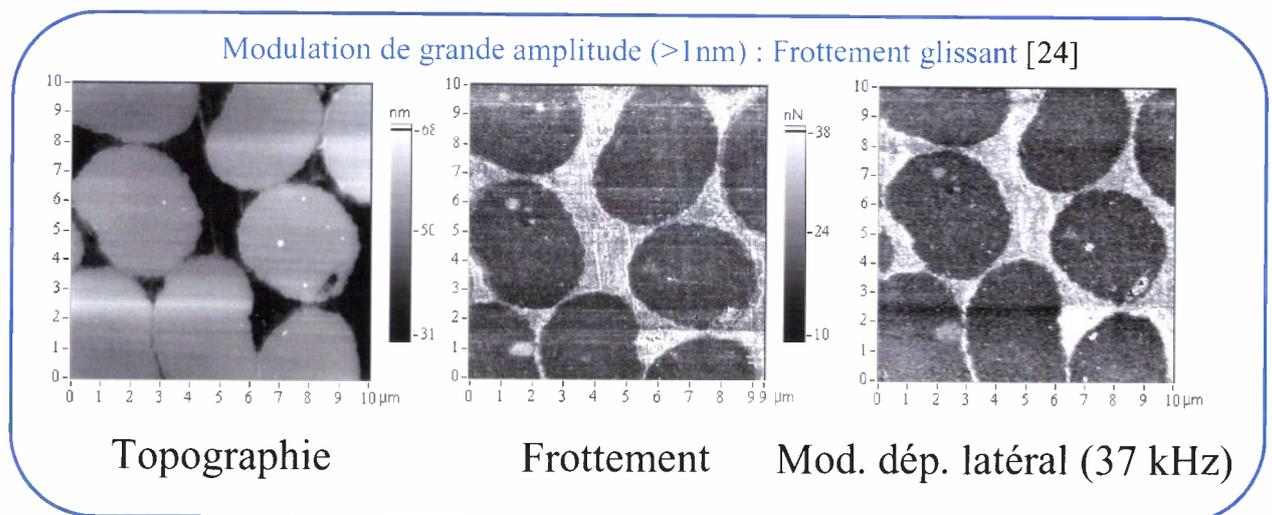


Figure 26 : Images AFM d'une matrice epoxy renforcée de fibres de carbone obtenue par modulation latérale (37 kHz) du contact à grande amplitude ($> 1\text{nm}$). Image de Topographie (gauche), de Frottement (centre), de modulation (droite). Le contact modulé est sollicité en frottement : on observe le même contraste sur l'image de frottement et de modulation [24].

Pour les modulations de grandes amplitudes (Figure 26), les images de modulation et de frottement présentent effectivement les mêmes contrastes. Les images issues de la modulation à petite amplitude (Figure 25) présentent un contraste en amplitude cohérent avec la différence de module d'élasticité attendue (Les fibres sont plus raides que la matrice) [24].

Cette méthode permet de s'affranchir, en les maîtrisant, des problèmes de frottement qui sont très souvent les causes des contrastes observés dans les modes de modulations de force normale ou de déplacement normal en microscopie à force atomique [24,30,34,47,50,65,73,93,94,127,128,130,135]. On peut même obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants pour des systèmes hétérogènes à l'échelle de la dizaine de microns.

La mesure des propriétés mécaniques au cours d'un balayage, à force d'appui constante proche de zéro, en vue d'obtenir une image mécanique de la surface est une étude difficile à mener. En effet, il est souvent difficile de décorrélérer complètement l'image obtenue de toutes les forces en présence dans le contact [24]. Le balayage crée, de fait, un couplage mécanique entre force normale, surface et force tangentielle. Par la maîtrise de ce problème, la modulation de force latérale est un moyen de caractérisation intéressant puisqu'il permet une imagerie mécanique quasi-quantitative des surfaces avec une résolution micrométrique [86,132,140,144].

Il existe cependant un autre mode d'imagerie permettant théoriquement d'obtenir des images mécaniques. C'est le mode Contact Intermittent (ou Tapping Mode, voir Annexe 3). Ce mode, de par sa définition, réduit les temps de résidence de la pointe à la surface au cours du balayage. Ainsi, au cours du balayage, les forces de frottement qui sont généralement le facteur perturbant pour la mesure des propriétés mécaniques dans une sollicitation normale du contact, disparaissent. Ce mode pourrait donc sembler comme très pertinent pour imager les propriétés mécaniques des surfaces. Cependant l'aspect fortement non-linéaire du système expérimentale rend nettement plus complexe l'interprétation des contrastes observés, comme nous nous y intéresserons plus tard (§II.3).

II.2.3. Mesures de la compressibilité de surface

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à la mesure de la raideur d'un contact dans le cadre d'une interaction pointe-surface.

II.2.3.a. Rayon mécanique équivalent

Mesurer les propriétés mécaniques de surface, c'est mesurer une force et un déplacement ou encore la variation d'une force sur la variation d'un déplacement dans les systèmes de modulation de signal (soit de force, soit de déplacement).

La raideur de contact S est la traduction exacte de cette mesure expérimentale $\partial F/\partial z$ comme nous l'avons vu auparavant (§I.6.2.c). Considérons maintenant les éléments qui traduisent cette raideur de contact (Figure 27).

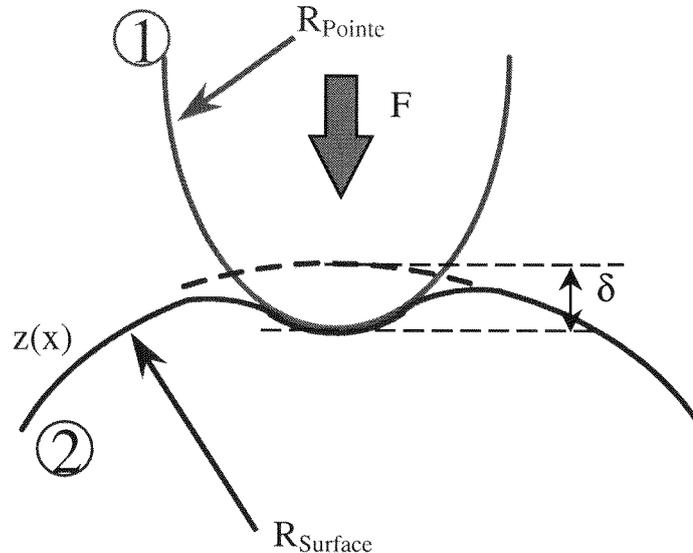


Figure 27 : Illustration schématique d'un contact élastique pointe surface. Introduction de la notion de rayon de courbure local de surface.

Si l'on suppose le contact élastique, la théorie de Hertz nous permet d'écrire $S = 2Ea$ avec a le rayon de contact et E le module d'Young réduit du contact Pointe/Surface : $1/E = 1/E_{POINTE} + 1/E_{SURFACE}$ (§I.6.2.a) [8,35]. L'expression du rayon de contact dépend de la géométrie du contact que l'on considère. Dans le cas d'un contact Sphère-Plan, il s'exprime comme $a = \sqrt{R\delta}$ avec R le rayon mécanique composé du contact et δ la profondeur d'indentation dans le matériau (Figure 27). Le rayon composé de courbure du contact tient compte des rayons de courbure locaux de la pointe R_{POINTE} et de la surface $R_{SURFACE}$: $1/R = 1/R_{POINTE} + 1/R_{SURFACE}$. La raideur de contact s'écrit donc $S = 2E\sqrt{R\delta}$.

Un calcul d'ordre de grandeur permet d'aboutir à une conclusion intéressante : pour un module d'Young composé de 1 GPa et une rayon composé de l'ordre de la centaine de nanomètre, une profondeur de l'ordre du nanomètre, on s'attend à trouver une raideur autour de 20 N/m. De plus augmenter le module par 2 ou le rayon par 4, ceteris paribus, donne accès à la même raideur.

On voit donc que l'estimation du rayon composé du contact est un paramètre clé e la mesure de la raideur mécanique à l'échelle du nanomètre.

II.2.3.b. Rayon de courbure d'une surface

On peut accéder à une mesure du rayon de courbure de la surface en considérant que la surface comme une nappe analytique. On calcule alors en chaque point le rayon de courbure équivalent local de la surface R_E . Ce rayon équivalent correspond en fait à la racine carrée des rayons de courbure principaux (R_1 et R_2) de la surface. Ainsi si $Z(x,y)$ est l'équation analytique de la surface, il vient $R_E = \sqrt{R_1 R_2} = \sqrt{\frac{(\partial^2 Z / \partial x^2)(\partial^2 Z / \partial y^2) - (\partial^2 Z / \partial x \partial y)^2}{(1 + (\partial Z / \partial x)^2 + (\partial Z / \partial y)^2)^2}}$.

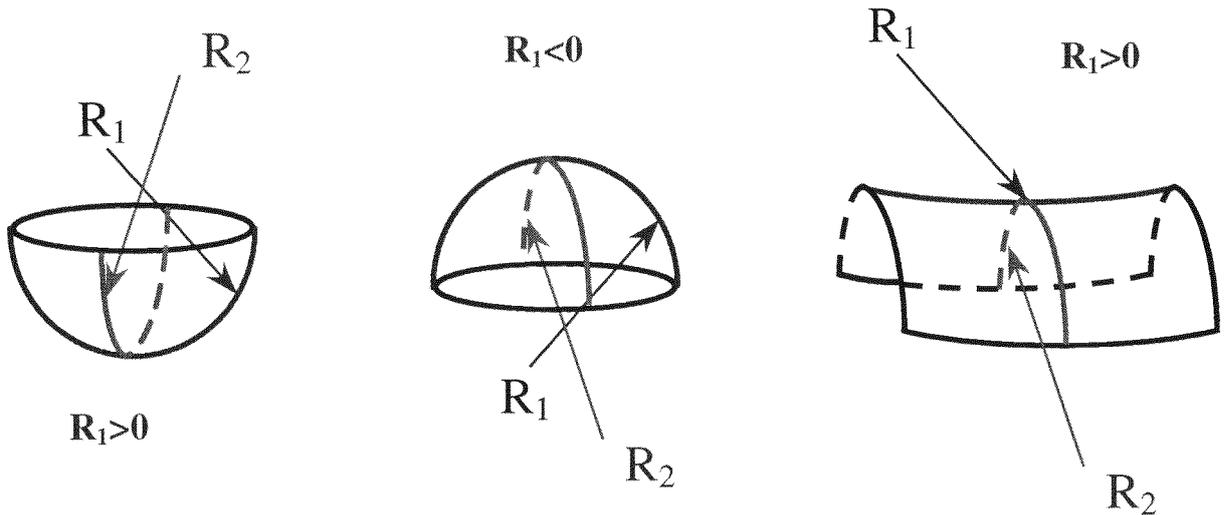


Figure 28 : Différentes configurations géométriques locales de surface en fonction des signes des rayons de courbures locaux.

Selon le cas de figure et le signe du discriminant associé à la quadrique qui interpole le mieux la surface au point donné, on peut se retrouver dans différents cas de figures (Figure 28). Localement la surface donc être approchée par une sphère ($R_1=R_2=R_E$), un ellipsoïde ou un hyperboloïde (selle de cheval).

II.2.3.c. Application au cas d'un balayage mécanique

Fréquence spatiale de courbure

Considérons maintenant l'action mécanique qui correspond au balayage de la pointe sur la surface, on constate le fait suivant (Figure 29) : Si il existe des pentes de surface plus petites que la pente de la pointe qui sert à imager, les lieux de la surface où cette propriété est vraie ne seront pas imagés par la pointe. La pointe laissera sa forme propre à ces endroits.

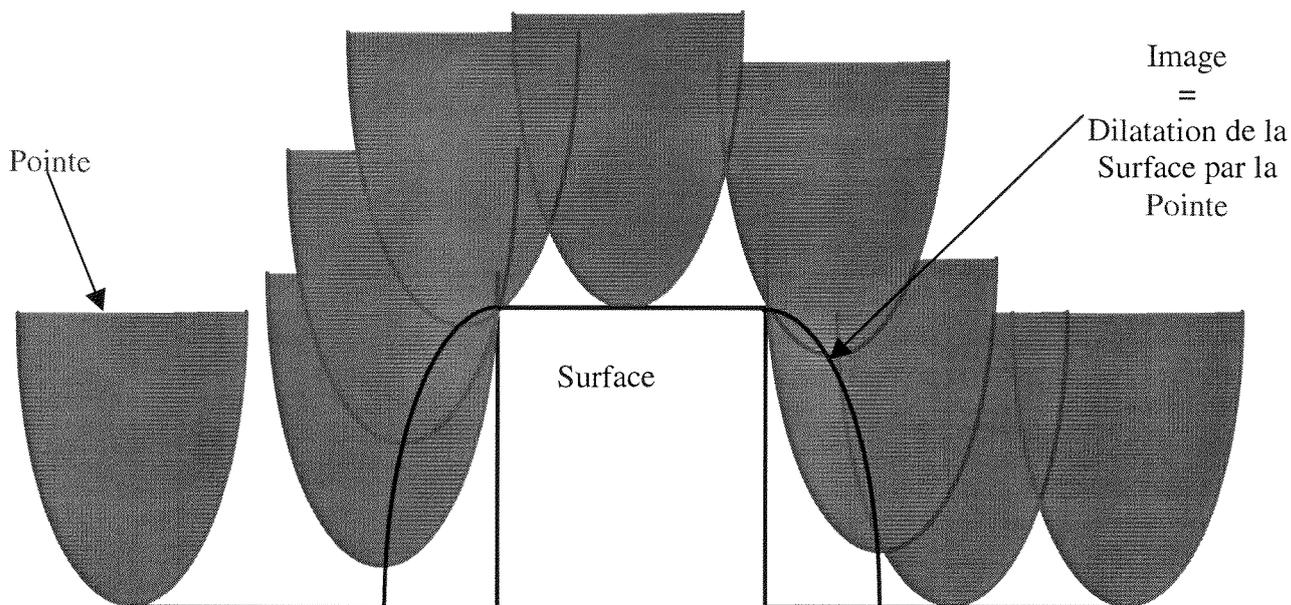


Figure 29 : Illustration de la dilatation (en bleu) d'une surface (en noir) par une pointe (en rouge).

On constate que l'action mécanique de balayage d'une surface engendre une fréquence de coupure dans l'espace des pentes de surfaces qui correspond aux pentes les plus petites de la pointe. De plus, les pointes réelles sont généralement terminées par un défaut de pointe, assimilé typiquement un ellipsoïde ou une sphère. Ainsi la fréquence de coupure associée à ce défaut de pointe, dans l'espace des rayons de courbures, est donc typiquement soit le rayon équivalent de l'ellipsoïde soit le rayon de la sphère.

Or la connaissance du rayon de courbure de la pointe est souvent une des données critiques pour rendre les mesures obtenues quantitatives et non plus qualitatives. Dans le cas des forces adhésives par exemple, on a $F_{ADH} = 4\pi R\gamma_{LV}$; dans le cas des forces attractives de type Van der Waals, $F_{ATT} = HR/6D^2$. En connaissant l'espace des rayons des courbure locaux, on pourrait par conséquent estimer a posteriori le rayon de pointe. De même, la connaissance de ce rayon de courbure local permettrait aussi d'estimer le rayon composé de contact (§II.2.3.a).

Influence de la qualité des images :

Pour pouvoir calculer un rayon de courbure équivalent à partir d'une image en niveaux de gris, il faut s'assurer avant tout que le calcul de la dérivée seconde est vraiment significatif. On rappelle que l'on peut définir le rayon de courbure local comme :

$$R_E = \sqrt{R_1 R_2} = \sqrt{\frac{(\partial^2 Z / \partial x^2)(\partial^2 Z / \partial y^2) - (\partial^2 Z / \partial x \partial y)^2}{(1 + (\partial Z / \partial x)^2 + (\partial Z / \partial y)^2)^2}}$$

En effet, une image AFM classique peut ne contenir que une ou deux centaines de niveaux de gris en échelle de hauteur. Ainsi calculer une dérivée seconde sur cette échelle peut mener à une image résultat ne contenant plus que quelques dizaines de niveaux de gris, ce qui est nettement insuffisant pour pouvoir quantifier les valeurs. Les images très bien résolues peuvent, quant à elles, contenir jusqu'à quelques dizaines de milliers de niveaux de gris, ce sont des images où l'image en dérivée seconde est réellement significative.

Cas idéal

Nous allons montrer ici, comment en se plaçant dans l'espace des rayons de courbure locaux de la surface, on peut isoler le rayon de la pointe qui a servi à l'imager.

Pour montrer la sensibilité de la méthode, considérons une surface virtuelle composée de cônes, de cubes, d'hémisphères de caractéristiques géométriques variées, codées sur 4200 niveaux de gris (Figure 30). Elles sont réparties aléatoirement sur la surface de 256 pixels par 256 pixels comme nous le montre l'histogramme des rayons de courbures réels de la surface virtuelle.

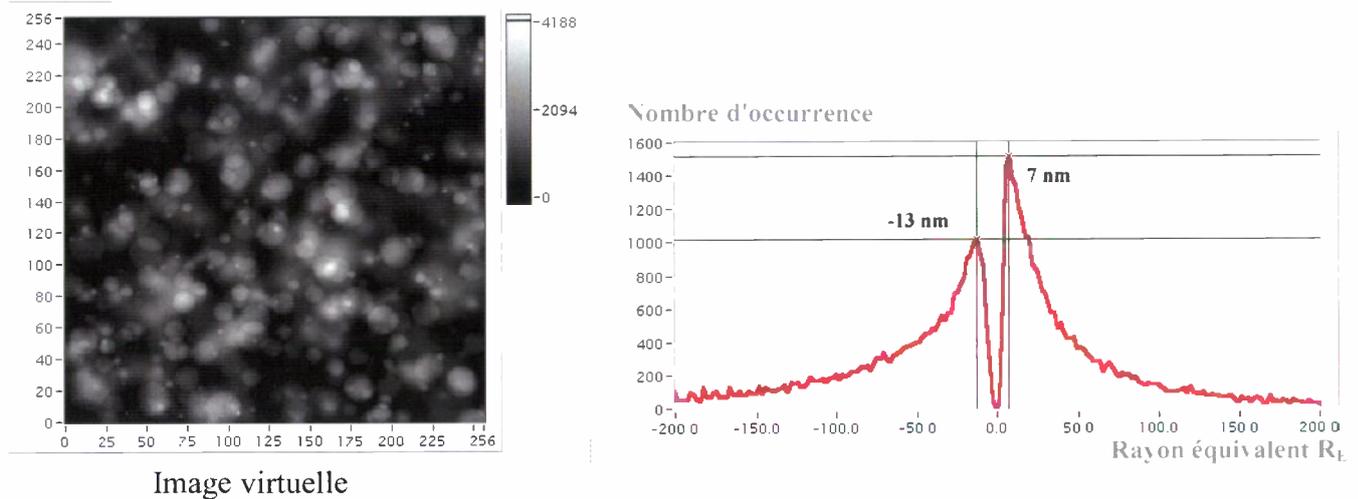


Figure 30 : Représentation 3D d'une surface virtuelle (gauche) composée de cône, cube, sphère. Histogramme (droite) des rayons de courbure locaux de la surface virtuelle.

Prenons une pointe virtuelle, sphère parfaite de rayon 25 pixels et dilaton la surface virtuelle par cette pointe, comme une pointe réelle balayerait cette même surface (Figure 31).

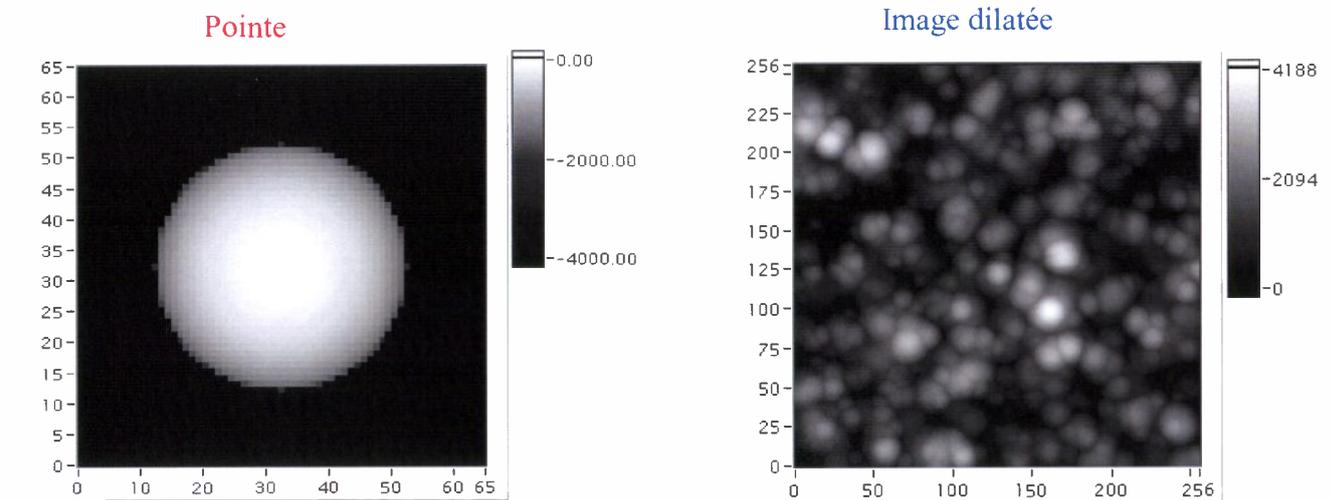


Figure 31 : Illustration de la dilatation par la pointe (en haut à gauche) de la surface virtuelle. Image dilatée (en haut à droite).

On voit que la surface virtuelle et son image ne présentent plus le même aspect. Ont disparus les motifs de topographie aux pentes locales plus grandes que les pentes locales de la pointe qui a servi à les imager.

On peut calculer l'image en rayon de courbure associée à cette image dilatée (Figure 32). On obtient un changement radical sur l'histogramme où l'on voit que tous les rayons positifs inférieurs au rayon de pointes ont disparus pour être comptés maintenant comme égaux au rayon de la pointe.

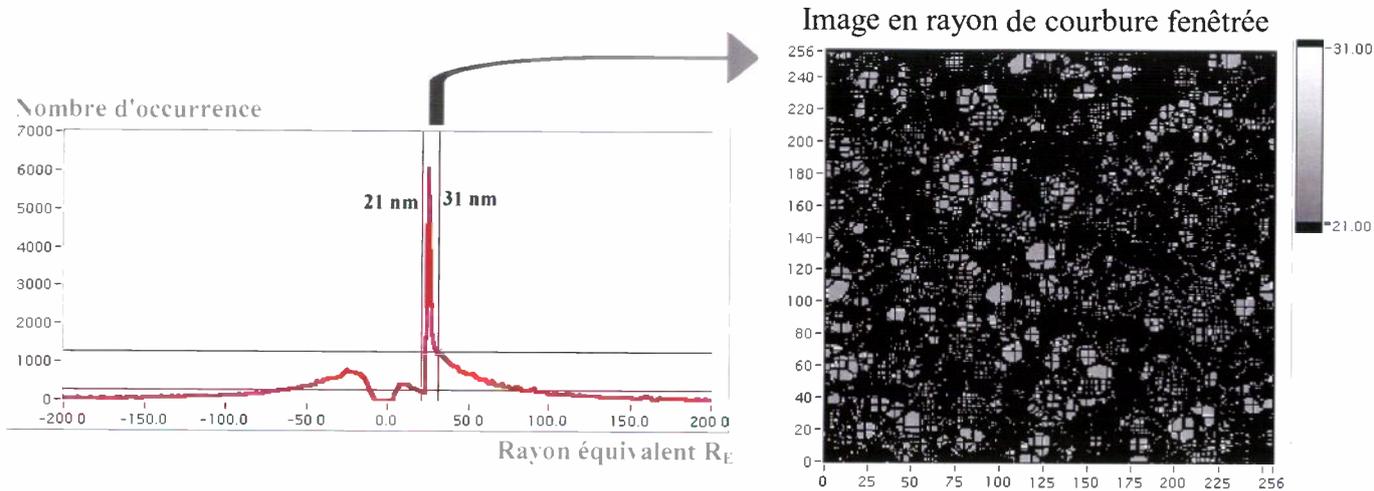


Figure 32 : Histogramme en rayon de courbure locaux de la surface dilatée (à gauche). On observe un pic correspondant à la signature de la pointe ayant servi à imager. Image en rayon de courbure fenêtrée entre 21 pixels et 31 pixels.

C'est là, la signature sur l'image de la pointe qui a servi à dilater la surface virtuelle. Si l'on filtre maintenant sur l'histogramme les rayons compris entre 21 et 31 pixels, on voit apparaître sur l'image en rayon de courbure tous les endroits où la pointe a laissé sa forme (Figure 32). On peut extraire de ces mêmes endroits sur l'image le profil de la pointe puisque c'est à ces endroits, qu'elle a laissé sa forme. Dans ce cas, on utilise les méthodes classiques d'intersections en topologie [97,98,108] aux points où la pointe a laissé sa marque. On aboutit ainsi à une pointe reconstruite qui correspond exactement à la pointe sphérique qui avait servi à dilater la surface virtuelle (Figure 33).

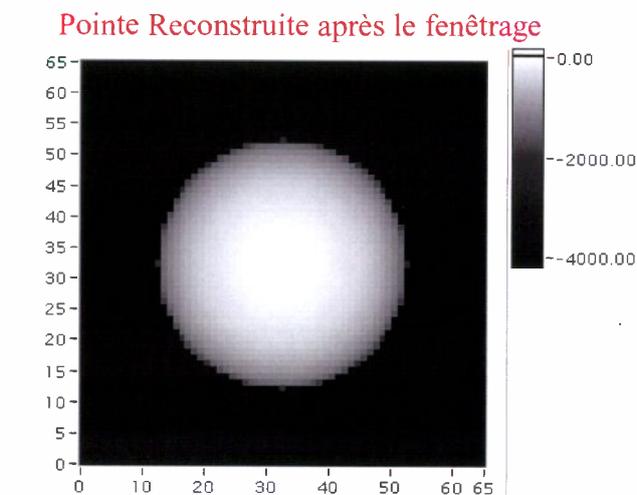


Figure 33 : Pointe reconstruite à partir des points de la surface où la pointe a laissé sa marque. Ses points sont les points obtenus par fenêtrage dans l'espace des rayons de courbure.

On peut aussi éroder l'image par la pointe reconstruite pour voir dans quelle mesure on recouvre la surface virtuelle de base. En effet du point de vue mathématique ensembliste, l'opération d'érosion et l'opération complémentaire de l'opération de dilatation [97,98,108, 111,112,133,134]. Elle consiste à prendre le point minimal (au sens ensembliste) de l'intersection entre la surface dilatée et la pointe reconstruite partout où la pointe a laissé "sa marque" (Figure 34).

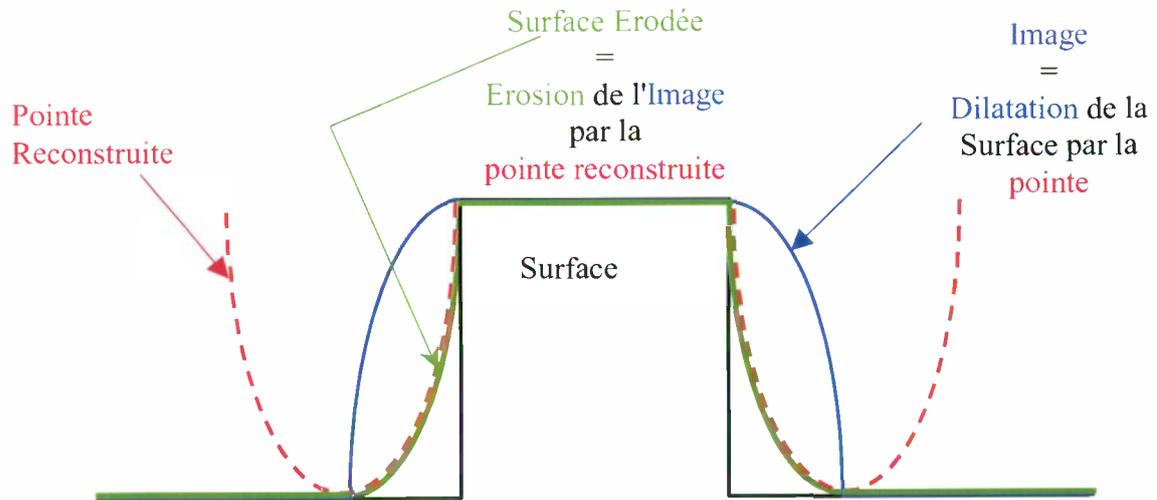


Figure 34 : Illustration de la reconstruction par érosion (en vert) d'une surface (en noir) dilatée (en bleu) par la pointe (en rouge). Certaines zones restent impossibles à recouvrir après érosion.

On voit donc qu'on ne retrouvera jamais la surface réelle. On peut tout de même recouvrir une surface qui approche mieux la surface réelle. De plus, les arêtes des bords découpés de la surface, qui disparaissaient avec la dilatation de la pointe se révèlent par cette érosion. Ces arêtes sont d'ailleurs des détails intéressants au point de vue morphologie de surface.

On peut effectuer la même opération en trois dimensions sur notre image dilatée (Figure 35).

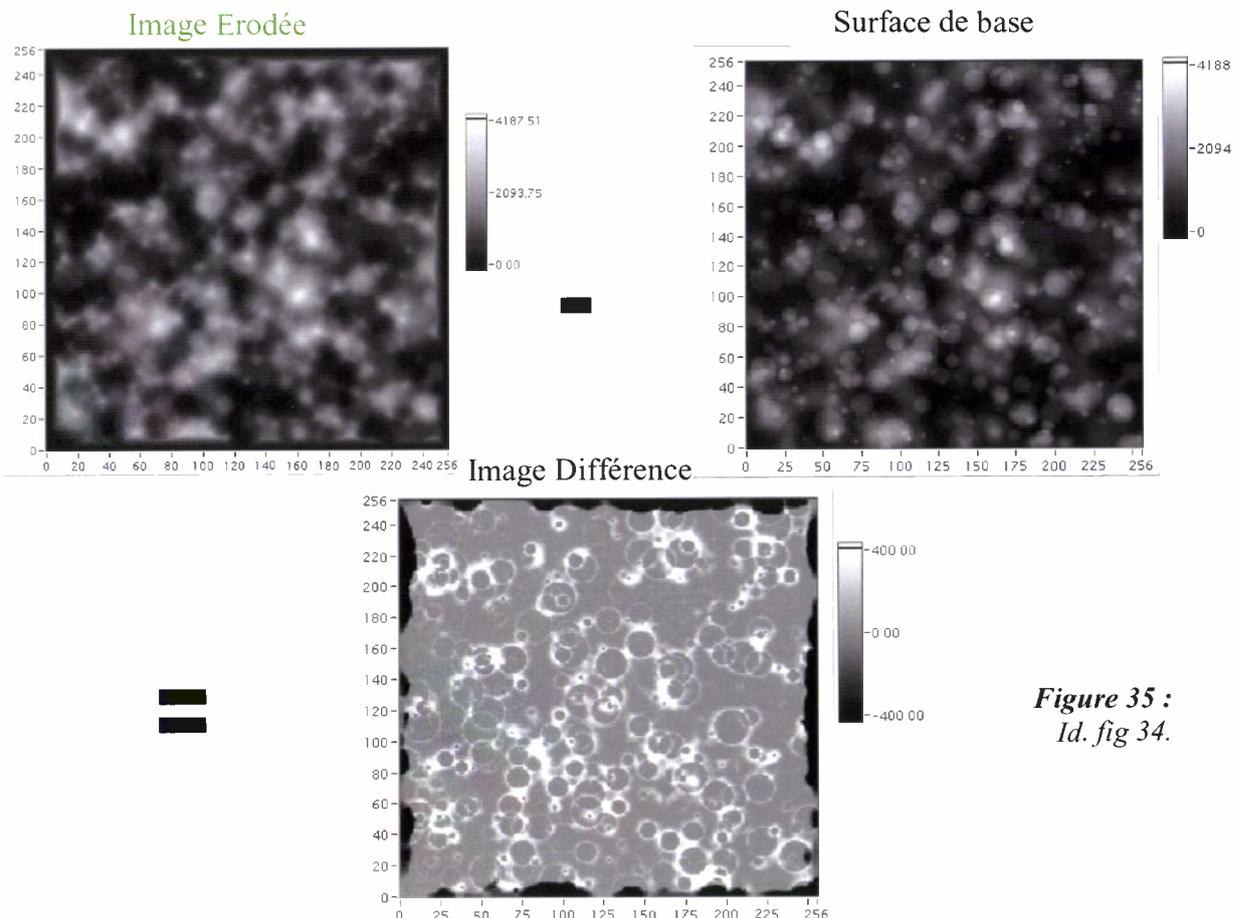


Figure 35 :
Id. fig 34.

L'image différence (Figure 35) illustre à nouveau le fait que l'on ne recouvre pas la surface de base, même si la corrélation optique entre les deux surfaces érodée et virtuelle est bonne.

Cas expérimental

Si on applique cette méthode à une image AFM réalisée avec une certaine dispersion dans les rugosités de surface, on observe que dans la cas réel, la signature du rayon de pointe est certes visible mais moins évidente que dans le cas théorique. La Figure 36 illustre le cas d'un échantillon de PMMA.

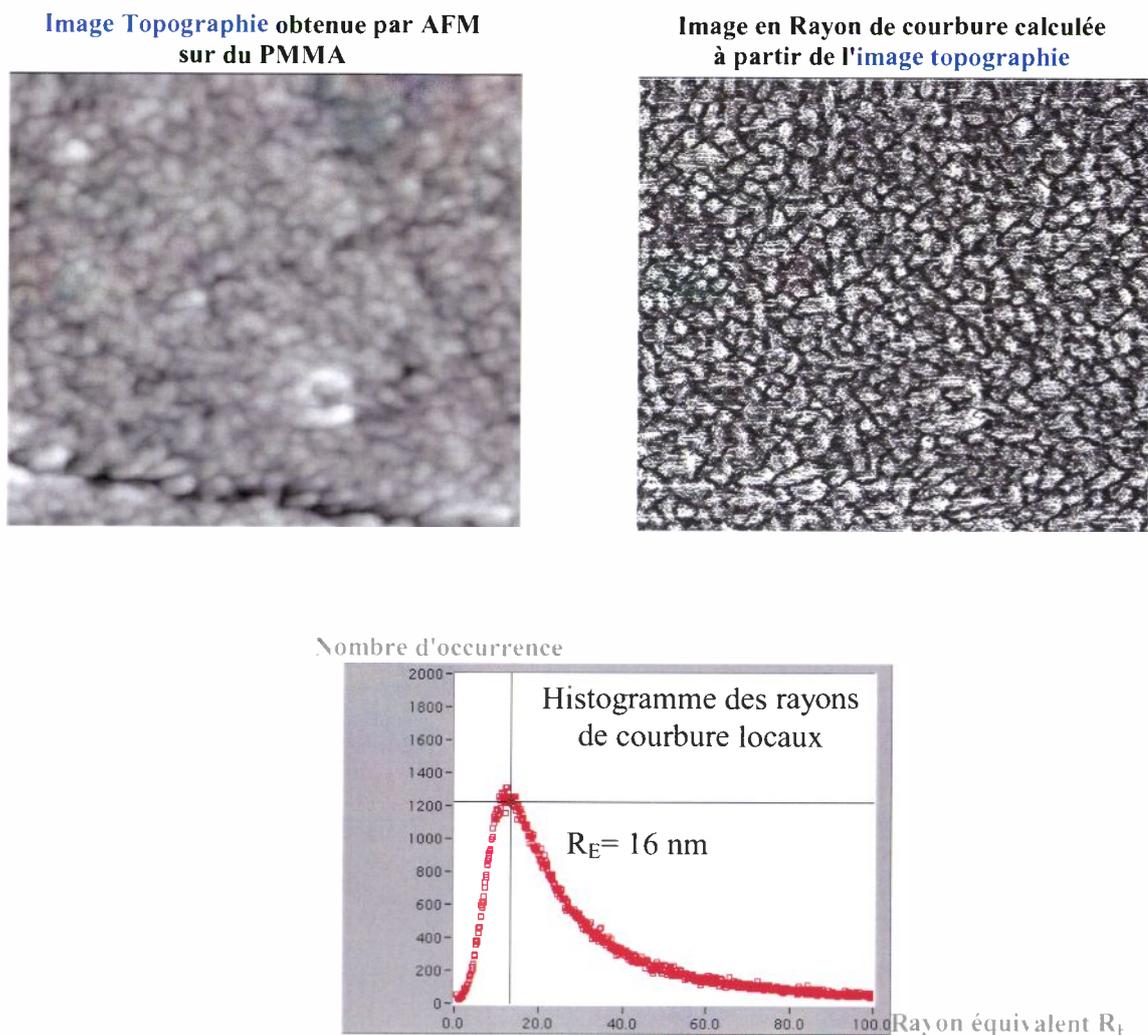


Figure 36 : Image AFM Topographie (en haut à gauche), image calculée en rayon de courbure (en haut à droite) et histogramme des rayons de courbure locaux (en bas au centre) réalisées sur du PMMA. On voit apparaître dans l'histogramme un rayon de coupure correspondant au rayon de la pointe qui a servi à imager la surface.

La fréquence de coupure spatiale ressort nettement et on peut en déduire un rayon de pointe équivalent ($R_E = 16 \text{ nm}$). Cette valeur correspond assez bien aux valeurs nominales annoncées

par les constructeurs (entre 5 et 20 nm) et à celles vérifiées par microscopie électronique à balayage [24].

Sur les lignes de production où sont montés certains AFM (dans le secteur microélectronique principalement), un suivi industriel de l'émoussage des pointes pourrait être envisagé avec cette méthode en calculant tous les 10 images par exemple, le rayon moyen de la pointe. On pourrait ainsi décider de moment où la pointe dilate trop la surface et n'est donc plus représentative de la surface étudiée.

Nota Bene :

Il faut noter cependant que dans la majorité des images obtenues par AFM, la dilatation des motifs de topographie n'est jamais vraiment accentuée. Ceci pour deux raisons majeures :

*Il se peut en effet que la taille de l'image fasse en sorte qu'un pixel de l'image contient à lui tout seul toute l'information de dilatation latérale. Par exemple sur une image 256x256 pixels de 10 µm, un pixel vaut 39 nm, soit donc la totalité du diamètre de la pointe. C'est un calcul à mener avant de mener ce type de traitement sur une image.

*La seconde raison vient du fait que la surface ne possède tout simplement pas de pentes locales plus grandes que les pentes locales de la pointe. Dans cette optique, la pointe dilatera l'image sans laisser sa "marque" propre mais en moyennant harmoniquement les rayons locaux (Figure 37).

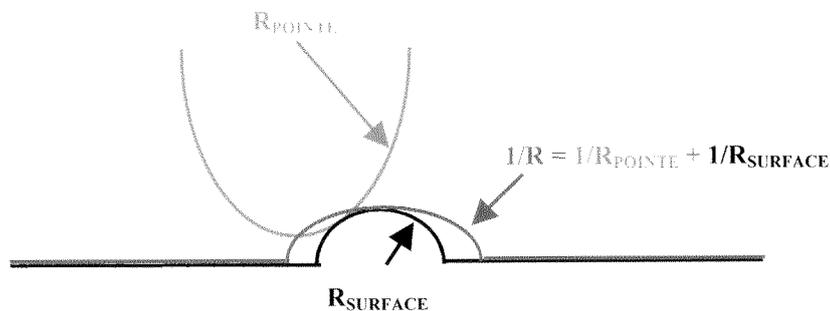


Figure 37 : Illustration de la surestimation du rayon de pointe dans le cas où la surface ne possède pas de pentes locales plus grandes que les pentes locales de la pointe.

II.2.3.d. Autres champs d'applications : Porosité de surface

La méthode des rayons de courbures peut aussi être employée pour évaluer la porosité de surface.

En effet cette méthode donne accès localement à la forme de surface dans ses deux directions principales (§II.2.3.a). Ainsi sait-on si, localement, on est dans une configuration type "selle de cheval" (R_1 et R_2 de signes opposés), type "colline" ou "creux" (où R_1 et R_2 ont tous les deux le même signe positif ou négatif selon la convention de signe). La porosité correspond au creux sur la surface. Pour pousser plus loin l'analyse, une fois sélectionnés les endroits de la surface correspondant aux pores de surface, on peut par une analyse d'image évaluer le diamètre de ces pores et leur densité en surface (Figure 38). Il faut cependant noter que cette méthode ne permet pas de discerner une porosité ouverte d'une porosité fermée.

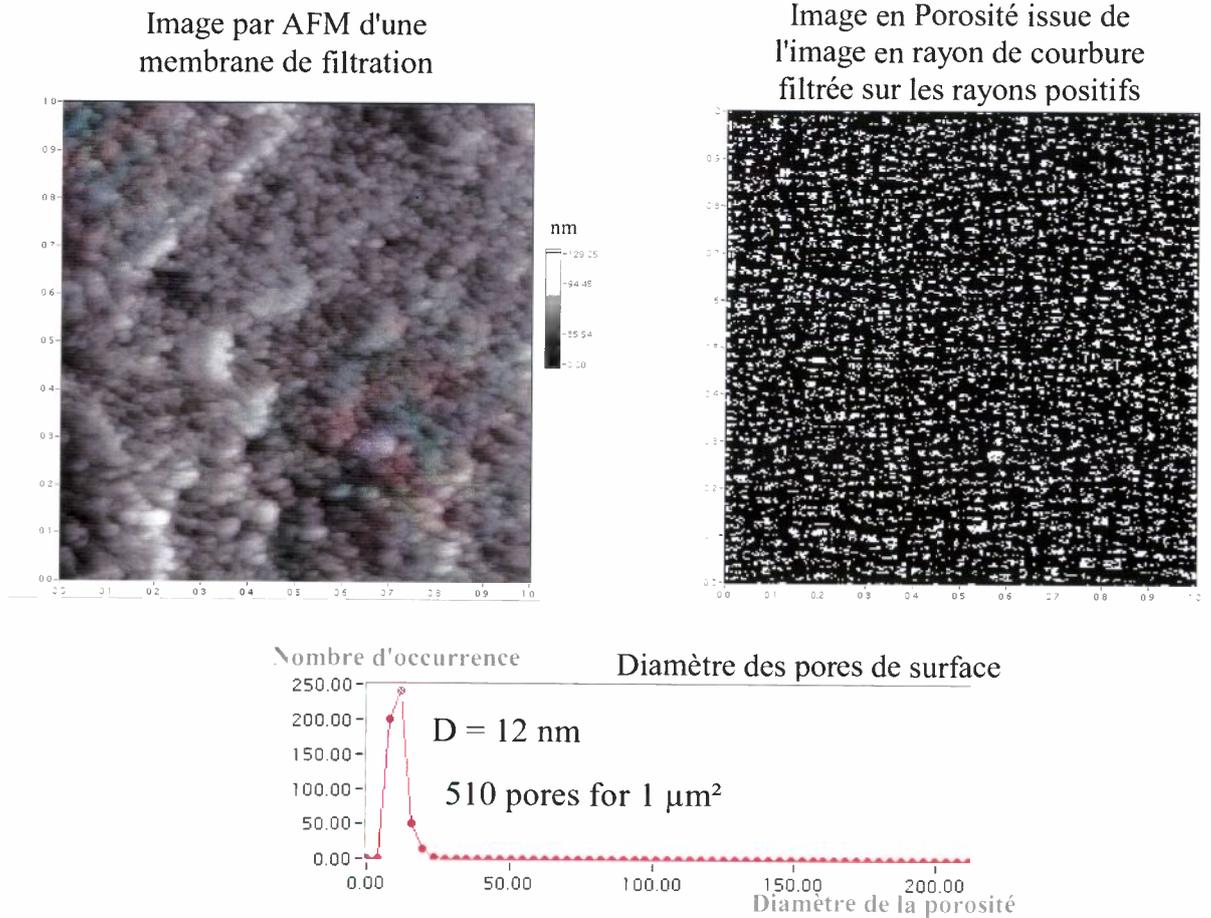


Figure 38 : Images AFM réalisée sur une membrane de filtration HOSPAL Ind. Image Topographie (en haut à gauche), image calculée en rayon de courbure filtrée sur les rayons positifs (en haut à droite) et histogramme du diamètres des pores en surface obtenu par traitement de l'image en rayon de courbure (en bas au centre). On voit apparaître dans l'histogramme un diamètre critique correspondant au diamètre des pores en surface.

Ainsi sur une membrane poreuse de filtration utilisée dans la filtration du dialysat des insuffisants rénaux, on peut obtenir des résultats en densité et en diamètre de pores en surface (Figure 38) proches de ceux calculer macroscopiquement par des considérations hydrodynamiques (Données Hospel Industrie, Groupe GAMBRO).

Chapitre 3

Investigations des domaines Elastiques et Viscoélastiques

Résumé :

Le troisième chapitre traite des propriétés mécaniques élastiques et viscoélastiques mesurées dans les premières dizaines de nanomètres d'une surface. Nous précisons les apports relatifs des techniques de microscopie à force atomique et de pico-indentation. Nous montrerons en particulier l'existence d'une longueur caractéristique d'hétérogénéité, sur des matériaux polymères, homogènes en composition. De fait, les mesures de pico-indentation permettent de mettre en évidence une augmentation des propriétés dissipatives vers la surface.

Une analyse du mode contact intermittent en AFM, mode encore mal compris aujourd'hui, sera proposée. L'utilisation de la mécanique non linéaire pour comprendre ce problème, permet, en effet, de modéliser les interactions au contact entre la pointe de l'AFM et la surface du matériau qu'elle rencontre. Pour des conditions expérimentales données, nous montrerons l'unicité des valeurs des propriétés mécaniques viscoélastiques mesurées à l'échelle de quelques nanomètres d'enfoncement. Tout comme dans le cas des mesures de pico-indentation, une importante dissipation dans le contact vers l'extrême surface est mise en évidence dans cette étude.

Sommaire :

| | |
|--|------------|
| III.1. MESURES DES PROPRIÉTÉS ELASTIQUES..... | 81 |
| III.1.1. Problèmes de mesures..... | 81 |
| III.1.1.a. Influence des conditions environnementales | 81 |
| III.1.1.b. Problèmes technologiques..... | 82 |
| Non-linéarité des piézo-électriques..... | 82 |
| Géométrie de sonde locale..... | 84 |
| Incertitude sur la raideur en flexion | 85 |
| III.1.2. Mesures mécaniques par AFM | 85 |
| III.1.2.a. Principe de mesure..... | 85 |
| III.1.2.b. Dépouillement des résultats expérimentaux sur du PS..... | 87 |
| III.1.3. Les mesures de Pico-Indentation | 88 |
| III.2. PROPRIÉTÉS DISSIPATIVES DES MATÉRIAUX :VISCOÉLASTICITÉ AUX FAIBLES | |
| PROFONDEURS..... | 91 |
| III.2.1. Homogénéité des matériaux | 91 |
| III.2.1.a. Dissipation au contact..... | 91 |
| III.2.1.b. Vitesse de déformation | 92 |
| III.2.2. Notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité | 93 |
| III.2.3. Interprétation de la longueur caractéristique d'hétérogénéité : | 94 |
| III.2.3.a. Vers une mécanique des milieux discrets? | 94 |
| III.2.3.b. Discussion sur l'augmentation de l'angle de perte vers la surface..... | 95 |
| III.2.4. Cas des matériaux hétérogènes en structure à l'échelle du micromètre | 96 |
| III.3. ETUDE D'UN CONTACT SOLlicitÉ DE FAÇON NON-LINÉAIRE : ANALYSE DU TAPPING | |
| MODE OU MODE CONTACT INTERMITTENT..... | 98 |
| III.3.1. Problématique | 98 |
| III.3.2. Analyse fréquentielle non-linéaire..... | 100 |
| III.3.2.a. Approche non linéaire [4,6,12]..... | 100 |
| Système mollissant et durcissant | 100 |
| Signatures expérimentales non-linéaires | 102 |
| III.3.2.b. Cas du mode contact Intermittent..... | 103 |
| III.3.2.c. Influence du rayon mécanique de contact | 105 |
| Cas d'un matériau homogène..... | 105 |
| Cas d'un échantillon hétérogène | 106 |
| III.3.2.d. Modélisation de la Raideur et de l'Amortissement du Contact..... | 107 |
| III.3.3. Modèle et expériences | 111 |
| III.3.3.a. Réponses non linéaires expérimentales | 111 |
| III.3.3.b. Modélisation..... | 112 |
| III.3.3.c. Implications induites par la modélisation | 114 |
| Limites de validité du modèle..... | 115 |
| Hypothèse d'hétérogénéité mécanique en surface..... | 116 |
| III.3.4. Réflexions sur le Tapping Mode | 116 |
| III.3.4.a. Hypothèses de travail..... | 116 |
| III.3.4.b. Application à l'imagerie | 116 |
| III.3.4.c. Inversion de contraste | 119 |
| III.3.4.d. Effet mollissant de l'adhésion..... | 121 |
| III.3.4.e. Discussion sur la pertinence des courbes d'atténuation d'amplitude | 122 |

III.1. MESURES DES PROPRIÉTÉS ELASTIQUES

III.1.1. Problèmes de mesures

Ce paragraphe a pour but d'identifier les problèmes expérimentaux majeurs influant directement sur la mesure des propriétés mécaniques des matériaux avec les techniques à sonde locale.

III.1.1.a. Influence des conditions environnementales

Considérer la réponse mécanique [Force-Déplacement] d'un matériau comme élastique revient à considérer la courbe de charge et la courbe de décharge confondues. Ce paramètre expérimental est rarement vérifié, du fait des différentes "dérives" des systèmes de mesures expérimentaux.

La dérive thermique concerne les capteurs de force et/ou de déplacement. En fonction de la variation de température au cours de l'expérience, la dérive thermique modifie la mesure des données. Certaines méthodologies expérimentales permettent cependant d'estimer ces dérives. Sur les matériaux non viscoélastiques, on peut intercaler, au cours d'une expérience contrôlée en force, un segment où la charge est maintenue pendant un temps T_M (Figure 1). On estime alors la dérive en déplacement du système par la variation sur le temps T_M de l'enfoncement qui a priori n'a pas lieu d'être. Les valeurs de déplacement sont ensuite compensées (voir Annexe 2).

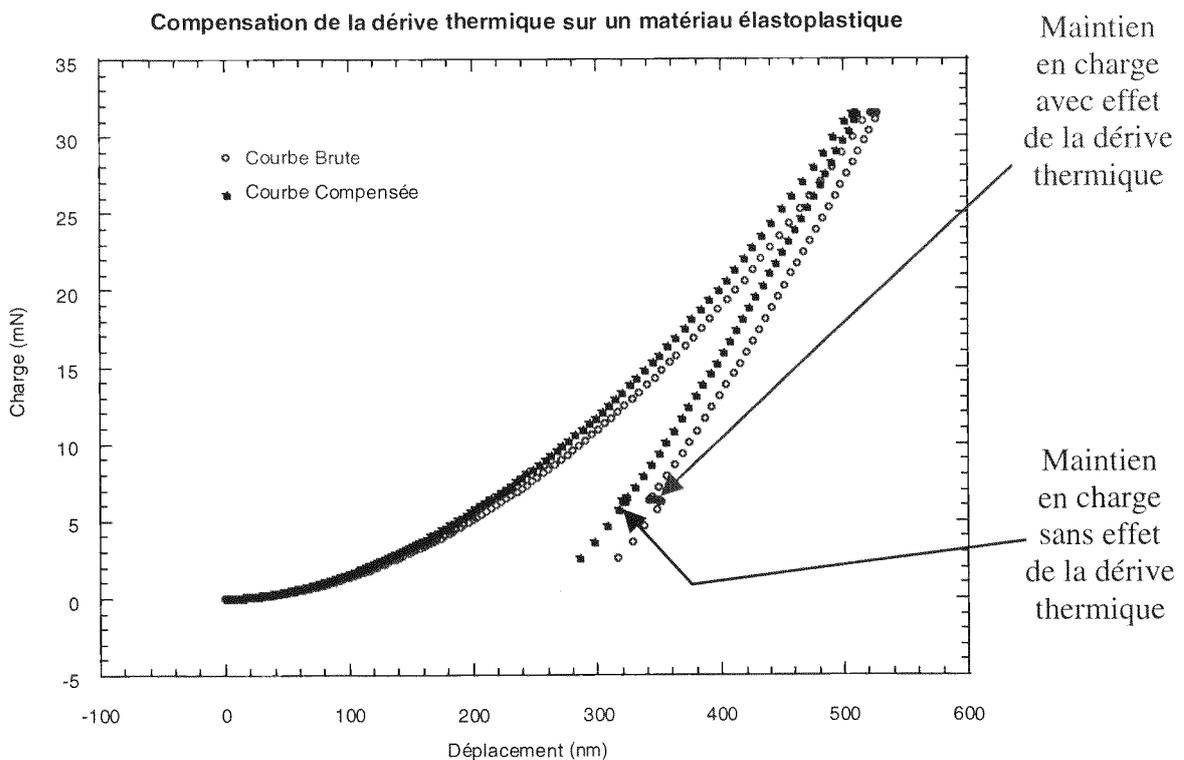


Figure 1 : Courbes type d'indentation brute (en rouge) et compensée (en bleu) pour un matériau élastoplastique. Le segment de maintien de la charge inséré dans la procédure dure un temps fixe pendant lequel on estime la dérive en déplacement. On utilise alors cette vitesse de dérive pour compenser les données brutes.

Pour les matériaux viscoélastiques, ce type d'estimation de la dérive est faussé par le fluage du matériau. On utilise alors la méthode de la double décharge. On suppose qu'une fois l'empreinte plastique faite dans le matériau, si l'on recharge et l'on décharge au même endroit, il n'y aura plus de déformation irréversible ("plastification") du matériau. On utilise alors la différence d'enfoncement entre la première décharge et la seconde décharge pour compenser cette dérive (Figure 2).

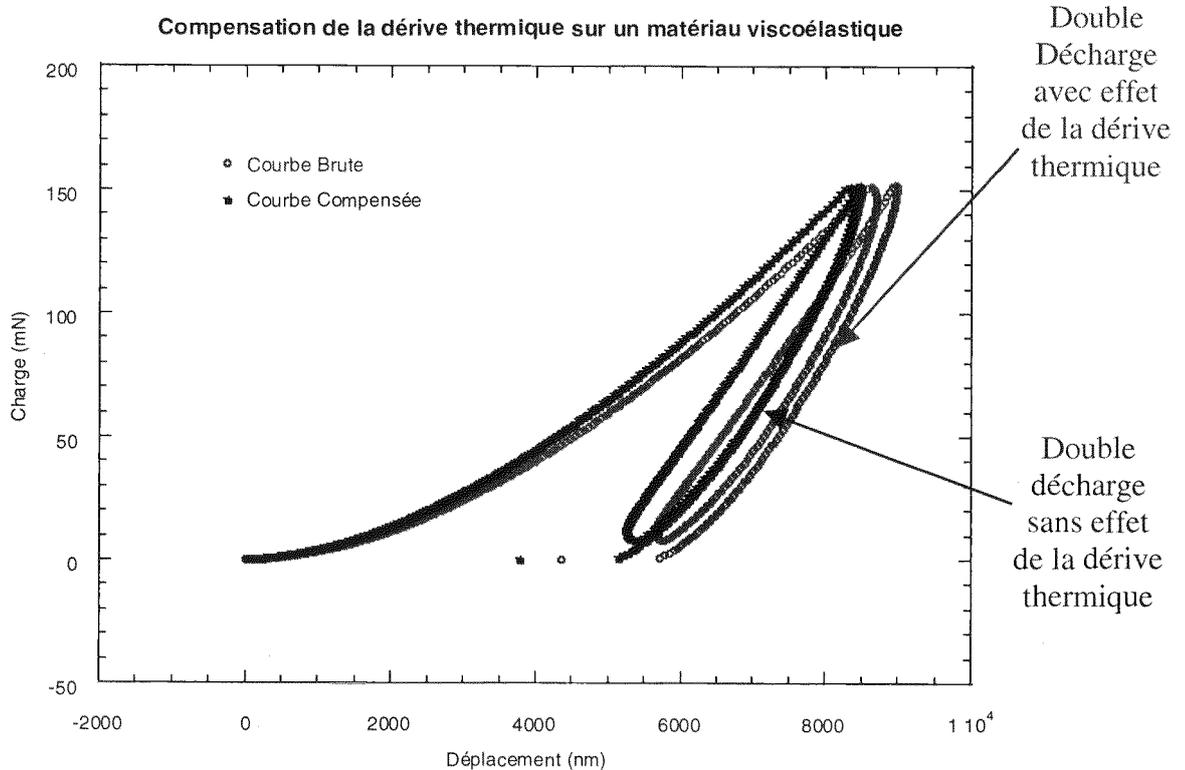


Figure 2 : Courbes type d'indentation brute (en rouge) et compensée (en bleu) pour un matériau viscoélastique. La dérive est estimée par la mesure du décalage en déplacement entre deux points de deux courbes de décharge ayant la même côte de charge. On mesure alors quel est le temps qui sépare la mesure de ces deux points. On utilise enfin la vitesse de dérive pour compenser les données brutes.

On constate que la dérive thermique a pour effet de dilater l'échelle de déplacement. Elle peut mener à une fausse interprétation des propriétés élastiques. Les méthodes de compensation de la dérive thermique sont développées plus entièrement en Annexe 2.

III.1.1.b. Problèmes technologiques

Non-linéarité des piézo-électriques

Quand le dispositif expérimental comporte dans sa chaîne mécanique un piézo-électrique comme typiquement en AFM, on constate toujours un hystérésis lié à la non-linéarité de sa réponse [Voltage-Amplitude] (Figure 3).

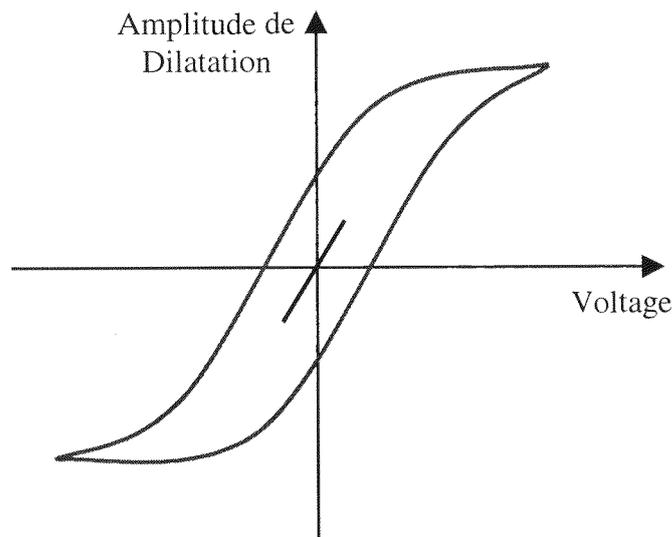


Figure 3 : Courbe de réponse [Voltage-Amplitude] typique d'une céramique piézo-électrique. La courbe bleue correspond à une dilatation petite devant la dilatation totale admissible de la céramique, la réponse est quasi linéaire. La courbe rouge correspond à la dilatation totale admissible par le piézo-électrique : on note que la réponse est fortement non linéaire. La céramique ne fera pas le même chemin à aller et au retour.

En regardant cette courbe expérimentale de la Figure 4, on pourrait croire ici que le matériau se déforme négativement sous l'effet d'une anélasticité quelconque, ce qui pour un échantillon de graphite est plus qu'étonnant.

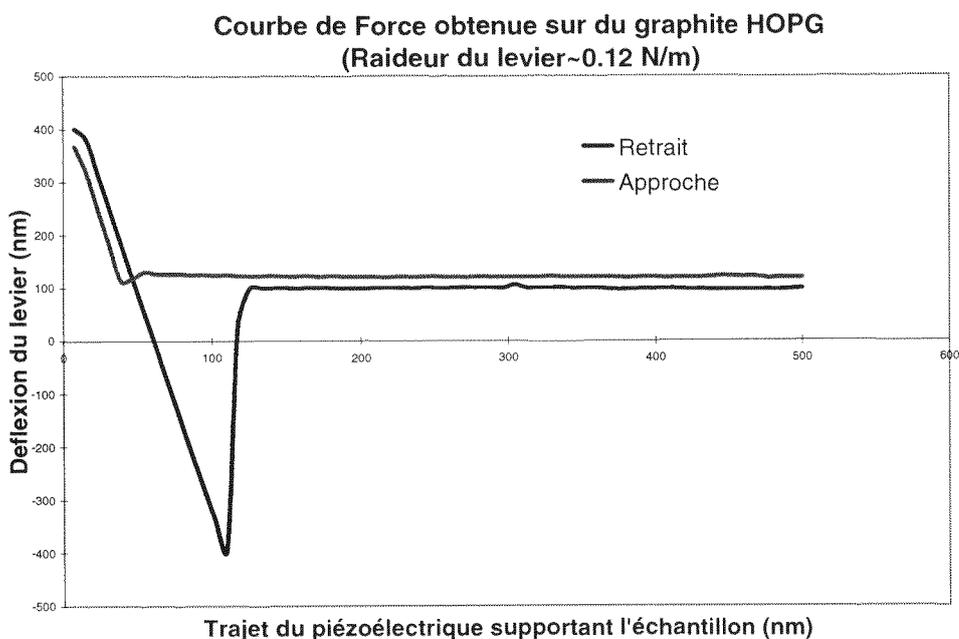


Figure 4 : Courbe de Force [Déflexion-Trajet du piézoélectrique] obtenue par AFM sur du graphite HOPG. L'hystérésis observé entre les courbes d'approche et de retrait n'est pas dû à une propriété physique du matériau mais à la non-linéarité des céramiques piézo-électriques supportant l'échantillon.

Il s'agit en fait de la signature de la non-linéarité du piézo-électrique supportant l'échantillon qui ne suit pas le même chemin [Voltage-Déplacement] à l'aller et au retour et ainsi fait croire à une déformation négative.

Géométrie de sonde locale

Il existe d'autres problèmes expérimentaux liés à la technique AFM. Comme nous l'avons référencé en Annexe 3, contrairement aux essais d'indentation menés avec un nano-indenteur, en microscopie à force atomique, la charge est appliquée à l'extrémité libre du levier qui supporte la pointe.

De plus, la mesure est faite via un faisceau laser focalisé sur l'extrémité de la pointe. Le trajet optique du faisceau Laser détecte en fait la variation angulaire du levier et non un déplacement vertical (Figure 5).

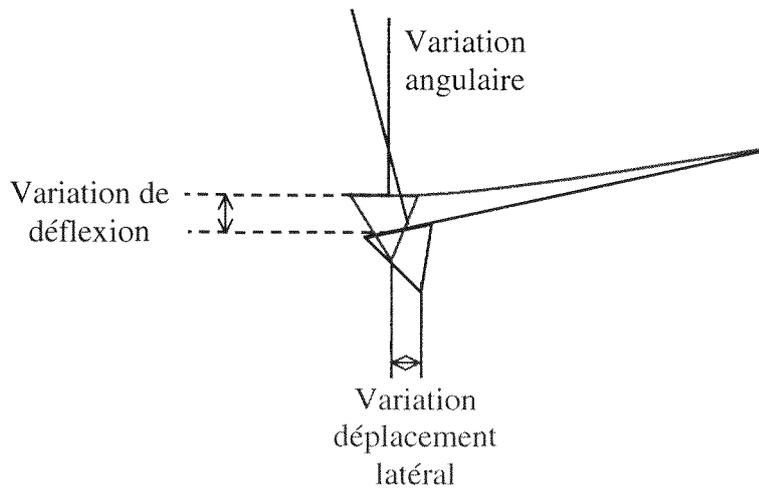


Figure 5 : Illustration de la corrélation étroite entre variation de déflexion et variation de déplacement latéral pour un levier de microscopie à force atomique.

Pour un levier de longueur $100\mu\text{m}$, de raideur 0.01 N/m , de hauteur de pointe $3\mu\text{m}$, une déflexion de 200 nm correspond à une variation angulaire de 0.1° et une variation de déplacement latérale de 6 nm . Il apparaît donc très difficile de décorrélérer une éventuelle variation angulaire au niveau du levier (liée à un phénomène de frottement de la pointe sur la surface), d'une véritable déflexion verticale. Cette ambiguïté a été discutée ailleurs (§II.2.2).

Un autre problème vient du fait que, dans certaines mesures AFM, ce n'est pas la pointe qui est actionnée à l'encontre de l'échantillon, mais l'échantillon qui va à la rencontre de la pointe. Pour les faibles raideurs de levier comme celles utilisées classiquement en AFM, le problème est d'autant plus important, qu'à l'approche de la surface, le gradient des forces attractives va créer une déflexion du levier voire une instabilité qui oblige à soustraire des valeurs de déplacement du piézo-électrique, la déflexion du levier à l'approche de la surface pour obtenir la séparation. Ce problème a déjà été traité auparavant (§II.3.1.b).

Incertitude sur la raideur en flexion

Un dernier problème important concerne la mesure du signal de force en AFM. C'est une donnée issue de la conversion du signal de déflexion en signal de force par multiplication avec la constante de raideur du levier. Malheureusement la donnée nominale annoncée par les fabricants est rarement fiable. De fait, l'erreur sur la mesure de la force peut être très grande.

Il existe cependant nombres de méthodes pour essayer de mieux estimer la raideur de la pointe [21,24, 79,80,96]. Les plus efficaces restent les méthodes résonantes où cette raideur est estimée par la première fréquence de résonance de la pointe. En effet la première fréquence de résonance f_0 d'un levier s'écrit comme :

$$f_0^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_N}{M} \text{ avec } k_N \text{ la constante de raideur du levier et } M=\rho L l e \text{ sa masse [24,96].}$$

La masse volumique ρ du matériau qui compose le levier (silicium ou nitrure de silicium) est assez bien connue, tout comme sa longueur L et sa largeur l . C'est sur l'épaisseur e du levier que se fait la plus grosse erreur (voir §II.1.3, Annexe 3). Malgré tout, cette méthode permet de réduire l'erreur faite sur les raideurs des leviers de le dizaine de pour-cent au pour-cent.

III.1.2. Mesures mécaniques par AFM

III.1.2.a. Principe de mesure

La mesure des propriétés mécaniques élastiques à l'échelle submicrométrique passe par l'interprétation des courbes [Force-Déplacement]. La géométrie de l'indenteur est évidemment une donnée clé du problème.

En effet, dans une géométrie Sphère-Plan, la loi [Force-Séparation] issue de la théorie de Hertz [8] est la suivante :

$$F = \frac{4\sqrt{R}}{3} E \delta^{3/2}$$

avec R le rayon composé du contact, E le module d'Young composé de la pointe et du matériau et δ l'enfoncement (§I.6.2.a).

Dans le cas d'une géométrie Cône-Plan, la loi d'enfoncement devient :

$$F = \frac{2}{\pi \tan \alpha} E \delta^2$$

avec α le demi-angle au sommet du cône.

Le dépouillement des courbes [Force-Séparation] donne donc accès à deux informations : une information liée à la géométrie du contact par l'intermédiaire de la puissance de la courbe [Force-Déplacement] et une information liée au préfacteur qui permet d'estimer le module d'élasticité de la surface.

On peut essayer d'obtenir de type de courbe par AFM. Cependant mesurer la force normale appliquée par la pointe de l'AFM revient à mesurer la déflexion du levier supportant cette pointe (§II.1.3.c). Vue l'incertitude liée à l'estimation de la constante de raideur des leviers AFM, cette mesure est forcément entachée d'une erreur importante.

De plus, il faut pouvoir étalonner la mesure de la photodiode en terme de nanomètre pour la convertir ensuite en force grâce à la constante de raideur. Cette calibration s'effectue sur un substrat dit "indéformable" comme du verre de silice par exemple où on mesure une courbe

[Force-Déplacement] ou plus exactement [Déflexion-Déplacement]. On dit que, sur cette courbe, la pénétration dans la surface est nulle et qu'ainsi, le déplacement du piézo-électrique correspond exactement à la déflexion du levier (Figure 6).

Une fois la réponse de la photodiode calibrée, on peut enregistrer des courbes [Déflexion-Déplacement] sur divers échantillons. L'écart entre la réponse au contact sur cette échantillon et la droite d'équation Déflexion=Déplacement dans cette représentation (réponse sur l'échantillon indéformable) correspond à la pénétration élasto-plastique dans le matériau testé (Figure 5). On en déduit donc une courbe [Déflexion-Pénétration] ou courbe de charge de l'échantillon. Reste ensuite à dépouiller ces résultats en prenant les modèles théoriques d'indentation élastique, élasto-plastique ou plastique suivant les cas rencontrés.

La Figure 6 (A et B) [77] résume cette méthode.

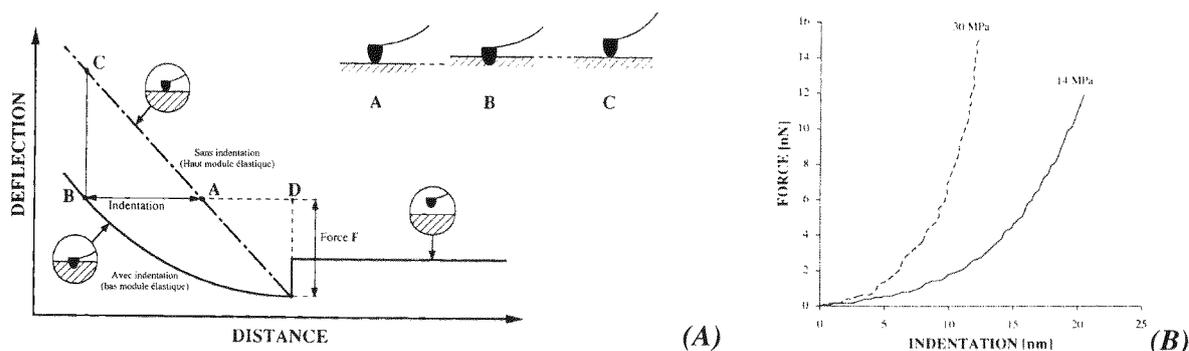


Figure 6 : Courbe de Force (A) et Courbe [Force-Enfoncement] résultant (B) obtenues par AFM sur des échantillons de polyuréthane [77]. L'obtention des courbes [Force-Enfoncement] résulte de la calibration de la réponse mécanique du levier sur un échantillon indéformable : de la silice fondue.

La Figure 6 (B) illustre des spectres de force réalisés sur deux surfaces de polyuréthane [77]. En fonction du module d'élasticité, on mesure deux courbes [Force-Indentation] différentes. Le calcul des modules d'élasticité donne des résultats conformes aux modules théoriques.

Dans la cas d'un contact Sphère-Plan avec une sphère de rayon 30 nm, sur un échantillon comme du Polystyrène (PS) (module d'Young E d'environ 5 GPa et dureté H de 0,2 GPa), on peut estimer que le contact reste élastique jusqu'à des contraintes d'environ H/3 en supposant le matériau comme élastique-parfaitement plastique (§I.1.2).

En estimant l'aire de contact par $\pi R\delta$, il vient pour la contrainte seuil H/3,

$$F = \pi R\delta(H/3) = 4E\sqrt{R}\delta^{3/2}/3 \text{ soit une profondeur } \delta = \left(\frac{\pi\sqrt{RH}}{4E} \right)^2;$$

d'environ 33 nm.

Ainsi on peut estimer que sur les premiers nanomètres d'enfoncement la mesure [Déflexion-Pénétration] correspond à une mesure de la réponse élastique du matériau.

III.1.2.b. Dépouillement des résultats expérimentaux sur du PS

Dans ce cadre, le dépouillement des courbes [Déflexion-Pénétration] issues de la technique AFM sous forme de loi puissance avec un préfacteur comportant le terme d'élasticité est envisageable. La comparaison de ces résultats en terme d'exposant de la loi puissance nous renseigne sur la géométrie du contact. Pour un contact de type Sphère-Plan, l'exposant est théorique de 1.5, pour un contact de type Cône-Plan, il est de 2.

Il est intéressant de voir que sur un échantillon a priori homogène, avec une même pointe, de place en place, les géométrie du contact ne sont pas les mêmes. En effet les puissances varient de 1.4 à 2.2 sans apparente cohérence. Dans les résultats que nous proposons, nous avons considéré les résultats pour lesquels les lois de puissance sont comprises entre 1.45 et 1.55 pour un dépouillement dans une configuration Sphère-Plan et 1.95 et 2.05 pour la configuration Cône-Plan. Les résultats bien que obtenus avec des configurations géométriques différentes conduisent à des résultats assez cohérents, malgré les incertitudes sur le rayon de courbure et l'angle du cône considéré.

Nous préférons présenter ici les mesures de module d'élasticité rapportées à la valeur de la constante de raideur du levier (Figure 7). Ces valeurs sont comparées aux valeurs issues de la technique de nano-indentation rapportées à la raideur qui supporte la colonne d'indentation.

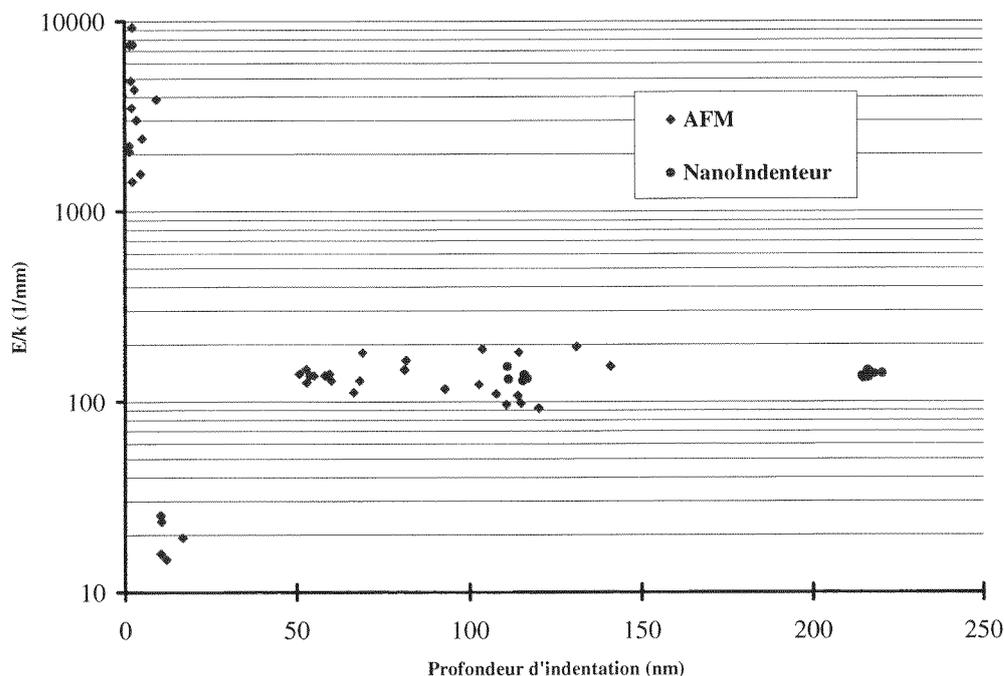


Figure 7 : Mesures comparées du rapport Module d'Young sur raideur de l'appareillage en fonction de la profondeur d'indentation obtenues par AFM et Nano-indentation sur du Polystyrène. Si les mesures sont du même ordre de grandeur pour des enfoncements supérieurs à 50 nm. Elles sont très différentes pour des enfoncements inférieurs.

On note qu'à faible enfoncement, les valeurs de module d'élasticité sont très dispersées. S'agit-il d'un effet lié à la technique de dépouillement ou du comportement réel du matériau? Nous le discuterons plus loin (§III.2.2).

La technique AFM semble pertinente pour la mesure des propriétés mécaniques de surface, de par la taille de sa sonde d'analyse et du système de mesure mécanique (résolution en hauteur <0.01 nm). Malheureusement, cette technique présente le gros désavantage de rester qualitative dans le dépouillement des courbes [Force-Séparation] ou [Force-Enfoncement] [72,74,77]. En effet, la raideur intrinsèque du levier support de la pointe est une grandeur mécanique très difficile à calibrer, de plus les problèmes expérimentaux liés au dispositif expérimental limitent énormément la quantification (hystérèse du piézo-électrique, instabilité mécanique, mesure relative de la séparation) (§III.1.1.b).

Cependant d'autres méthodes tenant compte de la réponse mécanique temporelle mesurée lors de l'extraction de la pointe du contact semblent donner des résultats quantitatifs assez satisfaisant [131].

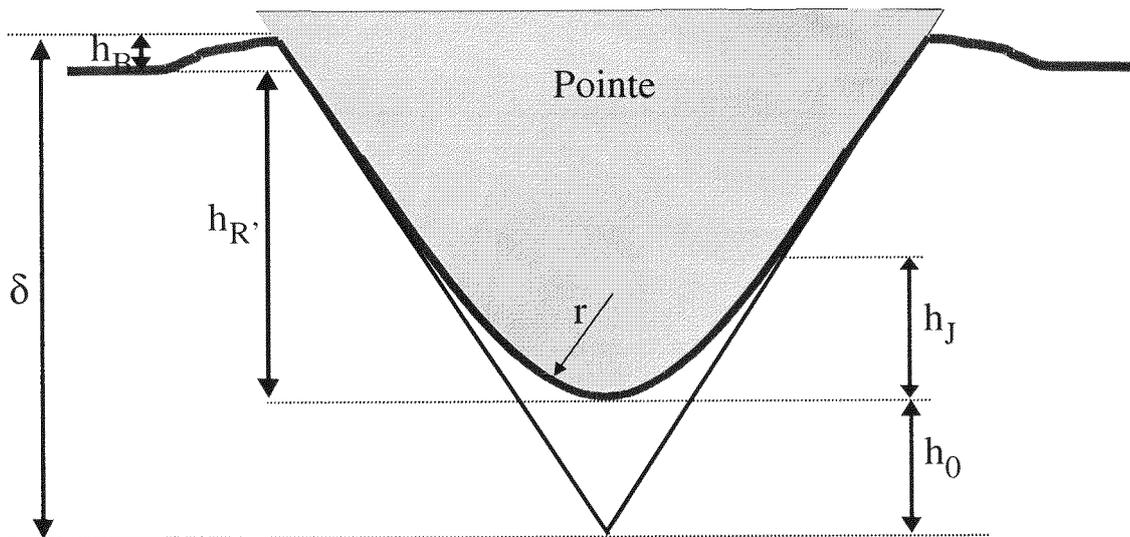
III.1.3. Les mesures de Pico-Indentation

Par rapport à la technique AFM, la technique de Nano-indentation apporte plusieurs réponses aux problèmes expérimentaux. La pointe est montée directement sur une colonne verticale dont seul le mouvement en translation verticale est autorisé. De plus, la raideur intrinsèque des ressorts qui soutiennent la colonne est très grande (typiquement autour de 100 N/m).

L'apparition d'une instabilité mécanique à l'approche du contact est alors très singulière (§II.1.3.b). La raideur qu'il faut prendre en compte est celle maintenant la poutre de chargement, de taille macroscopique, au bâti. La calibration de cette raideur est plus facile que celle d'un levier d'AFM qui ne fait que 100 μm dans sa plus grande longueur. Enfin le système expérimental ne possédant pas dans sa chaîne de mesure de piézo-électrique puisque l'échantillon dans cette technique est fixe, aucun hystérésis mécanique notable n'est à signaler.

Pour pouvoir tester les mêmes domaines de profondeur que l'AFM, nous avons utilisé une sonde de pico-indentation (tête DCM, MTS Nano-instruments) qui affiche des caractéristiques de résolution verticale idoine (10^{-12} m), sa gamme de charge s'étend jusqu'à 10 mN avec une résolution de 10^{-12} N et sa plage d'investigation en fréquence entre 1 mHz et 100 Hz soit près de 5 décades [32] (voir Annexe 2).

La pointe utilisée est une de type diamant Berkovich (tétraèdre). Le défaut de pointe classique est autour de 3 à 4 nm ([20], voir Annexe 2). En effet, une pointe même la mieux réalisée n'est jamais parfaite. Il subsiste à son extrémité une zone où l'on ne connaît pas exactement la géométrie de indenteur. C'est ce que représente la Figure 8 :



On notera

- h_0 : le défaut de pointe (assimilé à une sphère de rayon r)
- h_J : la longueur de coupure correspondant à l'incertitude sur la pointe
- $h_{R'}$: l'enfoncement plastique sous charge
- h_B : la hauteur du bourrelet.

Figure 8 : Illustration schématique de la notion de défaut de pointe. Introduction des différentes notations utilisées (voir Annexe 2 pour un développement plus complet).

Une fois passée la zone d'incertitude ($h > h_J$), on se retrouve dans une géométrie de type Tétraèdre-Plan avec un demi-angle de la normale à la face de 65.3° équivalente à une géométrie Cône-Plan avec un demi angle au sommet de 70.2° [8].

En utilisant cette sonde, on peut montrer le caractère élastique de polymère de type silicone jusqu'à des profondeurs de $10 \mu\text{m}$ (Figure 9 et Figure 10). Dans ce contact, en effet, les courbes de chargement et de déchargement sont quasi confondues (Figure 9).

Ainsi, en supposant le contact élastique de type Hertzien entre la pointe Berkovich du Nano-indenteur et le polymère (Figure 10), on retrouve grâce au préfacteur de la loi puissance la valeur du Module d'Young du matériau (voir § II.1.3).

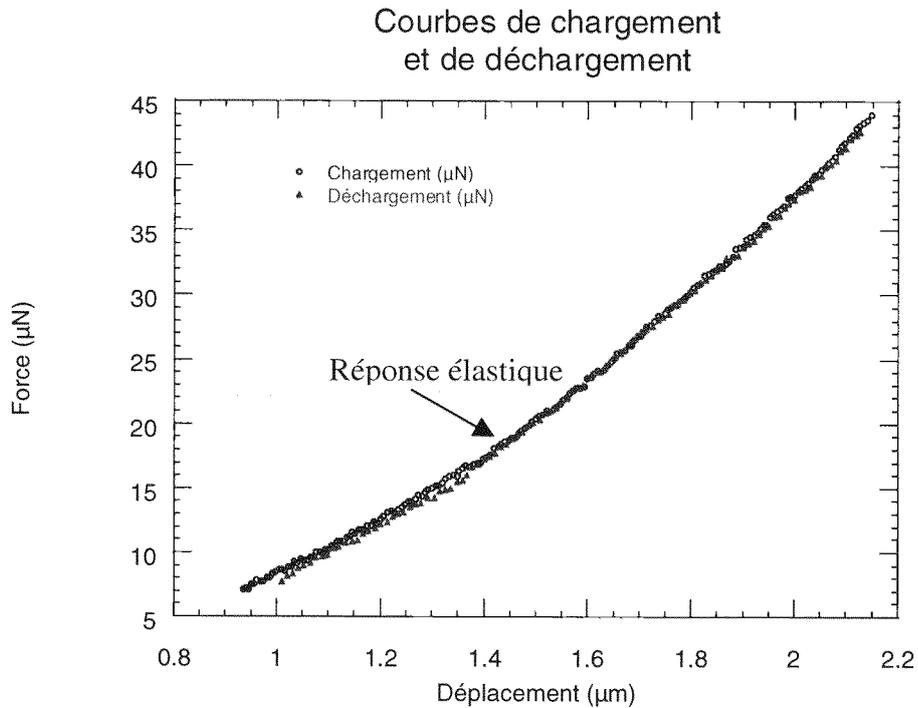


Figure 9 : Courbe d'indentation [Force-Enfoncement] obtenue sur un élastomère silicone de 1 MPa de module de restitution. La réponse du matériau est parfaitement élastique.

Dans une représentation [Log-Log], la loi d'enfoncement après contact est une loi puissance. L'exposant est très proche de 2 et peut être assimilé à une déformation élastique de la surface par un cône équivalent à la pointe Berkovich utilisée en réalité (Figure 10). Elle constitue un loi de dépouillement classique en Nano-indentation ([20,39,61,85], voir Annexe 2).

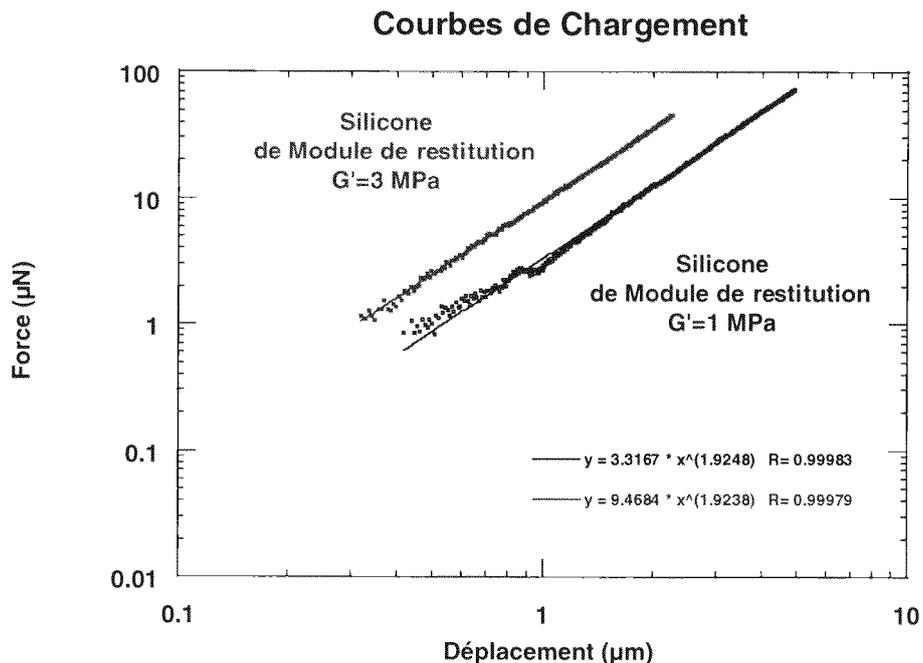


Figure 10 : Evolution en diagramme [Log-Log] de courbes de chargement obtenues expérimentalement sur deux élastomères. Les pentes mesurées sont proche de 2 et sont assimilées à la déformation élastique des matériaux.

Les modules calculés sont les mêmes que ceux mesurés par des essais de type DMA à l'incertitude de mesure près (Données Ch. BOUCHARD, Rhône-Poulenc Industrialisation).

III.2. PROPRIÉTÉS DISSIPATIVES DES MATÉRIAUX : VISCOÉLASTICITÉ AUX FAIBLES PROFONDEURS

III.2.1. Homogénéité des matériaux

Le couplage de la technique de mesure dynamique des propriétés mécaniques avec les tests de dureté instrumentée à l'échelle du nanomètre, permet de solliciter localement le matériau à une fréquence donnée.

III.2.1.a. Dissipation au contact

Si pour bon nombre de matériaux l'estimation de la dissipation au contact n'influe que faiblement sur la réponse mécanique; pour les matériaux polymères, c'est un paramètre-clé de caractérisation. On a vu qu'on pouvait définir la réponse mécanique d'un polymère soumis à une contrainte de type sinusoïdale par sa réponse en déformation (§I.6.2.c). La partie en phase avec la contrainte est appelé module de restitution, elle correspond à l'énergie élastique stockée puis restituée à chaque cycle. La partie en quadrature de phase est appelée module de dissipation ou module de perte. Elle correspond à l'énergie dissipée par le matériau pour réorganiser sa structure interne afin de pouvoir rester en équilibre thermodynamique sous la contrainte exercée.

On surimpose à un essai d'indentation classique [Force-Déplacement], une oscillation en force à fréquence fixée, d'amplitude très faible par rapport à la force totale appliquée (Figure 11) (Méthode CSM, §I.6.2). On est ainsi capable, en utilisant un détecteur synchrone, de récupérer sur le signal d'enfoncement, la partie en phase et en quadrature de phase. Cette suroscillation permet, de plus, d'obtenir au cours du temps, donc au cours de l'enfoncement, la valeur instantanée de raideur locale $S = \partial F / \partial z$ avec F la force et z l'enfoncement.

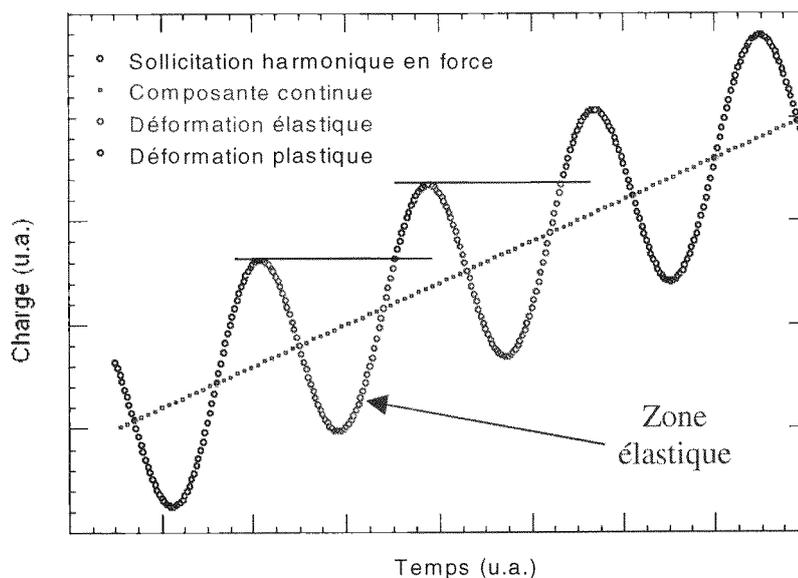


Figure 11 : Illustration de la méthode CSM. A la composante continue de charge est surimposée une oscillation harmonique en force. On distingue alors plusieurs domaines de sollicitation du matériau.

La raideur locale donne accès à l'élasticité instantanée du matériau en ne récupérant que la partie liée à la déformation élastique lors des oscillations (Figure 11).

On accède par conséquent à la variation des propriétés mécaniques élastiques en fonction de l'enfoncement.

La variation de phase entre le signal de sollicitation en force et celui de réponse en déplacement correspond au rapport de la partie imaginaire du module complexe sur la partie réelle. Cette phase est appelée angle de perte dans les analyses mécaniques dynamiques traditionnelles. L'intérêt de la mesure de ce signal de phase réside dans le fait que cette valeur est indépendante de la méthode de dépouillement de l'essai (§I.6.1.c). En effet, puisque l'on considère le rapport E''/E' de la partie imaginaire et de la partie réelle du module complexe E^* , la géométrie du contact ne rentre pas en compte. De fait, d'après le principe de superposition, le "facteur mécanique" qui permet calculer les contributions élastiques à partir du signal en phase et les contributions dissipatives à partir du signal en quadrature de phase est le même.

III.2.1.b. Vitesse de déformation

Un autre paramètre-clé pour assurer la reproductibilité des mesures sur les matériaux polymères consiste à assurer tout au long de l'essai la constance de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = \dot{h}/h$ (§ I.6.3). Comme le nano-indenteur est un appareillage gouverné en force, il est difficile d'assurer directement la constance de la vitesse de déformation. On passe donc par une méthodologie d'essai qui assure la constance du taux de charge soit \dot{F}/F . Expérimentalement on s'assure que quand \dot{F}/F est constant au cours de l'essai $\dot{\epsilon} = \dot{h}/h$ le reste aussi (§I.6.4, [29,110]). Ainsi l'on considère l'écoulement plastique moyen pour un échantillon homogène comme stationnaire, il vient $\dot{F}/F \approx 2\dot{h}/h$. Cette relation se vérifie expérimentalement comme l'illustre la Figure 12.

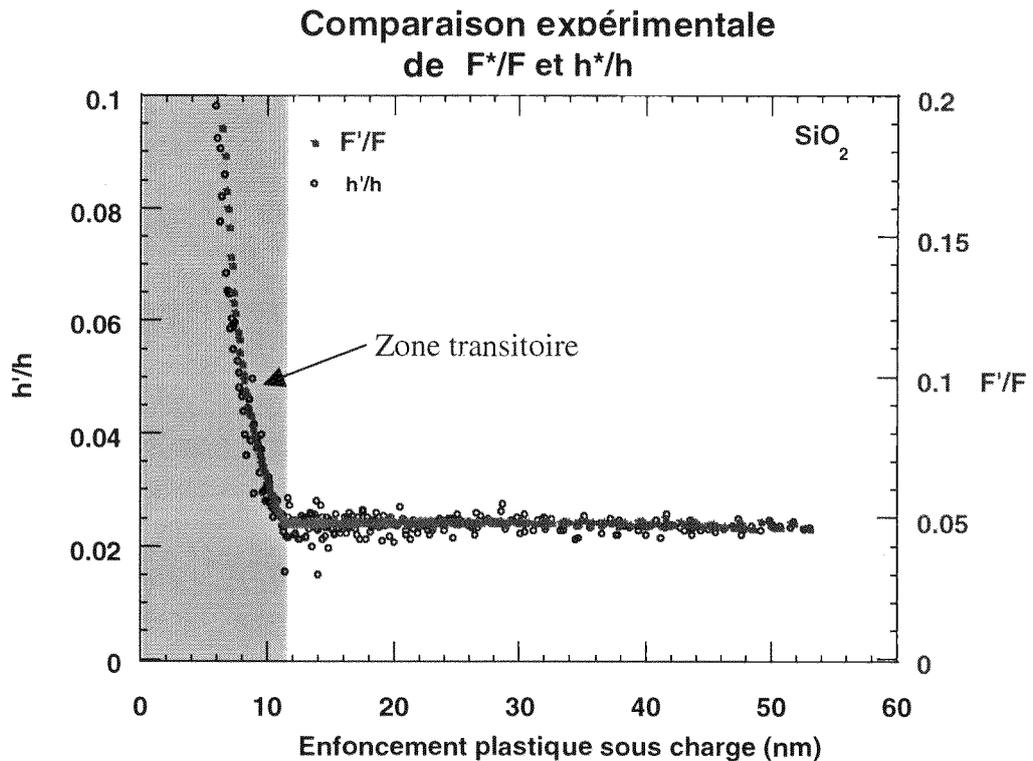


Figure 12 : Comparaison expérimentale de l'évolution de F^*/F et h^*/h en fonction de l'enfoncement plastique sous charge. On observe une zone transitoire pendant laquelle le signal évolue avant de se stabiliser. C'est une zone d'accommodation des vitesses de déformation avant et après contact.

On voit apparaître sur la Figure 12 une longueur de coupure expérimentale. Dans cette zone, le matériau n'est pas soumis à une sollicitation à vitesse de déformation constante. C'est une période de transition entre le précontact et le contact. Pour ajuster la taille de cette "zone d'ombre", on peut ajuster la vitesse d'approche avant contact de façon à ce que la vitesse de déformation mette moins de temps avant d'atteindre son régime stationnaire. Mais il existe une autre cause à ce régime transitoire : le défaut de pointe. A priori il semble qu'il sera très difficile de soustraire cet effet de changement de géométrie de l'indenteur dû au défaut de pointe à l'évolution de la vitesse de déformation dans les premiers nanomètres.

III.2.2. Notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité

Sur un polymère de type Polypropylène (PP), on mesure l'homogénéité du matériau en terme de propriétés élastiques avec l'enfoncement pour des profondeurs supérieures à 50 nm (Figure 13).

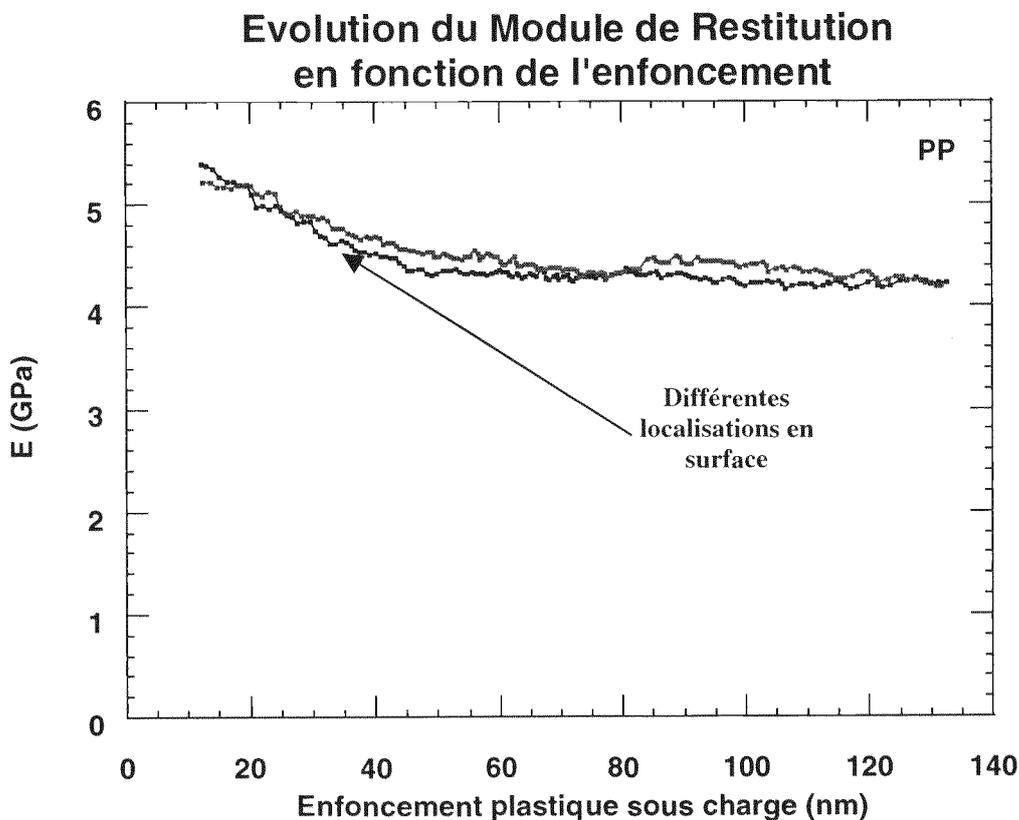


Figure 13 : Evolution du module de restitution en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur du Polypropylène en deux zones de la surface. On note une légère augmentation du module en surface. En dessous de 20 nm, la mesure ne satisfait au critère de constance de la vitesse de déformation. Les valeurs ne sont donc pas reportées.

Il semble que les valeurs du module de restitution restent assez homogènes en fonction de l'enfoncement (Figure 13). Il semble cependant qu'on constate une légère hausse du module quand on se rapproche de la surface.

On peut s'étonner de trouver apparaître une hétérogénéité de surface. Cette notion d'hétérogénéité de surface est encore renforcée si l'on considère la variation de la tangente de l'angle de perte en fonction de l'enfoncement (Figure 14).

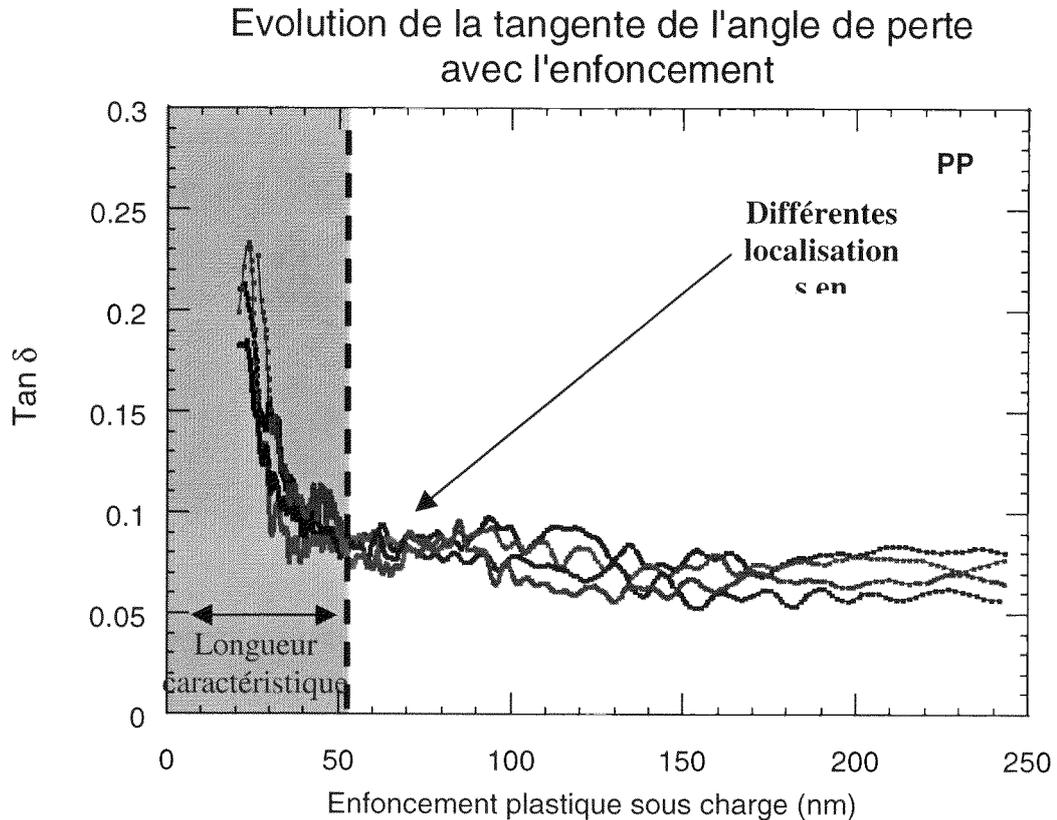


Figure 14 : Evolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur du polypropylène en différentes zones de la surface. On note une énorme hausse de la tangente de l'angle de perte en surface. On définit alors une longueur caractéristique en dessous de laquelle le matériau n'a plus une réponse homogène.

On peut alors définir une **longueur caractéristique d'hétérogénéité** qui correspond à la profondeur à partir de laquelle le matériau peut être considéré comme homogène en volume.

III.2.3. Interprétation de la longueur caractéristique d'hétérogénéité :

III.2.3.a. Vers une mécanique des milieux discrets?

Dans le cas de matériaux testés à des profondeurs inférieures à la longueur caractéristique, on est obligé d'adopter une vision de la matière qui devient statistique. La mesure locale de la propriété mécanique n'est plus significative et ne devient reproductible qu'à travers une matrice d'essai de surface et son dépouillement. Les résultats obtenus au §III.2.2 seront corrélés par les résultats issus de l'analyse mécanique non-linéaire de l'AFM où l'on observera sur le même matériau une hausse du module de dissipation à une profondeur de 25nm (§III.3.3).

Il est important de souligner que cette hétérogénéité tient compte à la fois du niveau d'hétérogénéité intrinsèque du matériau mais aussi de la forme du volume de déformation

engendrée par l'indenteur. La longueur caractéristique trouvée pour un matériau dépend donc de la forme de l'indenteur utilisé. Nous remarquerons au §III.2.4 que cette longueur caractéristique peut aussi s'appliquer à des échantillons hétérogènes en composition à l'échelle du micromètre mais reconnus comme homogènes dans les tests mécaniques au niveau macroscopique (§IV.1.2).

III.2.3.b. Discussion sur l'augmentation de l'angle de perte vers la surface

La tangente de l'angle de perte étant le rapport de la partie dissipative du contact dynamique sur la partie élastique, il est difficile d'établir à quoi est due cette hétérogénéité de surface. Même si le module de restitution semble légèrement augmenté en surface, il ne peut être pris pour responsable de l'augmentation très importante de la tangente de l'angle de perte (on s'attendrait en effet à ce qu'il diminue une augmentation de la tangente de perte).

La spectroscopie Brillouin [118] peut cependant nous permettre d'apporter des éléments de réponses. En effet, ce moyen d'analyse utilisant le couplage phonons-photons, permet de regarder l'évolution des propriétés mécaniques de films minces libres en fonction de leurs épaisseurs. Les principaux résultats de ces études montrent que le module de restitution de films se conserve jusqu'à des épaisseurs inférieures au rayon de giration de molécules. Par contre, le module de dissipation, quant à lui, augmente quand l'épaisseur devient de l'ordre de grandeur du rayon de giration des molécules. On peut transposer ces résultats au cas de l'indentation instrumentée. Qualitativement, on peut penser que le polymère commence à réagir de façon hétérogène quand l'indenteur commence à le voir comme, non plus en empilement d'entité homogène ayant le même rayon de giration, mais comme un ensemble discret d'atomes reliés entre eux.

Récemment des simulations dynamiques moléculaires (U. Landman et al. [147]) ont fait apparaître que, même à faible profondeur, on s'attendait à avoir un module d'élasticité qui restait constant. Ceci se corrèle bien à la constatation simple qui relie le module d'Young à la raideur K des liaisons inter-atomiques qui forment le solide et à l'espacement r_0 entre les atomes à l'équilibre [10] (Figure 15).

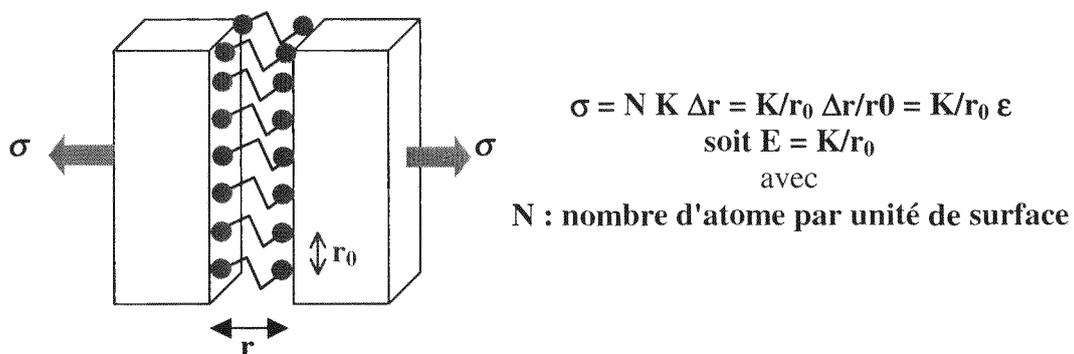


Figure 15 : Estimation du module d'Young par la raideur des liaisons inter-atomiques qui forment un solide composé d'atomes espacés d'un paramètre de maille r_0 dans toutes les directions.

Ainsi, si l'on considère le module élastique comme restant constant, même aux faibles profondeurs, il vient que la variation de propriété enregistrée par la variation de l'angle de perte avec l'enfoncement traduit, en fait, l'évolution du module de dissipation à l'approche de la surface.

III.2.4. Cas des matériaux hétérogènes en structure à l'échelle du micromètre

Introduire la notion d'hétérogénéité revient à introduire une notion de longueur caractéristique en delà ou en deçà de laquelle, on définit l'échantillon comme hétérogène. On vient de voir que des échantillons considérés comme homogènes au niveau des propriétés mécaniques du polymère massif, peuvent être interprétés comme hétérogènes si l'on se rapprochait de la surface. Pour un échantillon homogène, la longueur caractéristique est de l'ordre de quelques rayons de giration du polymère. Pour des échantillons hétérogènes en composition comme les alliages de polymères PP avec des inclusions d'élastomères (PP Choc), on peut mettre en évidence l'hétérogénéité en composition de la surface en imageant une zone préparée par coupe microtome à froid, grâce à l'AFM (Figure 16) (en mode Contact Intermittent par exemple).

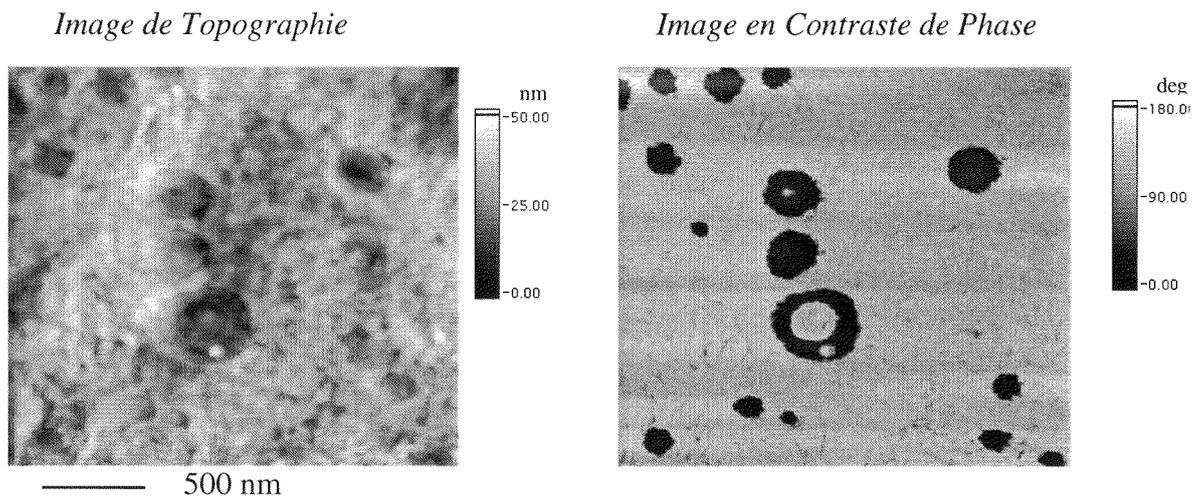


Figure 16 : Images AFM réalisées en mode Contact Intermittent sur un alliage de polymère polypropylène avec des inclusions élastomériques (PP Choc). Image $2\ \mu\text{m}$ par $2\ \mu\text{m}$ de Topographie (gauche) et de contraste de phase (droite). L'image en contraste de phase permet d'isoler très nettement les zones élastomères dans la matrice.

La coupe microtome de la surface est sensée donner une représentation interne du matériau. Si l'hétérogénéité de composition en surface est quantifiable en terme de taille de domaine grâce à la simple imagerie de la surface, l'hétérogénéité en profondeur est plus difficile à quantifier à faible échelle.

Dans le cas d'alliage de polymère tel que le PP Choc par des inclusions d'élastomère, les propriétés mécaniques du polymère se stabilisent ensuite pour donner une réponse intégrant toutes les hétérogénéités. L'échantillon devient homogène vis à vis du test envisagé (voir Figure 17).

Evolution du module de restitution en fonction de l'enfoncement

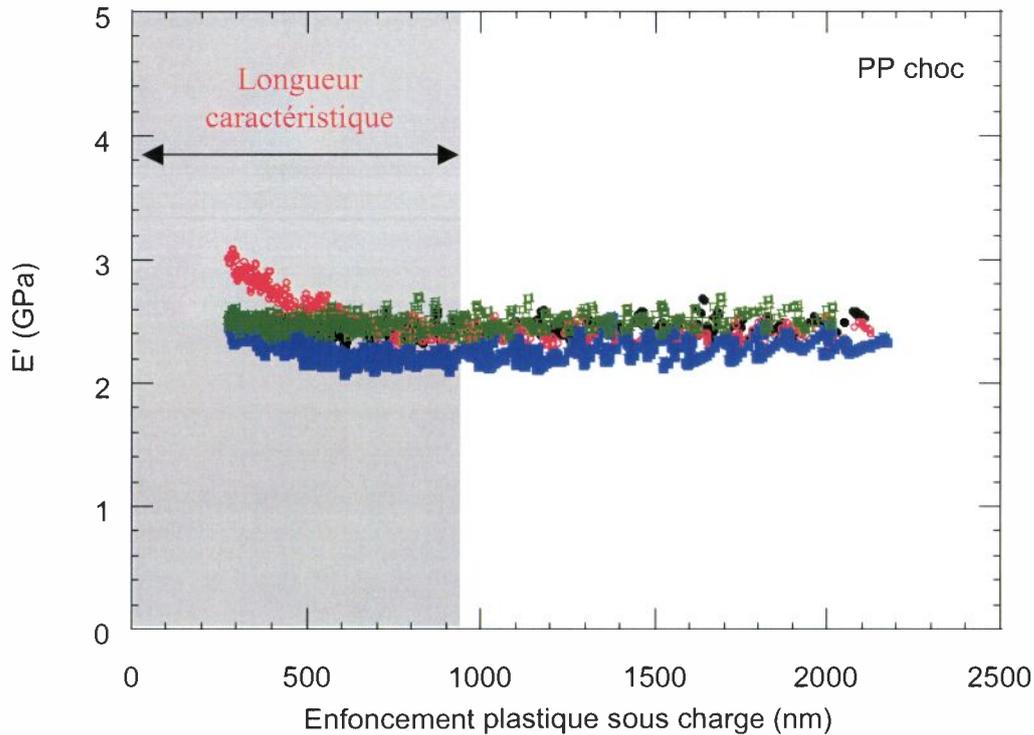


Figure 17 : Evolution du module de restitution de l'alliage de PP Choc en fonction de l'enfoncement plastique sous charge en différentes localisations en surface (différentes couleurs). On voit qu'au dessus de la limite caractéristique d'homogénéité, le matériau apparaît comme ayant une réponse mécanique homogène quelque soit l'endroit du test.

Pour saisir les hétérogénéités de surface d'un matériau, la reproductibilité du test mécanique local n'est plus le seul critère de décision et d'analyse. En effet si les essais d'indentation dynamique permettent de façon reproductible d'obtenir l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'enfoncement, il reste que le volume sollicité par la pointe au cours de la pénétration dans le matériau correspond à une sphère dont le rayon délimitant la frontière de déformation élastoplastique est plus grand d'environ 5 fois la largeur d'analyse (Figure 18) [1,8,20].

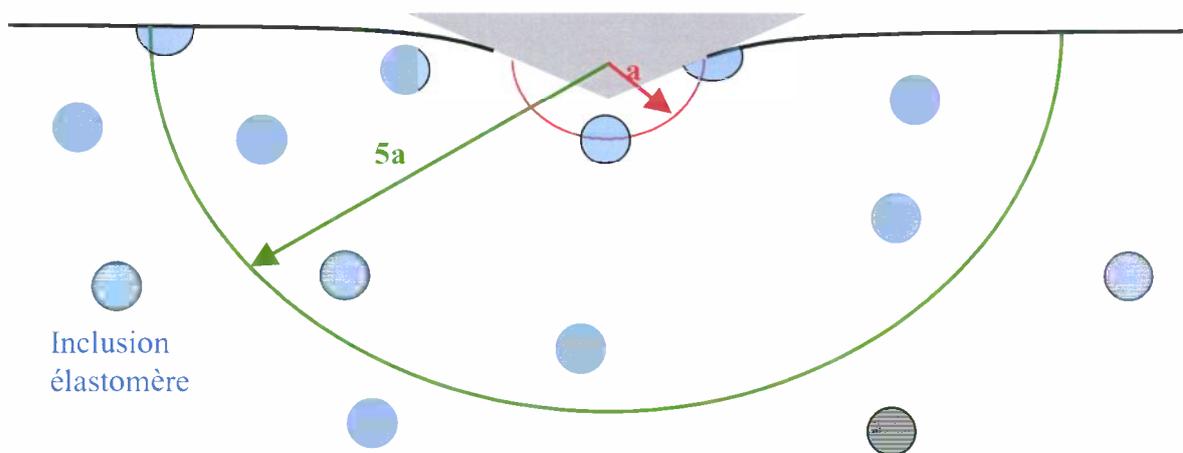


Figure 18 : Illustration schématique de l'augmentation des inclusions élastomères (en bleu) dans le volume de déformation sollicité (volume élastique en vert, plastique en rouge). Au bout d'un certain enfoncement (limite d'hétérogénéité), le matériau donne une réponse homogène : il y a toujours statistiquement la même proportion d'élastomère dans le volume déformé.

On voit donc que définir l'hétérogénéité du matériau revient à trouver le volume de matériaux sollicité où l'hétérogénéité apparaît. On peut ainsi définir une longueur caractéristique d'hétérogénéité qui correspondrait au rayon de la sphère d'intégration de la déformation.

En dessous de cette longueur caractéristique d'hétérogénéité, il faut faire appel à une vision statistique des tests mécaniques. Il faut créer des matrices d'essais pour tenir compte de la distribution des propriétés mécaniques de surface. On peut penser cependant que dans le cas des matériaux non structurés dans les trois dimensions, comme les polymères Choc où les nodules d'élastomères sont répartis en volume de façon aléatoire, il faudra faire appel à des modèles statistiques pour faire apparaître les propriétés mécaniques différentes des composants.

III.3. ETUDE D'UN CONTACT SOLLICITÉ DE FAÇON NON-LINÉAIRE : ANALYSE DU TAPPING MODE OU MODE CONTACT INTERMITTENT.

III.3.1. Problématique

Le mode contact intermittent est un mode oscillant (voir Annexe 3). Le levier AFM est supporté par un piézo-électrique qui lui fournit une sollicitation harmonique par sa base d'encastrement. L'extrémité du levier supportant la pointe rentre en vibration. On choisit généralement de travailler autour de la première fréquence de résonance du levier pour maximiser le rapport signal sur bruit. Ces fréquences se situent typiquement autour de 200 à 300 kHz pour des leviers de raideur 20 à 50 N/m. Les amplitudes de travail choisies sont typiquement de 30 à 100 nm. Le signal utilisé dans l'asservissement du piézo-électrique supportant l'échantillon est le signal d'amplitude de vibration du levier. Il est enregistré via un détecteur RMS qui traite le signal issu de la réflexion du faisceau laser sur le dos du levier via les photo-diodes. Le déphasage entre le signal d'entrée (excitation du piézo-électrique) et le signal de sortie (vibration de l'extrémité du levier) est aussi enregistré (Figure 19).

Ainsi typiquement, en Tapping Mode, on enregistre une image topographique acquise à amplitude de travail constante, et simultanément une image dite en contraste de phase qui illustre le déphasage entre le signal d'excitation et le signal de sortie.

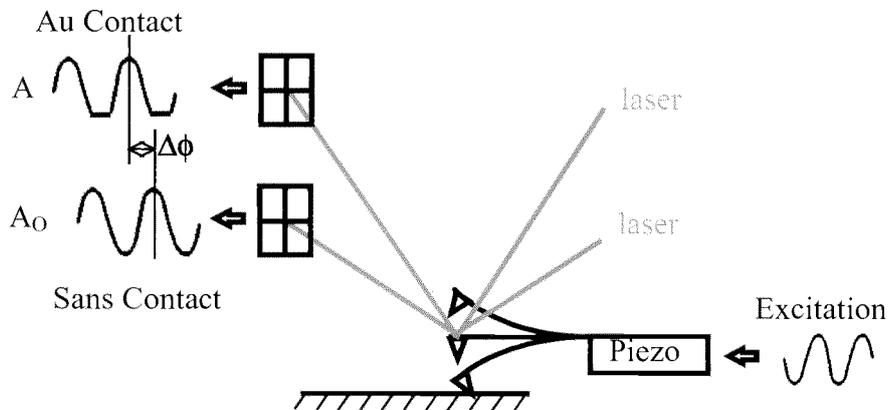


Figure 19 : Illustration schématique du Mode Contact Intermittent (Tapping Mode[®]). Le levier est mis en vibration par l'intermédiaire du piézo-électrique le supportant. On enregistre au cours de l'image, l'atténuation d'amplitude A/A_0 et le déphasage $\Delta\phi$ entre la sollicitation sans contact et la sollicitation au contact.

Toutes les images AFM présentées dans ce manuscrit ont été obtenues en utilisant un Dimension 3000, Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA.

Le mode contact intermittent, et plus précisément la mesure du signal de déphasage, permet d'obtenir des images étonnantes des surfaces (Figure 20).

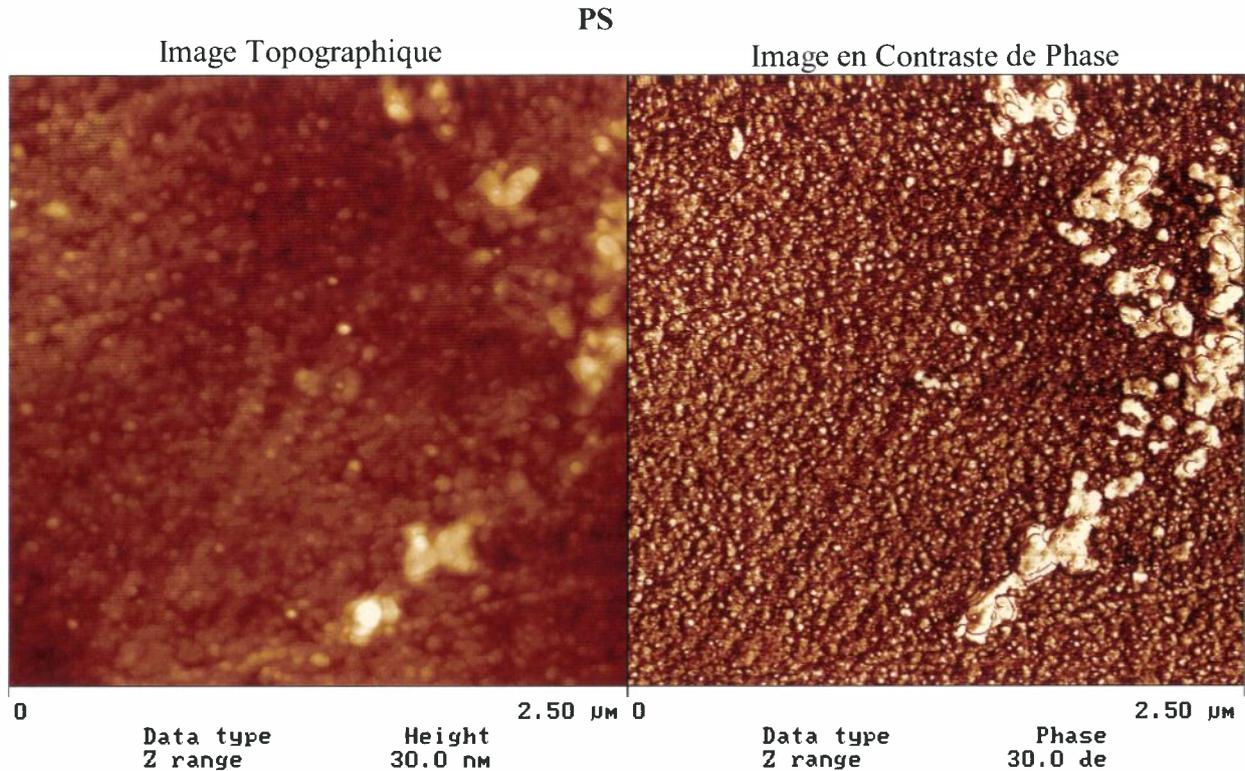


Figure 20 : Images AFM réalisées en mode Contact Intermittent sur du Polystyrène. Images de 2.5 μm par 2.5 μm de Topographie (gauche) et de contraste de phase (droite). L'image en contraste de phase fait apparaître des zones de propriétés mécaniques différentes en surface.

Les contrastes observés sur l'image de déphasage sont souvent décorrélés de ceux issus des images de topographie acquises simultanément. De plus l'étude de matériaux multi-phasiques très hétérogènes en propriétés mécaniques laisse penser à une corrélation étroite entre les contrastes observés et les propriétés mécaniques en présence. L'interprétation quantitative de ces informations n'est cependant pas encore satisfaisante [122,123].

Un premier écueil dans l'analyse de la littérature, consiste à considérer la solution du problème comme harmonique linéaire [121,122,123,126,137,138]. En effet le problème de l'oscillateur vibrant et heurtant un ressort d'une certaine raideur est un problème non-linéaire classique [4,6]. De plus, il faut de plus prendre en compte le fait que l'excitation du levier est une excitation indirecte qui se fait par l'encastrement du levier sur le piézo-électrique qui le supporte.

Un autre problème consiste à prendre en compte dans l'analyse de ce mode d'imagerie, l'influence du gradient des forces attractives à l'approche du contact. Ce problème est assez important puisqu'en fonction de la raideur du levier, des instabilités mécaniques expérimentales peuvent rentrer en jeu et modifier le signal (§II.1.3.b).

Enfin, une autre source de non-linéarité par rapport au cas théorique de l'oscillateur heurtant un ressort, vient du fait que la raideur heurtée, simulant la surface, n'est pas simplement linéaire. De fait, dans le cas d'un contact purement élastique de type Hertz (§I.6.2), dans une configuration Sphère-Plan, la raideur n'est plus proportionnelle à l'enfoncement mais à la puissance 3/2 de l'enfoncement [8].

III.3.2. Analyse fréquentielle non-linéaire du problème

III.3.2.a. Approche non linéaire [4,6,12]

Une méthode de résolution classique des problèmes non-linéaires consiste à étudier la réponse fréquentielle du système non linéaire. Si un système est non-linéaire, la signature dans l'espace [Amplitude-Fréquence] consiste en l'apparition d'une hystérésis expérimentale, quand on change d'un balayage fréquentiel à fréquence montante vers un balayage à fréquence descendante.

Système mollissant et durcissant

On distingue généralement deux grands types de réponses, les réponses dues aux systèmes mollissants et celles dues aux systèmes durcissants. Au niveau théorique, les deux systèmes mollissant et durcissant peuvent être compris plus facilement si l'on observe la représentation théorique [Force appliquée-Déplacement induit] (voir Figure 21). Dans cette représentation si la courbe de charge décroît avec le déplacement induit, la système sera dit mollissant. Un disjoncteur électrique est une bonne illustration d'un système mollissant. Pour un système durcissant, c'est le phénomène inverse qui a lieu, la force appliquée va grandir en fonction du déplacement induit, d'où le nom de durcissant. C'est le cas typique d'un amortisseur automobile. Pour un système durcissant, on observera une hystérésis située à droite de la fréquence de résonance linéaire, pour un système mollissant, l'hystérésis se situera à gauche de cette fréquence de résonance.

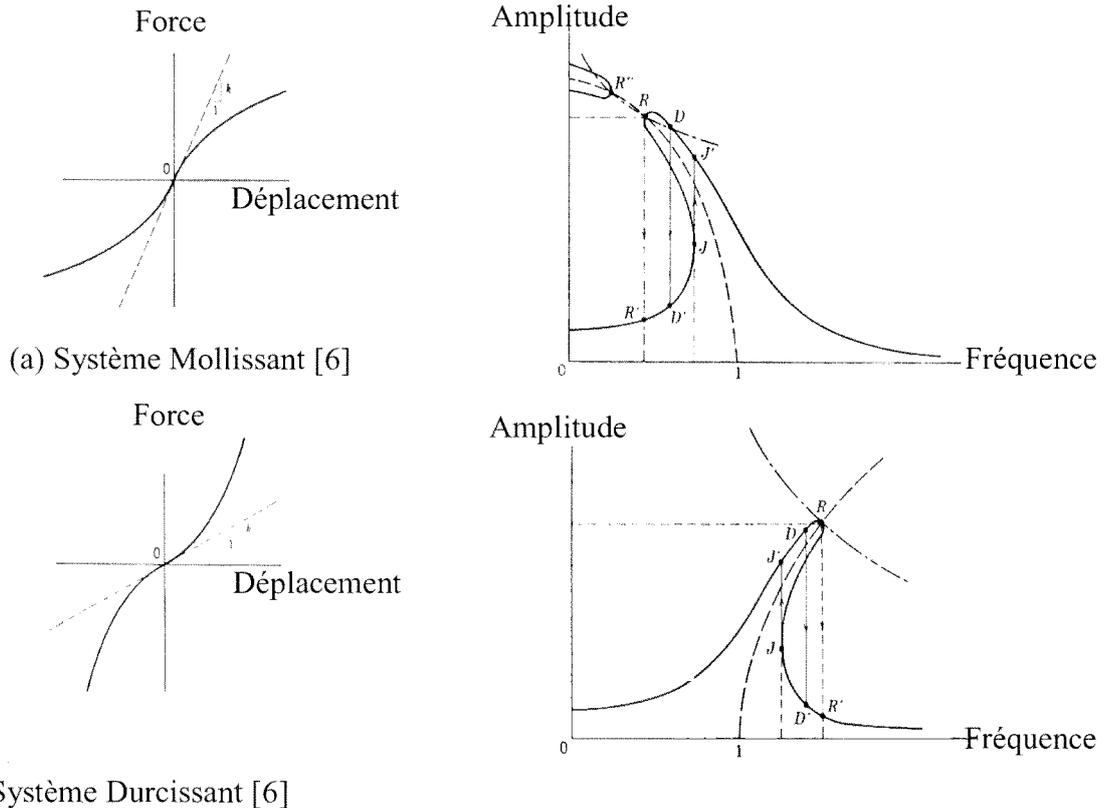


Figure 21 : Courbes caractéristiques [Force-Déplacement] et [Amplitude-Fréquence] associées au système mécanique non-linéaire mollissant (a) et durcissant (b).

Les approches systématiques théoriques qui ont été développées recouvrent toutes, pour ainsi dire, le domaine des systèmes mécaniques à potentiel symétrique. Ainsi en déplacement négatif ou positif la variation de charge est la même (voir Figure 21). Le potentiel d'interaction est donc symétrique. Les méthodes de résolution adaptées à ce type de problème sont de plusieurs sortes [4,6,12]. Elles s'accordent toutes à dire, cependant, qu'une fois le régime stationnaire atteint, comme le système est en équilibre énergétique. La variation du travail des forces en présence est nulle. C'est dans la transcription de ce principe du travail minimal que varient les méthodes. Chaque méthode se différencie par le moyen qu'elle utilise de calculer la force, le déplacement, et la variation de fréquence moyenne liés au phénomène non-linéaire étudié.

En fin de compte, on dit que les solutions en déplacement et en force sont décalées en fréquences par rapport à la fréquence de résonance à vide, déphasées et qu'elles sont solutions de l'équation fondamentale de la dynamique.

La méthode la plus utilisée [6] consiste dans le cas d'un système symétrique, à écrire l'équation complexe associée à l'équation fondamentale de la dynamique sur chaque cycle d'oscillation. On trouve ainsi la loi qui relie la fréquence de réponse non linéaire et le déphasage en fonction; à la fois; de l'amplitude et de l'incursion en déplacement.

En effet, typiquement, la réponse d'un système non linéaire en force ou en déplacement varie en fonction de l'amplitude de la sollicitation de départ de façon non linéaire. Prenons l'exemple très simple de l'oscillateur vibrant entre deux ressorts de même raideur k_A situés de part et d'autre de son trajet d'amplitude à vide (Figure 22). Selon la raideur de ces ressorts annexes, le système sera durcissant si ils sont plus raides que la raideur propre de l'oscillateur et mollissant s'ils sont moins raides. Dans les deux cas mollissant et durcissant, la représentation [Force-Déplacement] et l'équation fondamentale du mouvement résument l'interaction {Oscillateur-Ressort}.

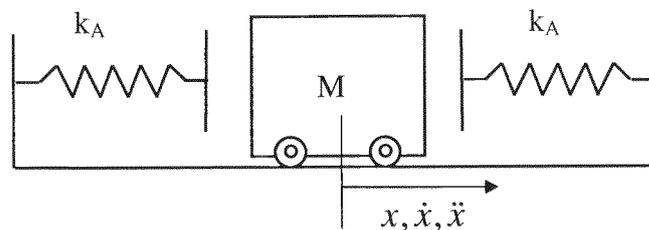


Figure 22 : Schéma de principe associé à la vibration d'un oscillateur de masse M qui vient rencontrer deux ressorts de même raideur k_A situés de part et d'autre de son trajet à vide. Si la raideur propre de l'oscillateur plus grande que k_A , le système est mollissant, sinon il est durcissant.

Si l'on suppose que le régime permanent est atteint et que la force et le déplacement répondent à une fréquence Ω , on peut calculer le lieu des points Ω en fonction de la fréquence à vide ω_0 et des raideurs annexes k_A . On obtient les courbes caractéristiques [Forces-Déplacement] et [Amplitude-Fréquence] illustrées dans la Figure 23 :

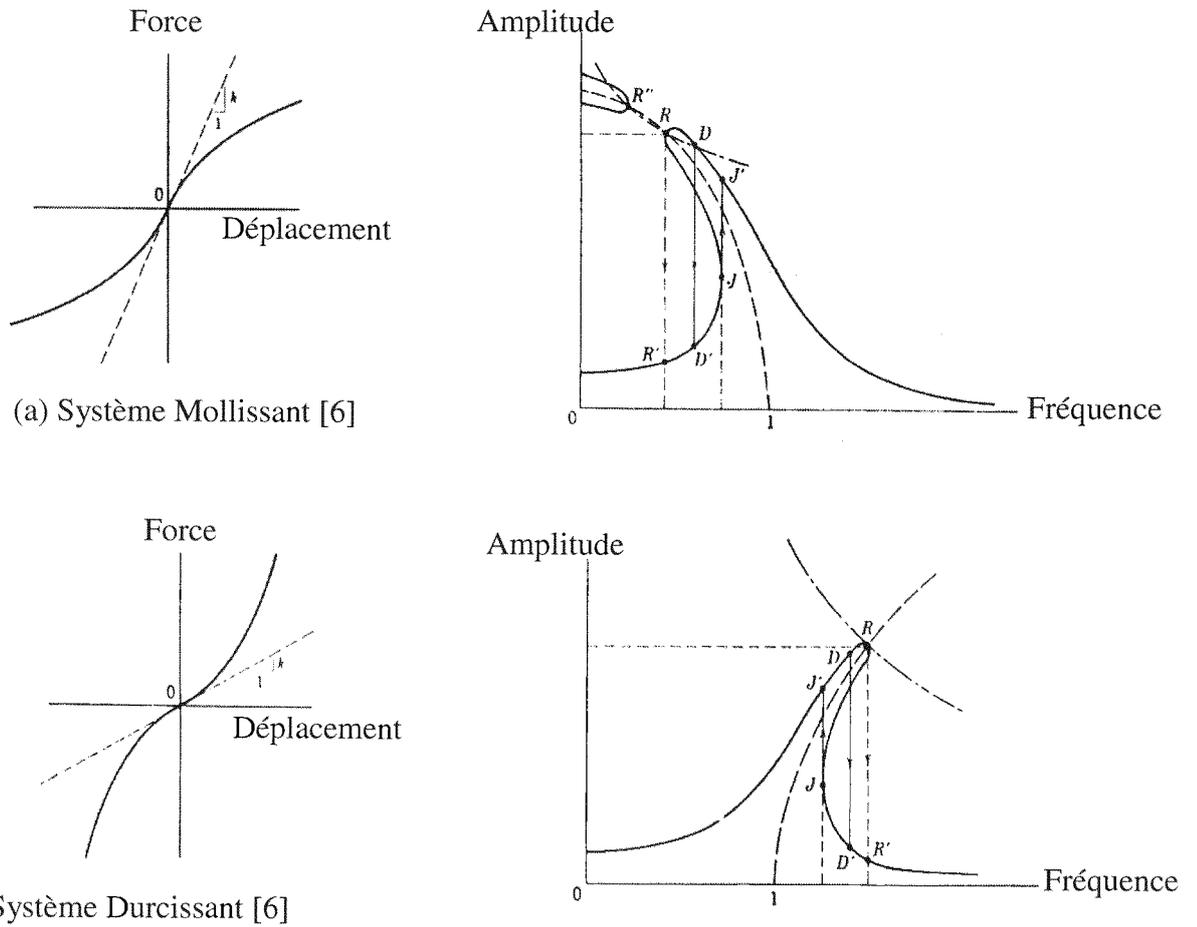


Figure 23 : Courbes caractéristiques [Force-Déplacement] et [Amplitude-Fréquence] associées au système mécanique non-linéaire mollissant (a) et durcissant (b). Explication des légendes §III.3.2.a

Signatures expérimentales non-linéaires

Du point de vue de la mesure expérimentale des courbes [Amplitude-Fréquence], on est confronté à l'apparition d'une hystérésis (Figure 23).

Ainsi dans un système durcissant, quand on réalise un balayage des basses fréquences vers les hautes fréquences, on s'aperçoit que le système suit la branche d'amplitude jusqu'à atteindre le point R (voir figure ci-dessus). Le système étant conduit en fréquence, il ne peut plus suivre la courbe théorique : l'amplitude décroît alors subitement de R en R'. C'est la première instabilité. De même, aux fréquences descendantes, on suit la courbe de réponse en amplitude jusqu'en J et alors expérimentalement, on force le système à répondre en J' puis à suivre la courbe théorique de réponse en amplitude.

Pour un système mollissant, on observe les même figures hystérétiques, mais simplement le pic de résonance étant dévié vers la gauche, c'est aux fréquences montantes que le système saute de J en J' . Aux fréquences descendantes, on observe l'instabilité lié à la résonance d'amplitude : on passe de R en R' .

III.3.2.b. Cas du mode contact Intermittent

L'application de ce type de résolution au cas du mode contact intermittent est un peu plus compliquée. En effet, le système n'est plus symétrique dans la représentation [Force-Déplacement]. Il faut considérer que, durant la phase de vol au dessus de la surface, la pointe suit la loi fondamentale de la dynamique sans interactions et que, au contact, elle suit la loi non linéaire. Il faut donc pouvoir exprimer dans la loi non linéaire l'évolution de la raideur et de l'amortissement avec le déplacement induit par la vibration du levier.

Le schéma rhéologique équivalent est illustré Figure 24 :

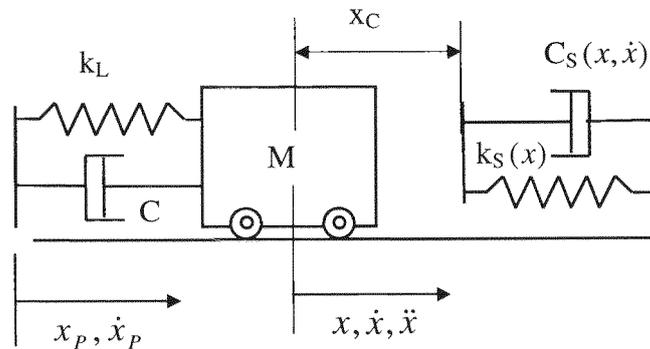


Figure 24 : Schéma de principe du mode Contact Intermittent. Un levier d'AFM de raideur k_L et d'amortissement C est entraîné en vibration par un piézo-électrique (x_p, \dot{x}_p) . Il vient toucher la surface au cours de sa vibration. La réponse de la surface est modélisée par une raideur k_S en parallèle avec un amortissement C_S . Ils dépendent de l'incursion de la pointe (x, \dot{x}, \ddot{x}) dans le matériau.

Les deux équations fondamentales dans la période sans interactions (Équation 1) et dans la période avec interactions (Équation 2) sont les suivantes :

$$M\ddot{x} + C\dot{x} + k_L x = C\dot{x}_p + k_L x_p \quad \text{Équation 1}$$

$$M\ddot{x} + (C + C_S(x, \dot{x}))\dot{x} + (k_L + k_S(x))x = C\dot{x}_p + k_L x_p \quad \text{Équation 2}$$

Pour achever la résolution non-linéaire, il faut donner en complément le diagramme [Charge-Déplacement] associé au système.

Considérons le matériau comme étant élastique linéaire de module d'Young E . L'énergie d'adhésion entre le matériau et la pointe fait apparaître une force adhésive F_{ADH} . On considérera enfin que la pointe touche la surface à la distance x_C .

Il faut maintenant exprimer la raideur $k_s(x)$ et l'amortissement $C_s(x, \dot{x})$ en fonction de x . Nous avons adopté le point de vue, dans cette étude, de considérer la raideur et l'amortissement de la surface comme étant égaux à *la raideur et l'amortissement moyennés sur la distance d'interaction de la raideur et de l'amortissement à vide et de la raideur et de l'amortissement au contact* (voir §II.3.2.d à suivre).

La théorie de Hertz ([8,35], §I.6.2.c) nous permet d'estimer la raideur de contact $\langle K \rangle$ entre la pointe et la surface comme étant égale à :

$$\langle K \rangle = 2E^* \sqrt{R\delta}$$

avec δ l'enfoncement élastique dans le matériau et R le rayon composé de la surface et de la pointe.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{POINTE}} + \frac{1}{R_{SURFACE}}$$

E^* représente le module composé de la surface et de la pointe.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_{POINTE}} + \frac{1}{E_{SURFACE}}$$

On peut de même écrire le déphasage moyen entre la vibration à vide et celle au contact comme égale à :

$$\tan \Phi = \frac{\langle C \rangle \Omega}{\langle K \rangle - m\Omega^2}$$

On peut décomposer les contributions à l'existence d'un déphasage comme provenant de deux origines :

① Une origine liée à la conduite de l'expérience, c'est à dire aux paramètres expérimentaux : la raideur et l'amortissement de la pointe, l'amplitude à vide et l'amplitude de travail, la fréquence de travail, le rayon de courbure de la pointe.

② Une origine liée au matériau lui-même : le module d'Young de la surface, l'amortissement du matériau et le rayon de courbure au point de contact.

Ainsi peut on estimer que pour une expérience donnée dans des conditions fixées, *sur un matériau homogène à priori, c'est la raideur de contact qui va donner naissance à un contraste de phase*. C'est un phénomène encore peu reconnu mais que l'on peut révéler.

III.3.2.c. Influence du rayon mécanique de contact

Cas d'un matériau homogène

Considérons une expérience menée sur un échantillon homogène : le polystyrène (Figure 25).

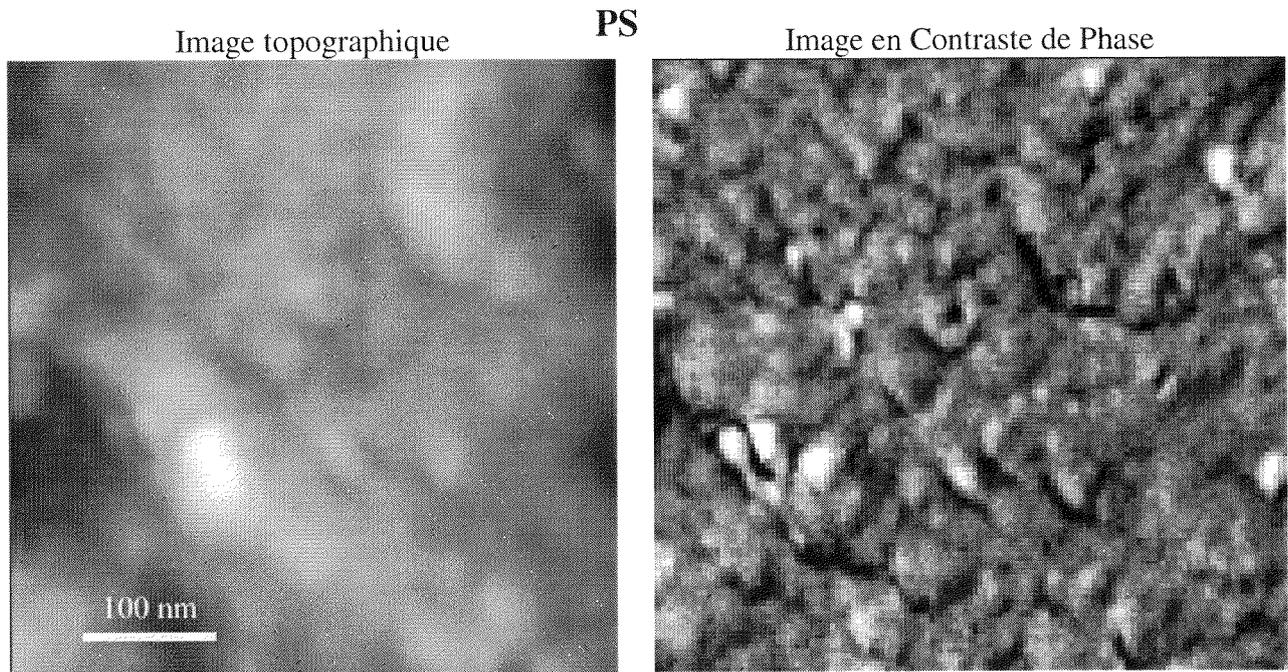


Figure 25 : Images AFM réalisées en mode Contact Intermittent sur du Polystyrène. Images de 500nm par 500nm de topographie (gauche) et de contraste de phase (droite). L'image de phase fait apparaître une hétérogénéité de la réponse mécanique en surface.

A paramètres expérimentaux constants, l'image en contraste de phase associée à l'image topographique (Figure 25) révèle un contraste difficilement appréciable en terme de grandeurs mécaniques intrinsèques pour matériau réellement homogène. Utilisons l'image topographique pour calculer l'image en rayon de courbure associée (§ II.2.3.a) (Figure 26).

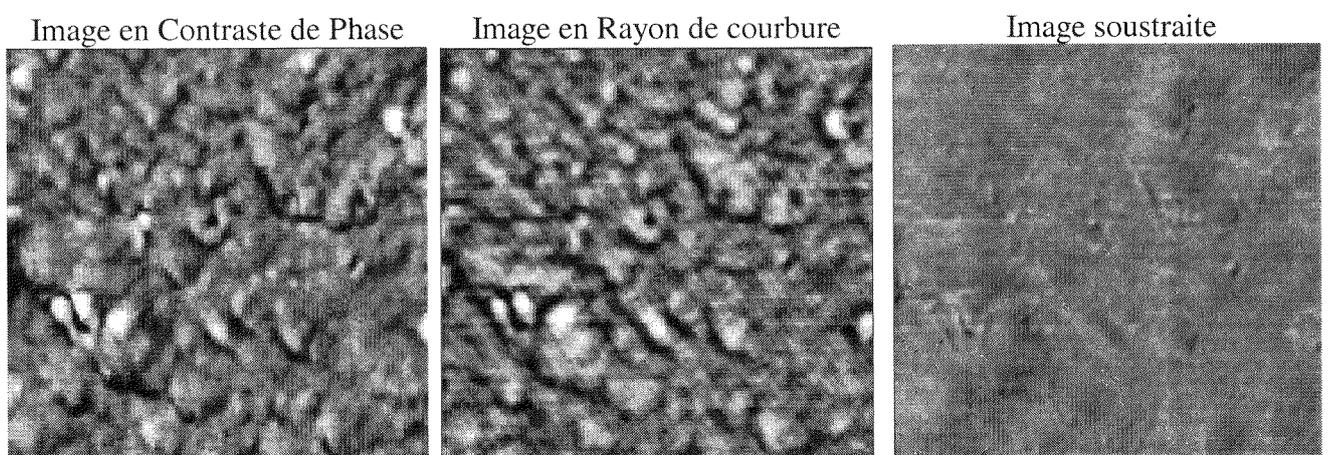


Figure 26 : Comparaison des images en Contraste de phase (gauche), Rayon de courbure local (centre) calculée à partir de l'image de topographie sur du PS. Les deux images (gauche et centre) sont normalisées autour de leur moyenne à plus ou moins trois fois leur écart-type. A droite, on retrouve l'image résultant de la soustraction des deux images en phase et en rayon de courbure. L'hétérogénéité de surface disparaît révélant l'importance du rayon de courbure local dans la réponse mécanique {Pointe-Echantillon}.

L'image en rayon de courbure équivalent fait naître un contraste qui, a priori, est très similaire à l'image en contraste de phase. Normalisons les deux images pour pouvoir les comparer mathématiquement. On norme les histogrammes de gris autour de la moyenne à plus ou moins trois fois l'écart type. On peut alors envisager la soustraction des deux images (voir Figure 26) : au premier ordre on voit que les contrastes disparaissent pour laisser la place à deux images dont les niveaux de gris sont plus ou moins de même valeurs.

On note donc ici que la présence d'un contraste de phase associé à un échantillon homogène dans ses propriétés mécaniques, ne provient pas au premier ordre de l'anisotropie de surface du matériau mais réellement du contraste issu de la *variation de la topographie de surface*, contraste certes mécanique mais non liés aux propriétés intrinsèques du matériau.

Cependant au second ordre (Figure 27), on peut réduire l'échelle de niveau de gris en vérifiant que les niveaux de gris concernés ont toujours une signification réaliste par rapport à l'image de départ. On constate alors qu'il apparaît sur l'image en contraste de phase, un contraste différent de celui lié à la topographie et au rayon de courbure. Ce contraste pourrait correspondre à une anisotropie locale des propriétés mécaniques comme celle révélée au §III.2.2.

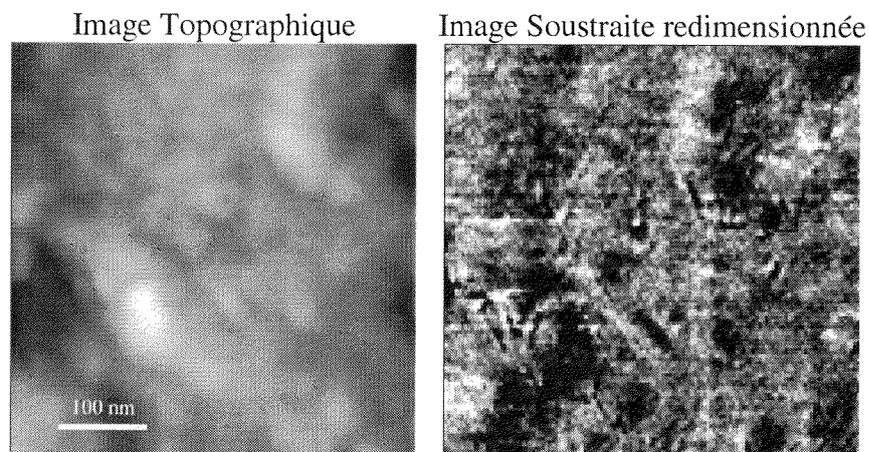


Figure 27 : Comparaison des deux images topographie (gauche) et image soustraite phase moins rayon de courbure redimensionnée (droite) pour faire apparaître les contrastes mécaniques locaux du second ordre. Le matériau PS semble hétérogène en surface mais plus du tout dans les proportions et la localisation du l'image en contraste de phase.

Cas d'un échantillon hétérogène

Si l'on considère maintenant un échantillon que l'on sait hétérogène dans la composition comme un alliage de polymères composés d'inclusions élastomériques dans une matrice plus rigide (PP Choc), on s'aperçoit que le contraste de phase et celui en rayon de courbure, même s'ils sont similaires sur les parties homogènes de la matrice, sont très différents sur les parties élastomères (Figure 28). L'image en contraste de phase tient donc aussi compte des hétérogénéité de composition du matériau.

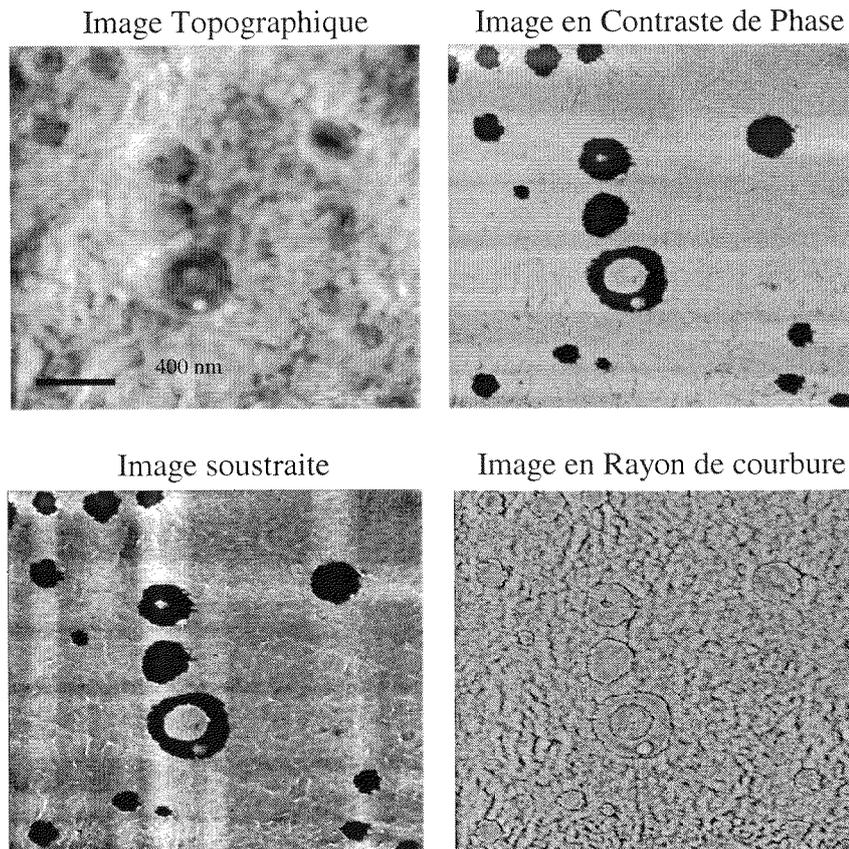


Figure 28 : Images AFM réalisées en mode contact Intermittent sur un alliage de PP Choc (Polypropylène et élastomère). Images de $2\mu\text{m}$ par $2\mu\text{m}$ de topographie (en haut à gauche), de contraste de phase (en haut à droite), en rayon de courbure local (en bas à droite), image soustraite (en bas en gauche). Sur un échantillon hétérogène en composition, l'effet du rayon de courbure local ne permet pas d'expliquer le contraste observé sur l'image de phase.

Pour pousser plus loin cette investigation et essayer de relier le niveau de gris aux valeurs de propriétés mécaniques du matériau, il faut développer la résolution du modèle non-linéaire associé.

III.3.2.d. Modélisation de la Raideur et de l'Amortissement du Contact

Nous avons vu au §III.3.2.b qu'il fallait estimer $K_S(x)$ et $C_S(x, \dot{x})$ pour accéder à la réponse non-linéaire du système vibrant Pointe-Surface. Essayons d'écrire une expression de la raideur moyenne de contact. Pour mieux expliquer quelle raideur de contact nous avons utilisé dans notre modélisation, regardons les quatre figures qui suivent (de la Figure 29 à la Figure 32), illustrant chacune quatre cas expérimentaux distincts. La raideur moyenne choisie en chaque point de la représentation [Force-Déplacement] est la raideur apparente du système notée $\langle K \rangle$:

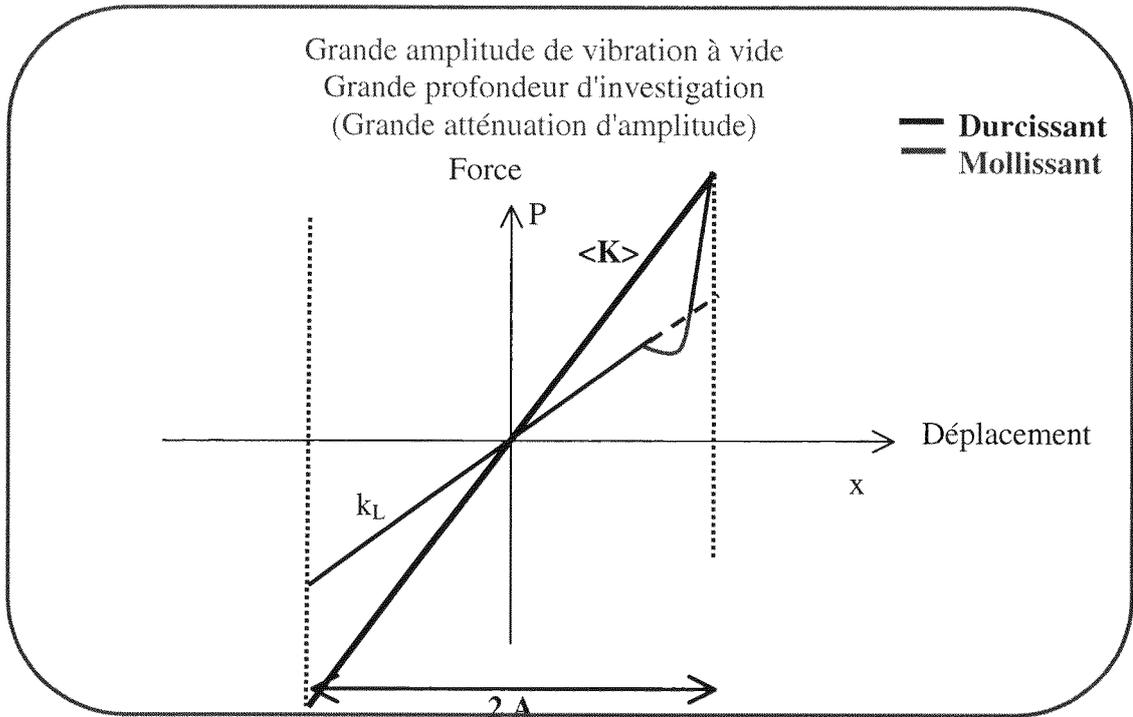


Figure 29 : Illustration de la raideur apparente utilisée dans notre modélisation pour résoudre les équations non-linéaire du contact en mode intermittent. On modélise ici dans une représentation [Force-Déplacement] un système vibrant avec une grande amplitude à vide A et en régime de contact répulsif (grande atténuation d'amplitude). La courbe noire illustre la réponse à vide du levier de raideur k_L . La partie rouge représente la réponse au contact dans le régime attractif, la courbe bleue la réponse du levier au contact dans le régime répulsif. On considérera alors que le système est globalement durcissant ($K > k_L$).

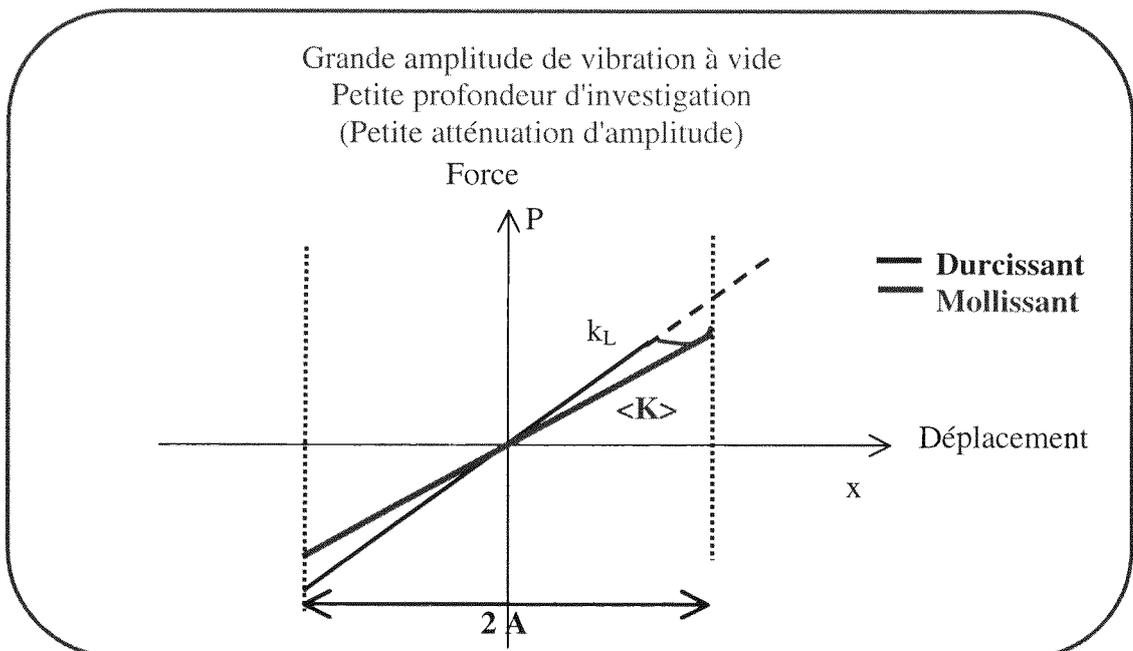


Figure 30 : Illustration de la raideur apparente utilisée dans notre modélisation pour résoudre les équations non-linéaire du contact en mode intermittent. On modélise ici dans une représentation [Force-Déplacement] un système vibrant avec une grande amplitude à vide A et en régime de contact attractif (petite atténuation d'amplitude). La courbe noire illustre la réponse à vide du levier de raideur k_L . La partie rouge représente la réponse au contact dans le régime attractif. Le système est globalement mollissant ($K < k_L$).

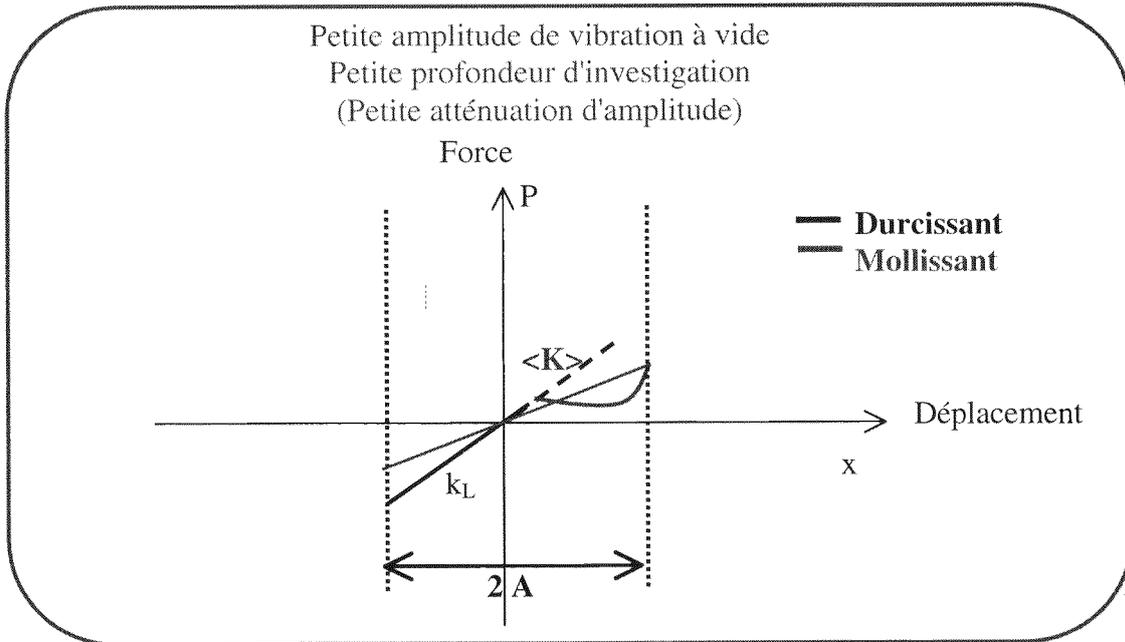


Figure 31 : Illustration de la raideur apparente utilisée dans notre modélisation pour résoudre les équations non-linéaire du contact en mode intermittent. On modélise ici dans une représentation [Force-Déplacement] un système vibrant avec une petite amplitude à vide A et en régime de contact attractif (petite atténuation d'amplitude). La courbe noire illustre la réponse à vide du levier de raideur k_L . La partie rouge représente la réponse au contact dans le régime attractif. Le système est globalement mollissant ($K < k_L$).

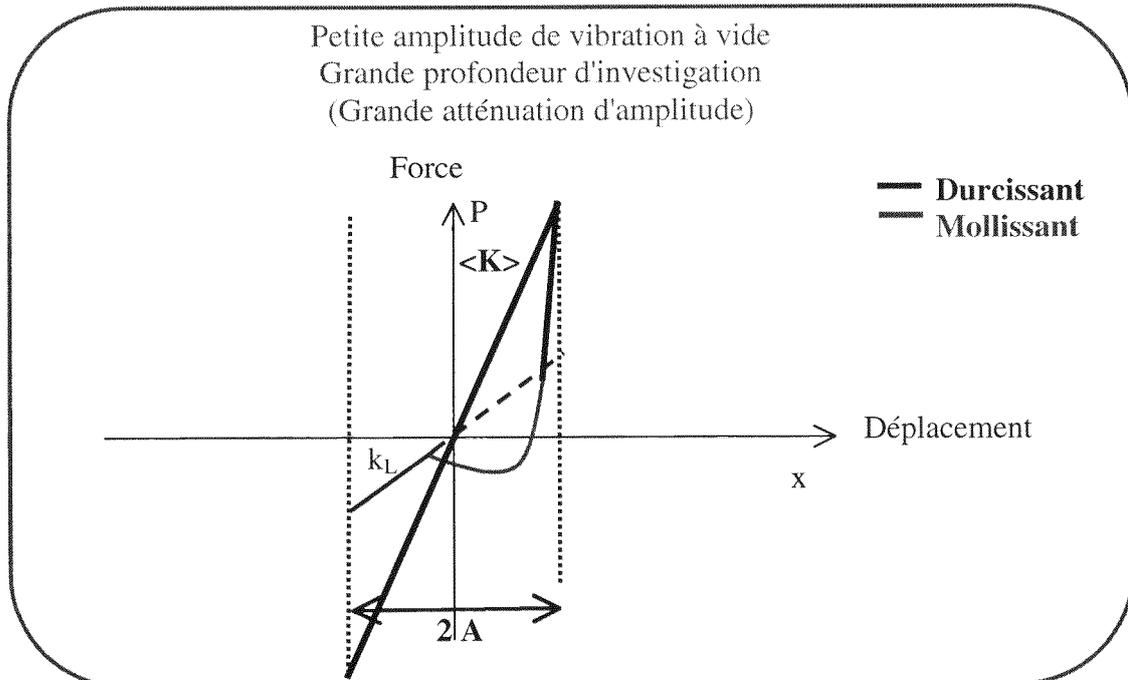


Figure 32 : Illustration de la raideur apparente utilisée dans notre modélisation pour résoudre les équations non-linéaire du contact en mode intermittent. On modélise ici dans une représentation [Force-Déplacement] un système vibrant avec une petite amplitude à vide A et en régime de contact répulsif (grande atténuation d'amplitude). La courbe noire illustre la réponse à vide du levier de raideur k_L . La partie rouge illustre la réponse au contact dans le régime attractif, la courbe bleue illustre à réponse du levier au contact dans le régime répulsif. On considérera que le système est globalement durcissant ($K > k_L$).

Les quatre figures précédentes (Figure 29 à Figure 32) illustrent quatre cas distincts : petite amplitude de vibration et régime attractif (Figure 29) ou répulsif (Figure 30); grande amplitude de vibration et régime attractif (Figure 31) ou répulsif (Figure 32). On voit l'effet de la raideur de contact sur la raideur moyenne du système.

De façon plus précise, la raideur moyenne est calculée en utilisant la loi présentée dans la Figure 33 :

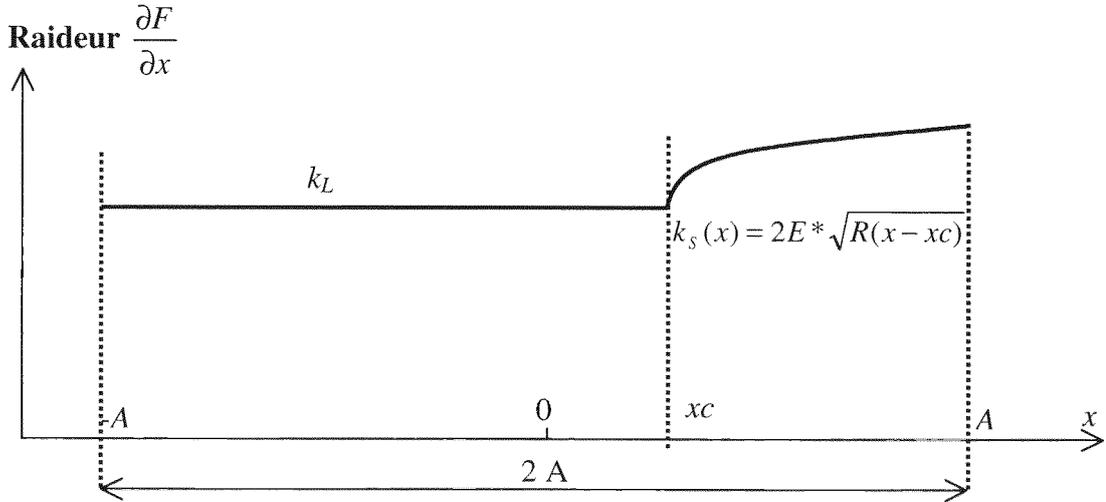


Figure 33 : Illustration dans le diagramme [Raideur, Déplacement] de l'évolution de la raideur du système vibrant en mode contact Intermittent. Dans un premier temps de $-A$ à x_c , le levier vole au dessus de la surface. Dans un second temps de x_c à A , la pointe est en contact de type Hertzien sphère-plan avec la surface.

On écrit alors $k_L + k_s(x) = \langle k \rangle = \frac{1}{xc + A} \int_{-A}^{xc} k_L x dx + \frac{1}{A - xc} \int_{xc}^A 2E^* \sqrt{R(x - xc)} dx$ qui est la raideur moyenne du système non linéaire oscillant.

L'amortissement se calcule par des considérations énergétiques en faisant le bilan de l'énergie dissipée dans le contact (on fait intervenir dans le calcul de l'amortissement, la force adhésive rencontrée lors du contact) [7]. On arrive ainsi à un système symétrisé qui peut se résoudre de la façon traditionnelle [6].

$$\langle C\omega \rangle = \frac{1}{2} \frac{F_{ADH}^2}{k_L} + \frac{3}{5} \frac{F_{ADH}^{5/3}}{\left(\frac{4E'\sqrt{R}}{3}\right)^{2/3}} + \frac{\pi}{4} E'' \sqrt{2RA} \left(A - xc - \frac{F_{ADH}}{k_L} \right)^2$$

On aboutit ainsi à l'équation des lieux de fréquences de résonances Ω en fonction de k_L (la raideur du levier), xc (le point de contact), A_0 (l'amplitude à vide), ω (la fréquence de travail), A (l'amplitude de travail) F_{ADH} (la force adhésive), E' (le module de restitution), R (le rayon mécanique de contact) et E'' (le module de perte).

$$\Omega^2 = 1 + \frac{\frac{2}{3} E' \sqrt{R} \left(A - xc - \frac{F_{ADH}}{k_L} \right)^{3/2} - F_{ADH}}{k_L A} - \omega^2$$

L'équation implicite solution du problème s'écrit alors (Q facteur de qualité de la pointe) :

$$A = \frac{A_0 \sqrt{Q^2 + \omega^2}}{Q^2 \sqrt{(1 - \Omega^2)^2 + \left(\frac{\langle C\omega \rangle}{\pi k_L A^2} + \frac{\Omega}{Q} \right)^2}}$$

III.3.3. Modèle et expériences

III.3.3.a. Réponses non linéaires expérimentales

On peut valider ce modèle en essayant de simuler des résultats expérimentaux obtenus. En effet si on enregistre la réponse en amplitude à un balayage en fréquence, on peut s'apercevoir que le système est effectivement non linéaire. En effet on reconnaît la signature hystérétique d'instabilité expérimentale associé au système non linéaire balayé à fréquence montante puis descendante (Figure 34). On constate de plus en regardant le signal de phase aux fréquences montantes et descendantes (Figure 35), qu'expérimentalement, on observe deux hystérèses, une hystérèse mollissante (à gauche du pic de résonance avec un instabilité plus grande aux fréquences descendantes) et une hystérèse durcissante (à droite du pic avec un instabilité plus grandes aux fréquences montantes).

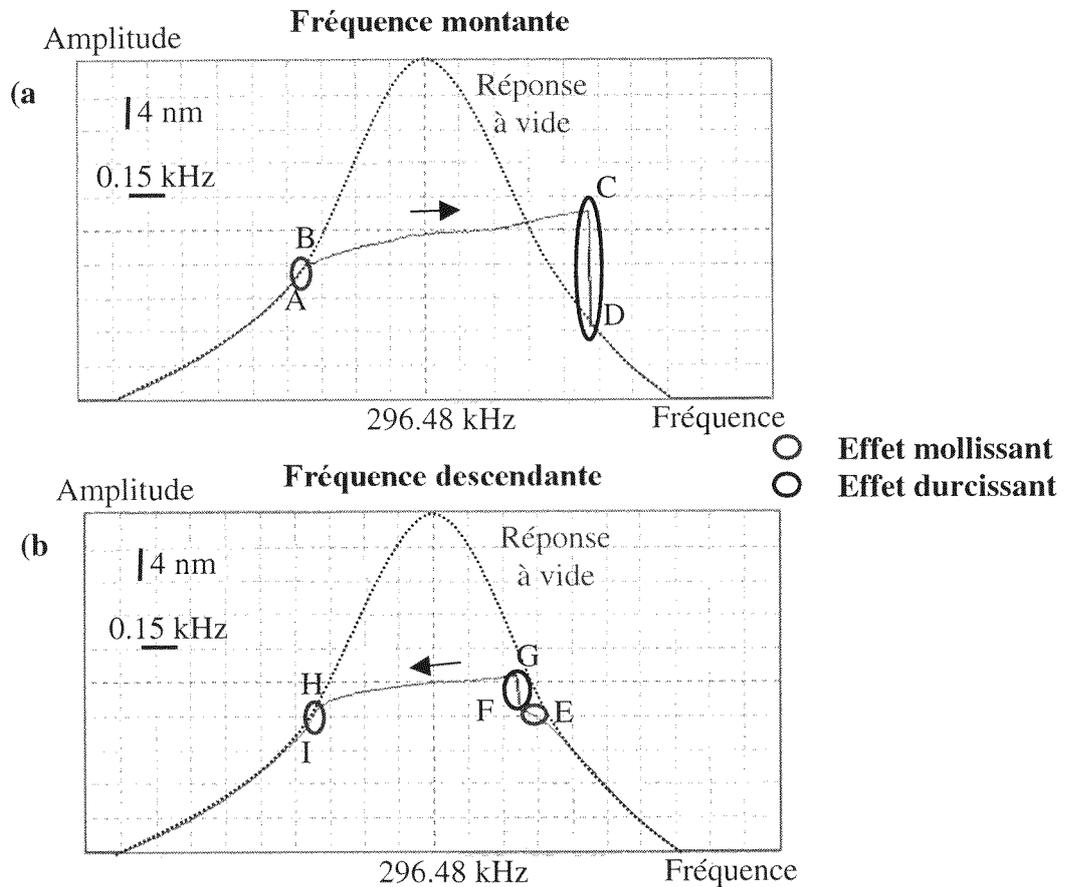


Figure 34 : Réponses [Amplitude-Fréquence] expérimentales obtenues localement en mode contact intermittent à fréquence montante (a) et fréquence descendante (b). On reconnaît bien une signature non-linéaire (apparition d'hystérèses différentes à fréquence montante et descendante). La courbe verte représente la réponse à vide du levier (réponse harmonique). On peut isoler sur chaque courbe expérimentale les zones où l'effet hystérétique non-linéaire est durcissant (bleu) et les zones où l'effet hystérétique non-linéaire est mollissant (rouge).

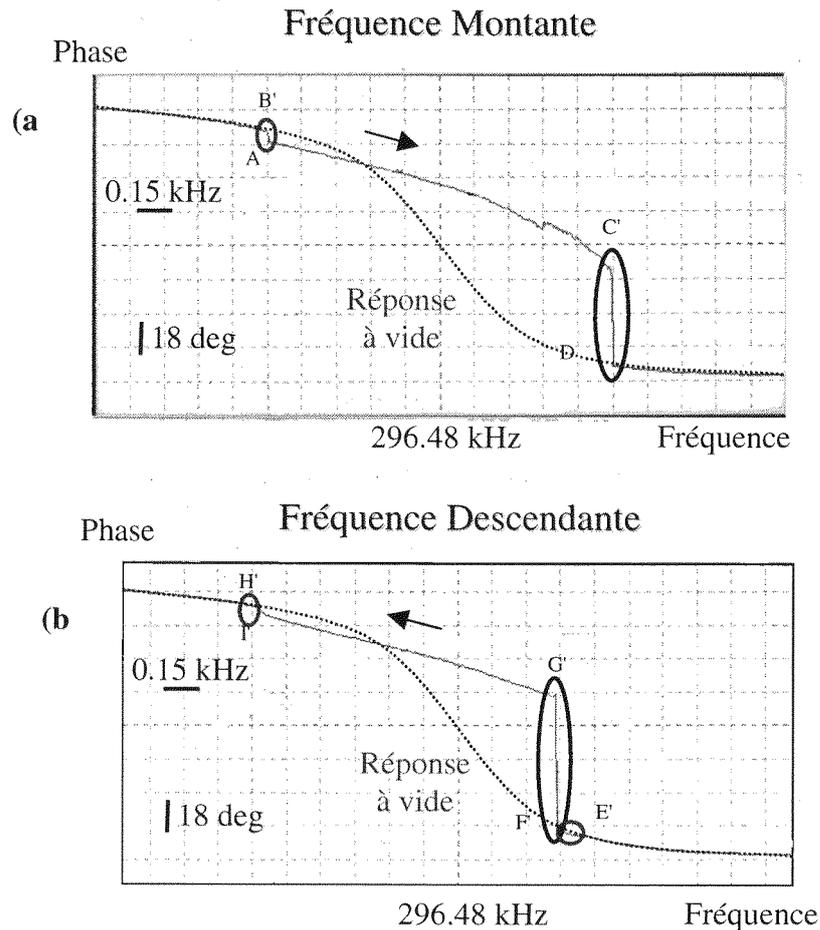


Figure 35 : Réponses [Phase-Fréquence] expérimentales obtenues localement en mode contact intermittent à fréquence montante (a) et fréquence descendante (b). On reconnaît bien une signature non-linéaire (apparition d'hystérèses différentes à fréquence montante et descendante). La courbe verte représente la réponse à vide du levier (réponse harmonique). On peut isoler sur chaque courbe expérimentale les zones où l'effet hystérétique non-linéaire est durcissant (bleu) et les zones où l'effet hystérétique non-linéaire est mollissant (rouge).

On retrouve ici une illustration des cas de figures envisagée au paragraphe III.3.2.e. Quand la pointe arrive dans le domaine d'interaction attractive au dessus de la surface, le système devient mollissant car la raideur des forces de surface attire la pointe. Quand la pointe rentre en régime répulsif, le système devient alors durcissant.

Ainsi les cycles (ABHI et A'B'H'I') correspondent-ils au phénomène mollissant; les cycles (CDEFG et C'D'E'F'G') au phénomène durcissant. Le passage de EF (E'F') correspond à nouveau au système mollissant. En effet, quand l'amplitude réaugmente, lors du balayage à fréquence descendante, la pointe rentre à nouveau dans le régime attractif de la surface, ce qui se traduit par une réponse mollissante du système.

III.3.3.b. Modélisation

Pour obtenir la solution graphique issue de notre modélisation, nous avons utilisé le logiciel Maple V et sa capacité à résoudre les équations implicites (§III.3.2.c). Ceci évite l'écueil important de toutes les modélisations de ce types de système c'est à dire, le calcul d'une

solution temporelle qui est définie sur la base d'une constante de temps donc d'une hypothèse de plus. Dans notre cas, cette hypothèse est inutile et nous avons accès aux réponses [Amplitude-Fréquence] et [Phase-Fréquence] du système dans son état stationnaire. Cette modélisation conduit à l'obtention des courbes théoriques suivantes (Figure 36) :

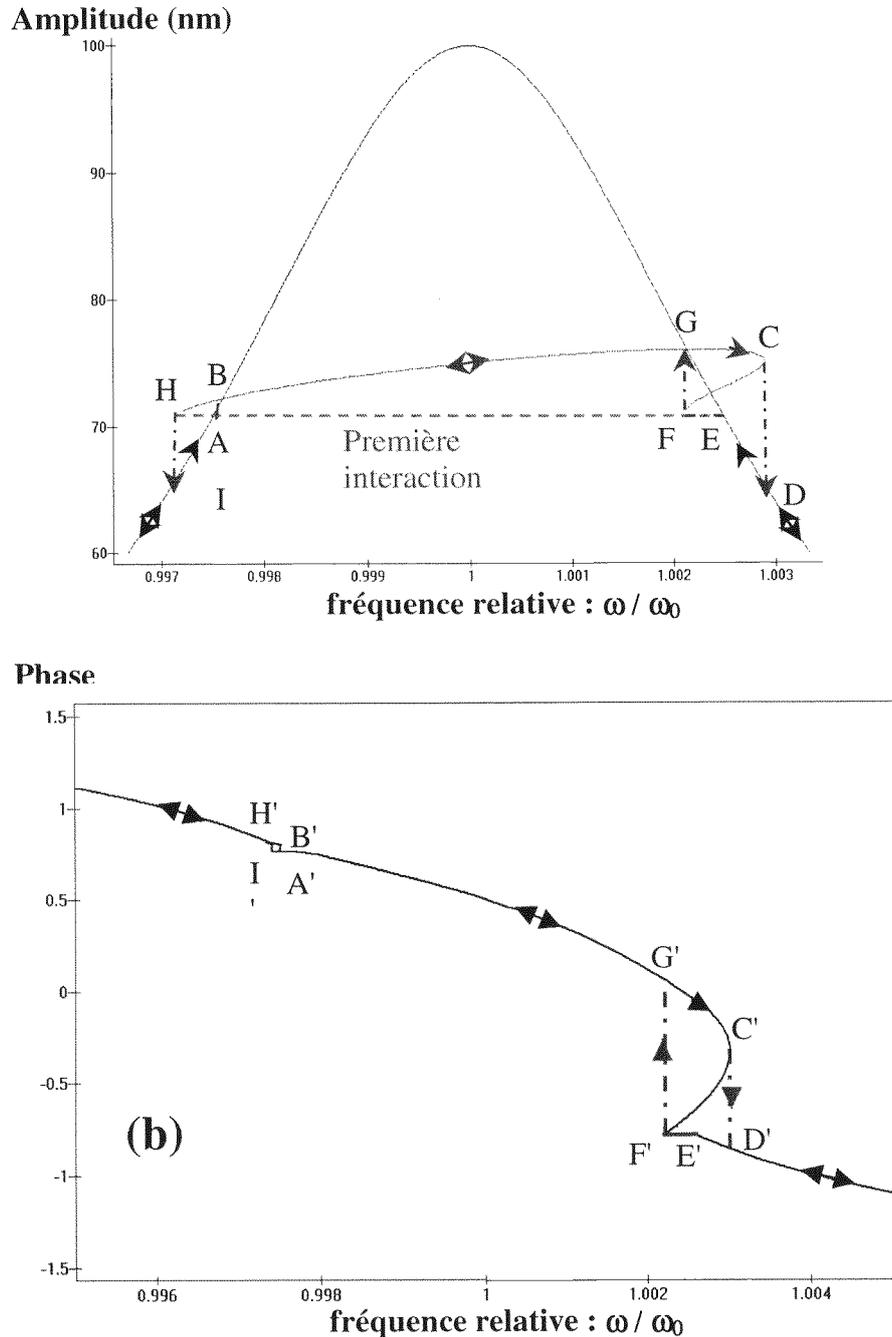


Figure 36 : Modélisation des réponses [Amplitude-fréquence] (a) et [Phase-fréquence] (b) du système oscillant en mode contact intermittent. On repère les mêmes transitions hystérétiques que sur les courbes expérimentales. En se fixant les paramètres expérimentaux, on détermine de façon unique la force adhésive, le module de perte et le module de restitution du matériau.

Ces courbes sont obtenues en fixant des paramètres expérimentaux :

$$A_0=100\text{nm}, K=50\text{N/m}, R=30\text{nm}, Q=200, x_c=26\text{nm}.$$

On détermine ainsi de façon unique, les paramètres mécaniques :

$$E'=0.48 \text{ GPa}, E''=1.1 \text{ GPa}, F_{ad}= 5 \text{ nN}$$

On obtient ces paramètres expérimentaux à l'aide de points caractéristiques de la courbe expérimentale de réponse en amplitude. Le facteur de qualité Q est estimé par la largeur à mi-hauteur du pic de résonance sans contact. La raideur k_L est estimée par la géométrie du levier et la valeur de sa première fréquence de résonance. L'amplitude à vide A_0 est fixée et la valeur R du rayon de courbure est calculée par la méthode des rayons de courbure (§II.2.3.b). La courbe de réponse en phase sert alors de vérification pour savoir si les paramètres injectés ne donnent pas de réponse en phase déconnectée de la réponse en phase expérimentale. Dans toutes nos simulations les réponses en phase ont toujours corroborés les paramètres fixés sur la courbe de réponse en amplitude.

III.3.3.c. Implications induites par la modélisation

On reconnaît sur les courbes théoriques (Figure 36), toutes les instabilités mollissantes et durcissantes qui arrivent lors des différents balayages en fréquence expérimentaux de notre système (Figure 34 et Figure 35). L'étendue des instabilités mollissantes et durcissantes en terme d'amplitude et de phase issue du modèle sont toujours très proche de la mesure effectuée sur les courbes expérimentales.

L'interprétation de ces résultats débouchent sur plusieurs points intéressants. On peut comparer les résultats obtenus avec ceux issus d'essais mécaniques réalisés par d'autres techniques expérimentales. On peut d'abord les comparer avec les essais issus d'essai DMA.

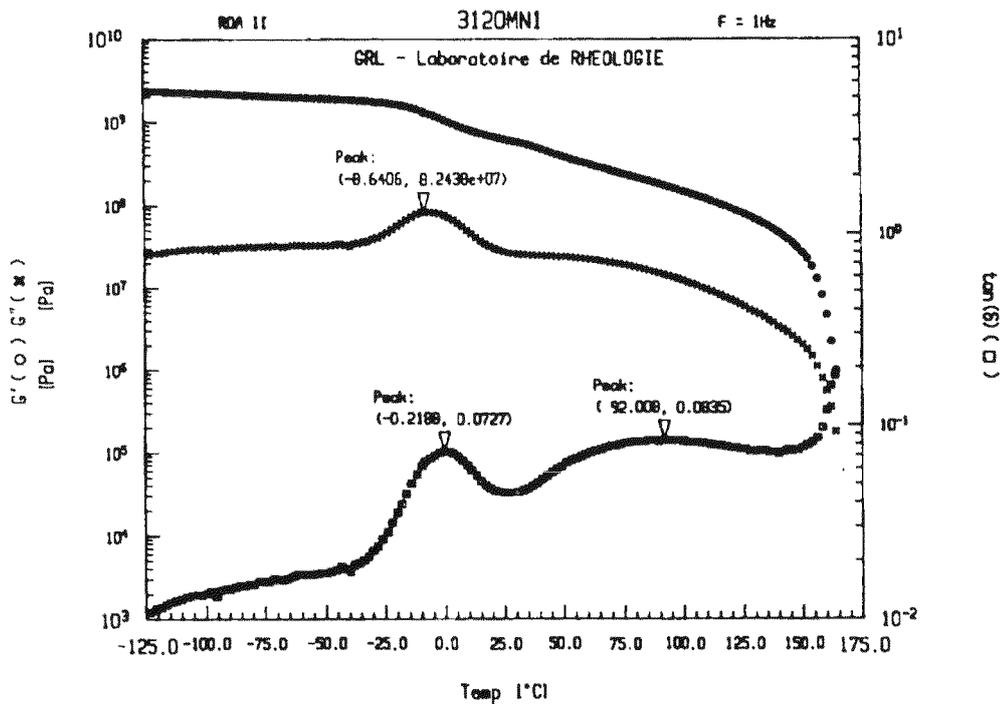


Figure 37 : Essai mécanique DMA réalisé en torsion à 1 Hz sur du polypropylène.

Les courbes de torsion réalisées en température à 1 Hz laisse estimer le module d'Young à 0.5 GPa ce qui est très proche de la valeur obtenue par AFM avec ce modèle. Il est important de ne pas confondre la fréquence d'excitation de la pointe (soit 300 kHz) avec la fréquence avec laquelle le matériau est sollicité. En régime stationnaire, la pointe va pénétrer puis ressortir de

façon moyenne du matériau avec le temps mis pour réaliser le balayage en fréquence. Expérimentalement ce temps d'acquisition correspond à peu près à 1 seconde. Il est difficile d'estimer le temps caractéristique de la mesure mécanique qu'on effectue en AFM.

La force adhésive mesurée est de 5nN ce qui correspond dans le cadre de la théorie DMT à une énergie de surface de l'ordre de 13 mJ/m², ce qui semble acceptable par rapport au type de matériau testé.

Le résultat surprenant de cette modélisation concerne le module de dissipation dont la valeur est plus élevée que celle mesurée par la méthode DMA d'un ordre de grandeur. Deux explications émergent : Soit il s'agit d'un problème de modélisation lié soit à la lecture des paramètres expérimentaux, soit au modèle lui-même.

Limites de validité du modèle

L'hypothèse d'un problème lié à la lecture des paramètres expérimentaux n'est pas exclue. Si l'on regarde les facteurs de qualité utilisés en mode Contact Intermittent, ils sont assez élevés (autour de 500). Ainsi quand expérimentalement, on s'approche de la résonance d'amplitude, dans l'hypothèse d'un système non-linéaire, l'étrécissement du pic de résonance et le caractère instable de la résonance dans la mesure expérimentale aux fréquences montantes peut faire que le moindre bruit de mesure va déclencher le passage de la branche stable à la branche instable expérimentalement et donc conduire à l'instabilité avant d'être arrivé au vrai point de résonance d'amplitude (voir Figure 38). On surestime alors la dissipation dans le contact.

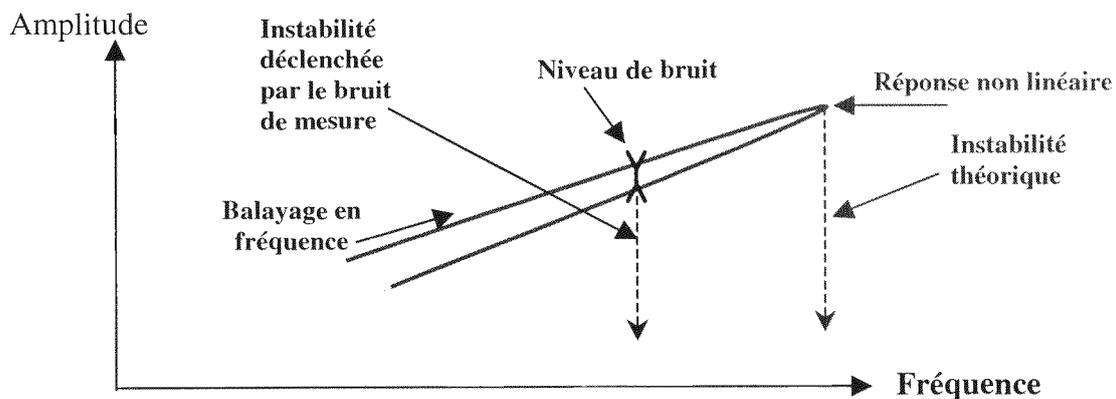


Figure 38 : Représentation schématique de l'influence du niveau de bruit de mesure sur l'instabilité non-linéaire mesurée expérimentalement. La réponse expérimentale sous-estime la réponse non linéaire théorique

L'hypothèse d'un problème lié au modèle n'est pas à rejeter non plus. En effet le calcul du module de perte utilise deux hypothèses fortes. La première est le principe de correspondance qui fait que les module de restitution et de perte suivent les mêmes lois [13]. Ce principe est généralement utilisé dans nombres d'interprétation d'essais mécaniques dynamiques permettant la mesure simultanée de la partie en phase et en quadrature de phase avec la sollicitation (en force ou en déplacement). Elle est donc relativement crédible. L'autre hypothèse utilisée concerne le calcul du terme d'amortissement qui se fait par une méthode intégrale sommant les énergies dissipées dans le système [7]. C'est une méthode souvent utilisée en mécanique non linéaire mais qui a le défaut d'être intégrée donc de ne pas permettre de dévoiler l'oubli d'éventuels facteurs dissipatifs comme une mise en glissement de la pointe sur le matériau par exemple etc...

Hypothèse d'hétérogénéité mécanique en surface

Reste enfin l'hypothèse liée au matériau qui permet de mettre en évidence que proche de la surface, les propriétés mécaniques du matériau polymère tendent à évoluer. La notion de propriété mécanique est, en effet, une notion macroscopique. Les théories élaborées reposent sur la considération d'avoir une matière continue qui obéit aux théories des milieux continus. Or, à l'échelle nanométrique, l'étroite différence séparant la taille de l'atome de l'enfoncement dans la surface ne permet plus de pouvoir considérer la mécanique comme continue. L'arrivée dans cet espace composé d'atomes reliés statistiquement les uns aux autres par des liaisons de différentes forces devrait conduire à une hétérogénéité en profondeur des propriétés mécaniques à la fois conservatives et dissipatives.

Le matériau polymère connaît une double hétérogénéité puisqu'il est constitué d'entité ayant plus ou moins organisée répartie statistiquement en masse autour d'une valeur moyenne. Le volume occupé par cette entité peut être estimé comme celui d'une sphère de rayon appelé rayon de giration [5,13]. On s'attend donc à pouvoir mesurer une double hétérogénéité structurelle. Une d'entre elles concerne l'organisation en terme d'entité dans des volumes sphériques dont le rayon est proche du rayon de giration des entités. L'autre consiste en une hétérogénéité liée au passage de la mécanique des milieux continus à une mécanique statistique. Vues les profondeurs d'investigations, c'est une mesure de l'hétérogénéité liée aux entités polymériques (la distance d'enfoncement est de 29 nm) que notre modélisation semble créditer par la mesure d'un module de dissipation élevé.

De plus, ce point corrobore les mesures de nano-indentation réalisées autour de cette profondeur comme exposé plus tôt dans le manuscrit (§III.2.2).

III.3.4. Réflexions sur le Tapping Mode

III.3.4.a. Hypothèses de travail

Cette modélisation implique plusieurs critiques quant aux travaux généralement rapportés dans la littérature. En effet, l'hypothèse la plus fréquemment rencontrées dans la littérature quand il s'agit de modéliser le Tapping mode, est l'hypothèse qui tend à considérer la réponse du système au contact comme harmonique linéaire [115,121,123,125,126,137,138]. Nous avons essayé de démontrer ici que *la mécanique linéaire n'était pas applicable* au cas du contact intermittent.

D'autres analyses non-linéaires du mode contact intermittent ont été menées [46,114,142], notamment par le groupe de JP Aimé à Bordeaux [23,143,145]. La technique de résolution non linéaire qu'ils appliquent (à l'aide du lagrangien du système et du théorème de travail minimal) lui permet d'analyser les contributions des forces de Van der Waals avant contact. Les applications directes de ce travail sont une imagerie à haute résolution en utilisant en restant dans le domaine attractif de Van der Waals [146].

III.3.4.b. Application à l'imagerie

Grâce à ce modèle, nous pouvons, de plus, essayer de prédire le comportement dans quelques cas expérimentaux. Etudions par exemple l'influence de la réponse mécanique du matériau sur la courbe de réponse [Amplitude-Fréquence]. Nous ne présenterons ici que les courbes modélisées. Elles sont toutes issues de l'interpolation des données expérimentales.

Prenons le cas d'un matériau polymère comme le polypropylène et d'un autre comme l'élastomère qui rentre dans sa composition dans l'alliage PP Choc. Les courbes comparées de réponses en amplitude et en phase en fonction de la fréquence des matériaux étudiés séparément sont montrées ci-après (Figure 39 et Figure 40) :

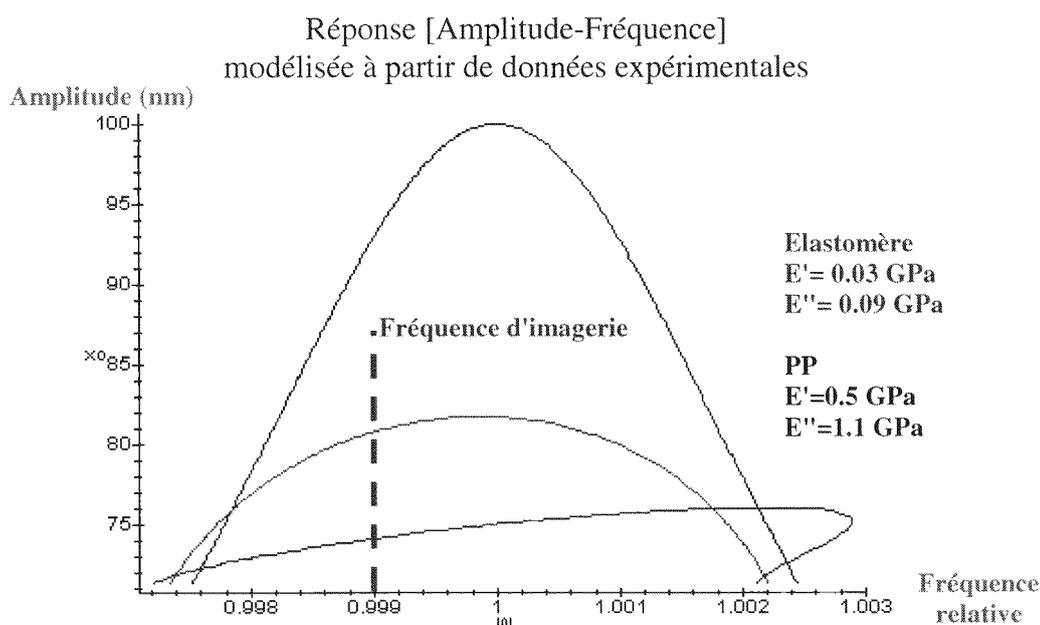


Figure 39 : Réponse [Amplitude-Fréquence] modélisées à partir des données expérimentales obtenues séparément sur la matrice polypropylène (courbe bleue) et sur une inclusion d'élastomère (courbe rouge) dans le mélange PP choc. La courbe noire représente la réponse à vide du levier. La ligne discontinue représente la fréquence de travail à laquelle une image peut être obtenue.

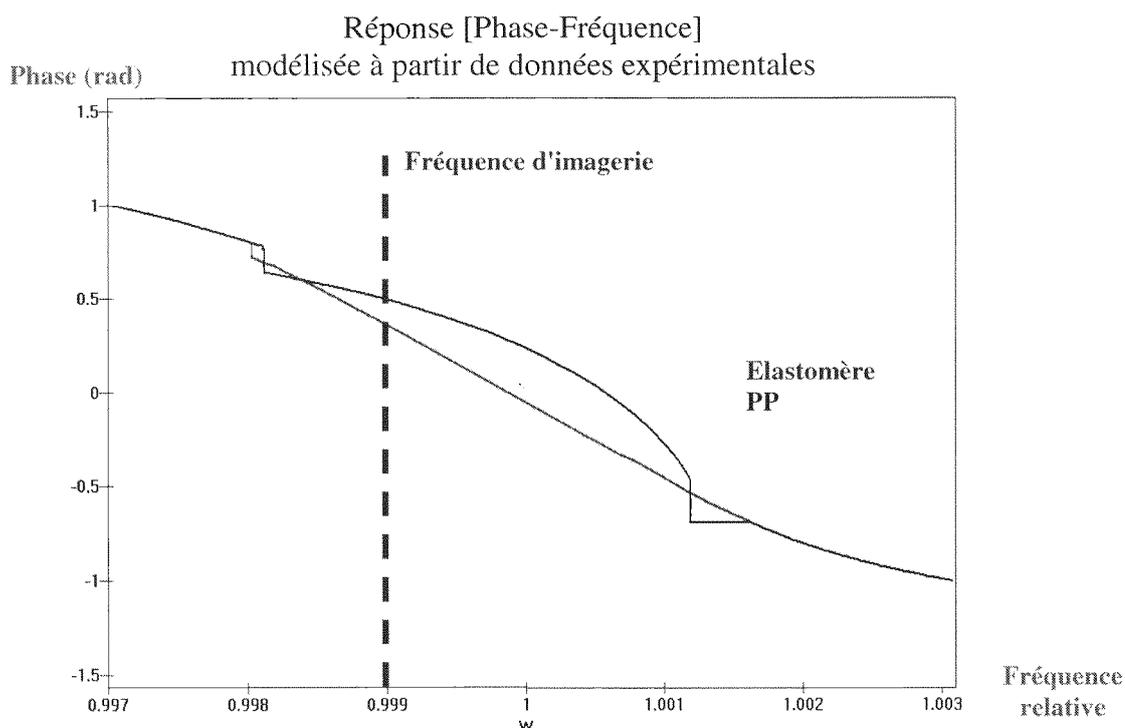


Figure 40 : Réponse [Phase-Fréquence] modélisées à partir des données expérimentales obtenues séparément sur la matrice polypropylène (courbe bleue) et sur une inclusion d'élastomère (courbe rouge) dans le mélange PP choc. La courbe noire représente la réponse à vide du levier. La ligne discontinue représente la fréquence de travail à laquelle une image peut être obtenue.

Notre modélisation montre que les deux réponses de l'élastomère et du PP, sont très différentes. De plus, on voit que cette réponse évolue en fonction de la fréquence de travail. Or dans le processus d'imagerie, on travaille à fréquence imposée et amplitude de travail imposée. Ceci se traduit donc un constat : pour une fréquence donnée, la réponse de la matrice et de l'élastomère sont différentes. Or dans l'image, on travaille à atténuation d'amplitude constante entre l'amplitude à vide et l'amplitude au contact. Les mouvements de la surface sont asservis à cette variation d'amplitude (voir Annexe 3). L'image d'un matériau qui contiendrait à la fois du PP et de l'élastomère (un PP Choc par exemple) se traduirait donc par un mouvement du piézo-électrique. Il compenserait, en effet, la différence d'atténuation d'amplitude qu'on constate en passant du PP à l'élastomère. Cette variation de hauteur du piézo-électrique produira *un faux relief de topographie* sur l'image sans qu'une différence réelle de relief en soit la cause.

Il faut cependant remarquer que cette différence de hauteur fictive dans l'image de topographie ne sera nuisible à l'interprétation de l'image que pour des échelles de hauteur de quelques nanomètres (rapport des réponses non linéaires des différentes phases constituantes). Il peut noter de plus que, la réponse du système étant non-linéaire, elle dépendra à la fois de la fréquence de travail et de l'amplitude sélectionnées. L'image qui suit (Figure 41) est une illustration de ce propos. Elle a été réalisée sur un alliage de Polypropylène et d'élastomère :

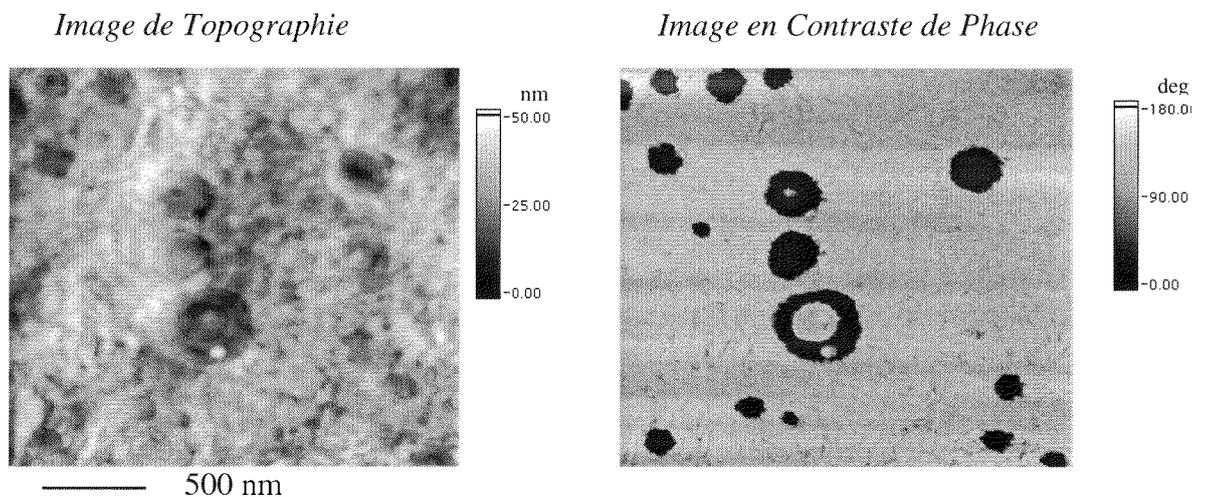


Figure 41 : Images AFM réalisées en mode contact Intermittent sur un alliage de PP Choc (Polypropylène et élastomère) à la fréquence de travail illustrée dans les figures précédentes . Images de $2\mu\text{m}$ par $2\mu\text{m}$ de topographie (à gauche), de contraste de phase (à droite).

Cette image a été réalisée avec les paramètres expérimentaux utilisés pour modéliser les courbes. Le contraste de topographie qui apparaît est un mélange de contraste mécaniques venus de la non-linéarité du processus et de contraste topographique réel. La différence de phase observée est elle liée *uniquement* au contraste mécanique dans l'acception générale du terme.

III.3.4.c. Inversion de contraste

La littérature rapporte aussi souvent l'apparition d'une inversion de contraste de phase sur des alliages de polymère [23,122,123]. Cette inversion, restée jusqu'alors sans véritable explication, trouve ici une justification. Ainsi on voit qu'un même alliage de matériaux, testé à différentes fréquences de sollicitation, pourra avoir des réponses en phase qui sont inversées (Figure 42).

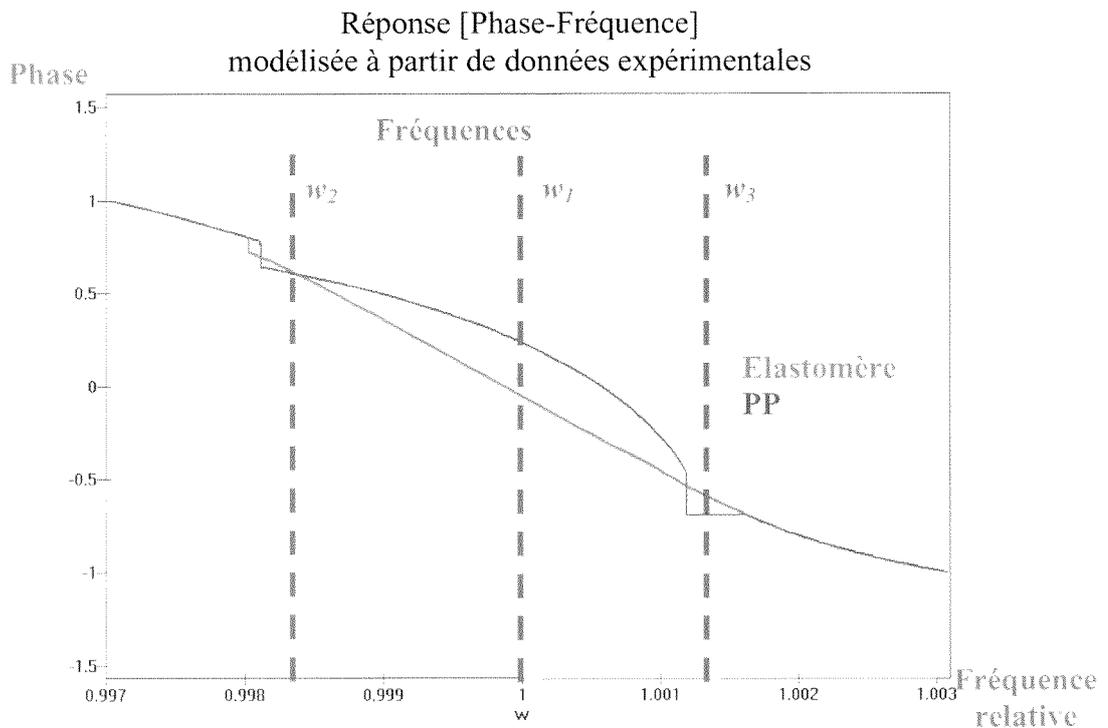


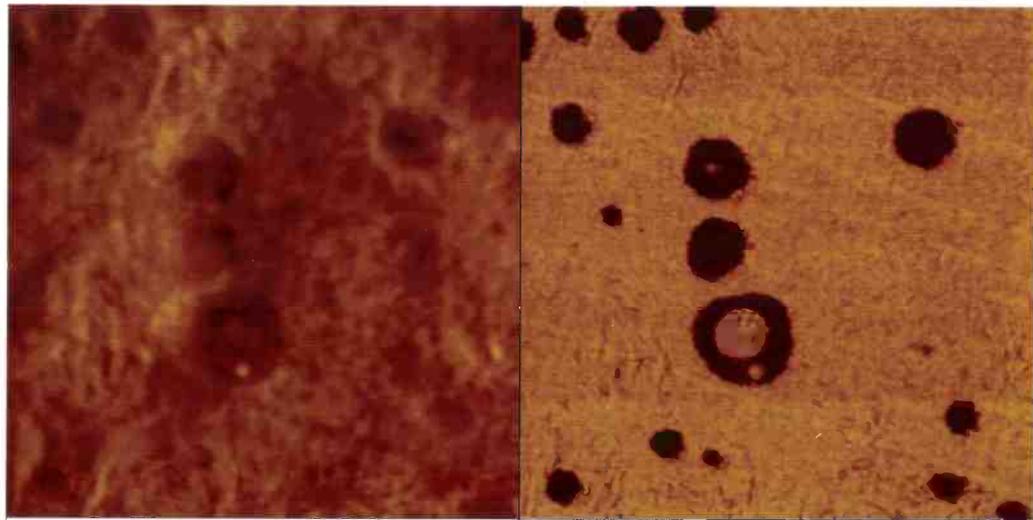
Figure 42 : Réponse [Phase-Fréquence] modélisées à partir des données expérimentales obtenues séparément sur la matrice polypropylène (courbe bleue) et sur une inclusion d'élastomère (courbe rouge) dans le mélange PP choc. Les lignes discontinues représentent les fréquences de travail auxquelles différentes images peuvent être obtenues. A chacune de ces fréquences, on remarque que la position relative des réponse en phase des deux matériaux ne sont pas les mêmes.

La série d'images qui suit (Figure 43) illustre ce propos. Elle montre l'évolution de l'image obtenue sur un PP Choc avec la fréquence d'imagerie :

Figure 43 (page suivante) : Images AFM réalisées en mode Contact Intermittent sur un alliage de PP Choc aux fréquences de travail illustrées dans la figure précédente . Images de $2\mu\text{m}$ par $2\mu\text{m}$ de topographie (à gauche), de contraste de phase (à droite). On remarque qu'en fonction de la fréquence utilisée, on peut observer une inversion de contraste complètement réversible. Ce phénomène n'est lié dans ce cas qu'aux conditions opératoires et nullement aux propriétés mécaniques.

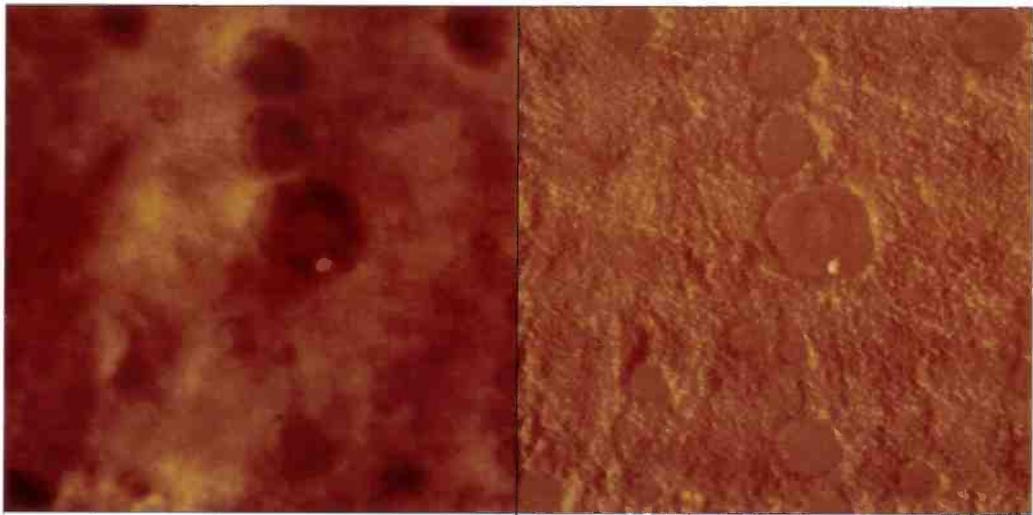
Images de Topographie

Images en Contraste de Phase



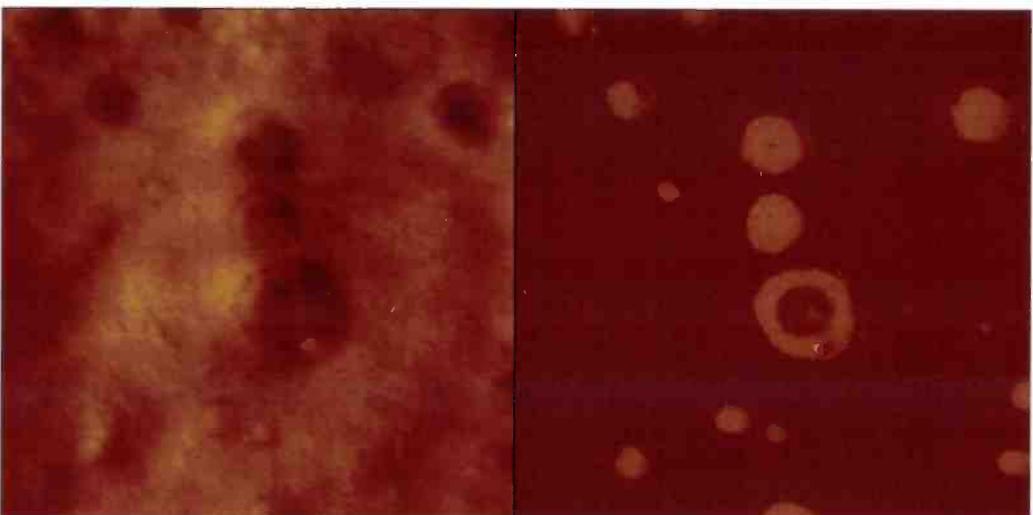
Images réalisées à la fréquence w_1

0 2.00 μm 0
Data type Height
Z range 50.0 nm
Data type Phase
Z range 90.0 de



Images réalisées à la fréquence w_2

0 2.00 μm 0
Data type Height
Z range 50.0 nm
Data type Phase
Z range 90.0 de

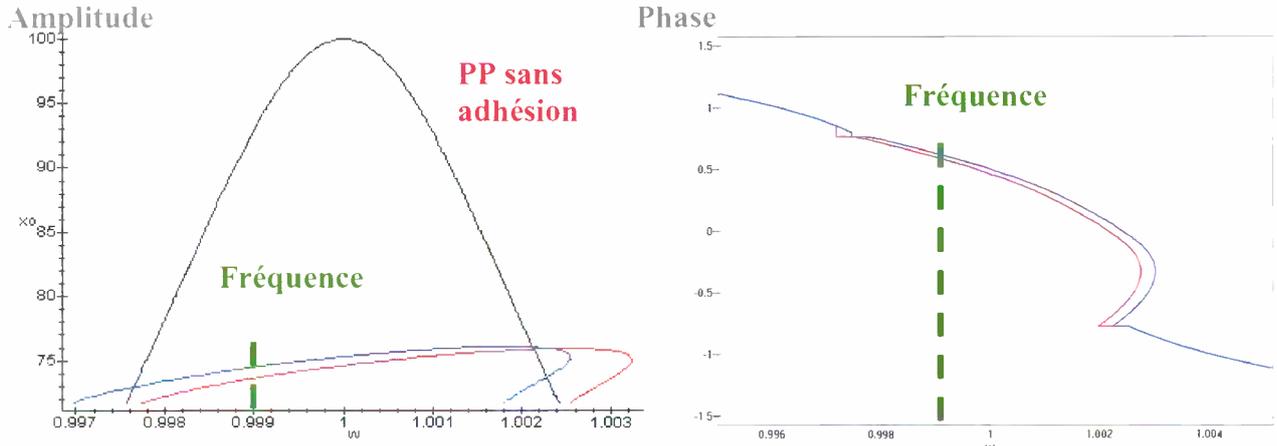


Images réalisées à la fréquence w_3

0 2.00 μm 0
Data type Height
Z range 50.0 nm
Data type Phase
Z range 90.0 de

III.3.4.d. Effet mollissant de l'adhésion

Ce modèle peut même devenir prédictif. En effet, on a vu que pour un matériau donné, l'adhésion pouvait avoir un effet mollissant (Figure 44) (§III.3.2.e). Ainsi, l'image en contraste de phase est-elle aussi une image en contraste d'adhésion.



Réponses [Amplitude-Fréquence] et [Phase-Fréquence]

Figure 44 : Réponses [Amplitude-Fréquence] et [Phase-Fréquence] modélisées pour du polypropylène sans propriétés d'adhésion (courbe bleue) et du polypropylène avec une force mesurée de 5nN (correspondant à une énergie d'adhésion de 53 mJ/m²) (courbe rouge). La ligne discontinue représente la fréquence de travail à laquelle une image peut être réalisée.

Ceci pourrait permettre d'expliquer l'image de la Figure 45 obtenue sur du PP pur qui est difficilement analysable tant les contrastes de phase sont multiples et la topographie muette :

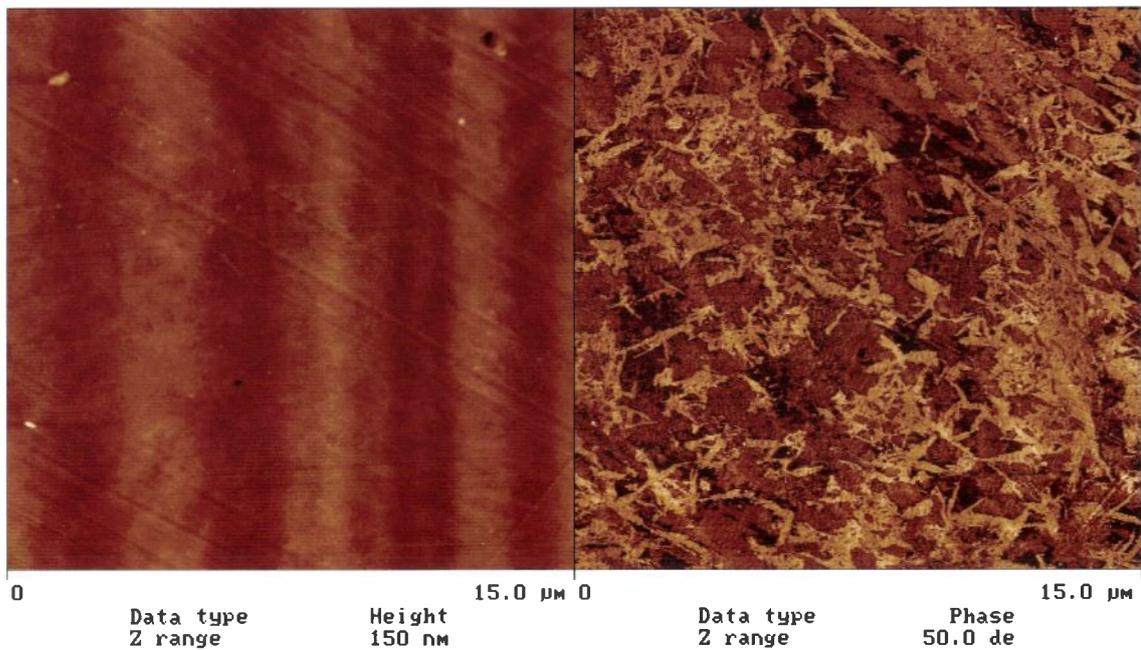


Figure 45 : Images AFM réalisées en mode Contact Intermittent sur un alliage de PP pur. Images de 15μm par 15μm de topographie (à gauche), de contraste de phase (à droite). On observe des contrastes sur l'image de phase qui ne sont reliés à aucun motif topographique.

III.3.4.e. Discussion sur la pertinence des courbes d'atténuation d'amplitude

Dans un dernier temps, on peut essayer de mettre en garde contre un dernier écueil souvent rencontré dans la littérature [23,141,142,143,144,145]. La courbe d'atténuation d'amplitude est souvent utilisée, en effet, pour mettre en valeur les propriétés mécaniques locales du matériau. Cette courbe consiste à tracer à une fréquence donnée et une amplitude à vide donnée, la courbe d'atténuation de l'amplitude de vibration au rapprochement de la surface et de la pointe. Dans l'analyse non linéaire que nous avons développée, cette courbe peut aussi être modélisée comme l'illustre la Figure 46 :

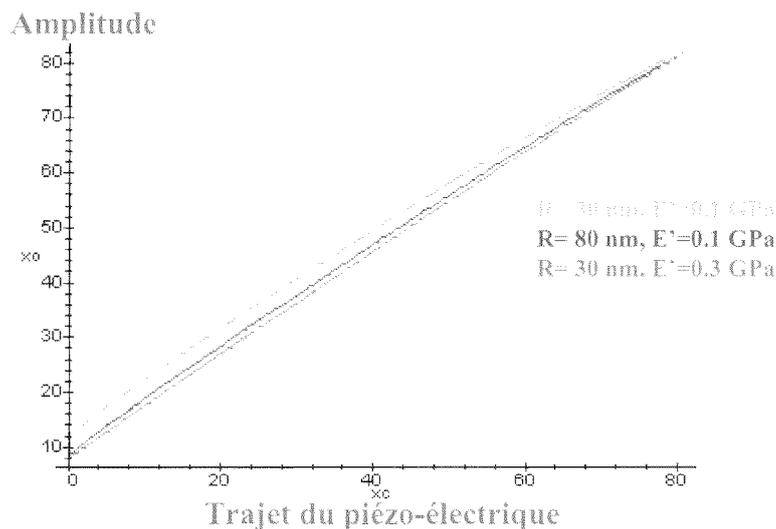


Figure 46 : Courbes d'atténuation d'amplitude en fonction du trajet du piézo-électrique modélisées pour différents couples de valeurs (Rayon de courbure de la pointe, Module de Restitution). On s'aperçoit que les courbes ($R=30\text{nm}, E'=0.3\text{ GPa}$) en rouge et ($R=80\text{nm}, E'=0.1\text{ GPa}$) en bleu sont quasi-confondues. Ces courbes ne permettent pas de décorrélérer l'évolution du module de restitution et celle du rayon de courbure.

On remarquera que du point de vue théorique, on ne peut pas distinguer les courbes obtenues avec les paramètres ($R=30\text{nm}, E'=0.3\text{ GPa}$) et ($R=80\text{nm}$ et $E'=0.1\text{ GPa}$) à une fréquence donnée. Or nous avons noté plus tôt dans l'exposé, l'importance du rayon de contact mécanique et surtout son évolution en fonction de la topographie locale (§II.3.2.d). Il semble donc difficile en travaillant à une fréquence donnée, de quantifier les propriétés mécaniques par ce type de courbe sans connaître a priori le rayon mécanique de contact.

Du point de vue théorique, $\frac{E'\sqrt{R}}{k_L}$ est une indéterminée dans la résolution du modèle des courbes d'atténuation d'amplitude (avec E' le module de restitution, R le rayon de contact composé, k_L la constante de raideur de la pointe). On voit donc que dans le cas de la courbe d'atténuation d'amplitude ou d'atténuation de phase, les effets de E' et R sont indiscernables.

Chapitre 4

Propriétés Mécaniques des premiers microns :

Domaines Visco-Elasto-Plastiques

Résumé :

Ce dernier chapitre est consacré à la mesure des propriétés mécaniques à l'échelle du micron. Nous verrons que la notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité peut être étendue aux matériaux présentant des hétérogénéités structurales de taille micrométrique ou sub-micrométrique. Nous aborderons, par la suite, la caractérisation des propriétés viscoplastiques des matériaux. Nous montrerons les apports complémentaires des tests de dureté instrumentée et de résistance à l'abrasion dans la compréhension du comportement viscoplastique des polymères. Nous mettrons en évidence, en particulier, l'apparition d'un changement de comportement des polymères PS et PMMA pour des tests de dureté dynamique menés à grande vitesse de déformation. L'interprétation de ce "changement d'état" en terme de relaxation Bêta, en suivant le modèle d'activation locale de l'énergie proposé par Eyring, permet d'estimer des volumes d'activation des polymères dans ses différents états. Ces volumes sont conformes à ceux trouvés dans la littérature en utilisant d'autres méthodologies expérimentales.

Sommaire :

| | |
|--|------------|
| IV.1. CONTINUITÉ DES RÉSULTATS VISCOÉLASTIQUES | 125 |
| IV.1.1. Analyse de Matériaux homogènes | 125 |
| IV.1.1.a. Méthodologie d'essai..... | 125 |
| Balayage en fréquence [124]..... | 127 |
| Balayage en fréquence et en température : Equivalence Temps-Température [124]..... | 128 |
| Evolution du module complexe avec l'enfoncement [124]..... | 128 |
| Importance de la connaissance de la vitesse de déformation..... | 130 |
| IV.1.1.b. Analyse du gradient de propriétés mécaniques avec l'enfoncement | 130 |
| IV.1.2. Analyse de Matériaux hétérogènes | 132 |
| IV.2. COMPORTEMENTS VISCOPLASTIQUES..... | 134 |
| IV.2.1. Critères de caractérisation mécanique de surface..... | 134 |
| IV.2.1.a. Apport de la dureté instrumentée | 134 |
| IV.2.1.b. Homogénéité et lois expérimentales | 134 |
| IV.2.1.c. Indice viscoplastique | 135 |
| IV.2.2. Tests de viscoplasticité à faible fréquence | 135 |
| IV.2.2.a. Limitations expérimentales..... | 135 |
| IV.2.2.b. Lois de comportement viscoplastique expérimentales | 136 |
| IV.2.3. Complémentarité des mesures de résistance à l'abrasion..... | 138 |
| IV.2.4. Tests de viscoplasticité à plus hautes fréquences..... | 138 |
| IV.2.4.a. Résistance à l'abrasion..... | 138 |
| IV.2.4.b. Méthodologies expérimentales | 140 |
| IV.2.4.c. Rayure à charge croissante | 142 |
| Evolution possible de la méthodologie : | 143 |
| IV.2.4.d. Rayure à charge constante | 144 |
| Méthode de dépouillement | 145 |
| Résistance à l'abrasion du PMMA | 146 |
| Résistance à l'abrasion du PS..... | 149 |
| IV.2.4.e. Lois de comportement viscoplastique..... | 150 |
| Lois de Norton-Hoff..... | 150 |
| Loi d'Eyring | 151 |
| Contrainte Statique / Contrainte Dynamique..... | 153 |

IV.1. CONTINUITÉ DES RÉSULTATS VISCOÉLASTIQUES

IV.1.1. Analyse de Matériaux homogènes

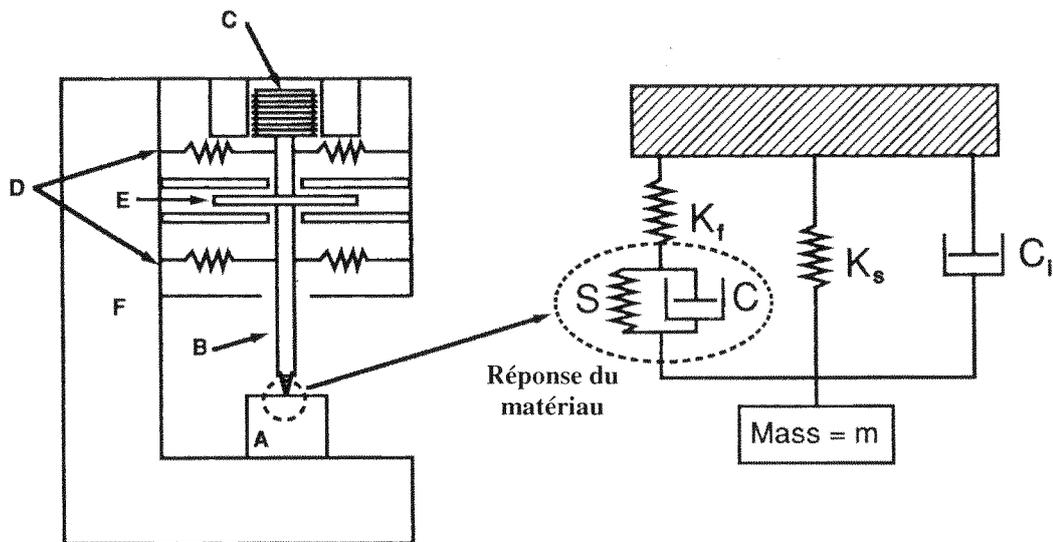
Pour établir un modèle rhéologique et donc définir la loi de comportement du matériau, on peut mesurer les propriétés viscoélastiques d'un matériau en fonction de la profondeur; c'est à dire mesurer quelle est la réponse du matériau soumis à une sollicitation harmonique en force ou en déplacement, à une température donnée.

On utilise généralement les deux réponses respectives en phase et en quadrature de phase avec la sollicitation pour caractériser la réponse respectivement élastique et dissipative du matériau. De nombreuses méthodes macroscopiques ont été mises au point pour pouvoir mesurer cette évolution temporelle des propriétés mécaniques. On distingue parmi elle l'analyse mécanique dynamique (DMA) qui consiste à solliciter une éprouvette de taille normée à des contraintes ou des déformations cycliques contrôlées ([10,13], §I.6.1). On obtient par cette méthode, une mesure des propriétés mécaniques volumiques du matériau.

Les techniques d'indentation instrumentée permettent la mesure des propriétés élastiques et plastiques du matériau par l'exploitation des courbes [Charge-Enfoncement] ([20,39,60,61, 85]. Contrairement aux essais conventionnels de traction, on n'applique pas une contrainte mais une force, et on ne mesure pas une déformation mais un déplacement. Le gros avantage de ce type de mesure est de pouvoir établir, pour des démarches expérimentales bien établies et contrôlées, une mesure des propriétés mécaniques en fonction de l'enfoncement dans le matériau. On peut, par conséquent, espérer accéder aux propriétés mécaniques de surface du matériau.

IV.1.1.a. Méthodologie d'essai

L'indentation dynamique a été développée, nous l'avons vu, dans le but d'analyser la réponse viscoélastique des matériaux polymères [32,124]. L'essai consiste à imposer au signal de force, une suroscillation de fréquence donnée (voir §I.6.2.c). Ainsi en nano-indentation dynamique, on enregistre donc au cours de l'essai les signaux de force F , de déplacement h , de raideur instantanée $\partial F/\partial h$ et de déphasage entre le signal de force et celui de déplacement. La raideur instantanée sert à évaluer la partie élastique du signal et le déphasage d'estimer la dissipation dans le contact (voir §I.6.2.c). Le schéma rhéologique équivalent de la mesure est illustré Figure 1 :



- A. Echantillon
- B. Colonne de chargement de l'indenteur (masse m)
- C. Solénoïde d'application de la charge
- D. Ressorts supportant la colonne d'indentation (Raideur K_s)
- E. Jauge capacitive de mesure du déplacement (Amortissement C_1)
- F. Bâti de la machine, Raideur(K_f)

Figure 1 : Schéma rhéologique de principe du Nano-indenteur XP, MTS Nanoinstruments, Oak Ridge TN, USA. La pointe est en contact avec l'échantillon (A). Elle est montée sur la colonne de chargement (B), guidée en translation par des ressorts (D) fixés sur le bâti (F). L'application de la charge s'effectue par l'intermédiaire d'une force créée par un solénoïde (C). La mesure du déplacement s'effectue par un capteur de type capacitance métrique (E). La réponse du matériau est interprétée comme la mise en parallèle d'un ressort (conservation dans le contact) et d'un amortisseur (dissipation dans le contact).

En indentation dynamique, on peut faire varier la fréquence de suroscillation et regarder l'évolution des propriétés mécaniques comme le module de restitution et le module de perte, en fonction de la fréquence d'excitation. Il est évident que dans la réponse dynamique au contact, est contenu une information qui correspond à la réponse dynamique de la machine qui sert à effectuer la mesure. Les valeurs de raideur et d'amortissement données dans la suite du manuscrit correspondront toutes aux valeurs du matériau (S et $C\omega$) : la perturbation de la mesure par la raideur de la machine a été "retranchée" (§I.6.2.c).

On peut imaginer dès lors deux types d'expérience :

- ① On peut d'une part mesurer les propriétés viscoélastiques d'un matériau en maintenant constante l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau et faire varier la fréquence de mesure et/ou la température. On obtient ainsi dans la plage de fréquence de la machine, une partie de la courbe maîtresse du matériau.
 - ② On peut d'autre part regarder, à une fréquence donnée, l'évolution des modules de perte et de restitution en fonction de l'enfoncement.
- Ces expériences sont détaillées par la suite.

Balayage en fréquence [124]

Sur du poly-cis 1,4-isoprène de masse moléculaire 800 000, on peut définir une procédure expérimentale qui permet de maintenir l'aire de contact constante au cours de l'expérience, en compensant le fluage naturel du matériau [124]. On mesure alors les valeurs du module de restitution et du module de perte à différentes fréquences, pour différentes charges appliquées. Chaque charge correspond à une aire de contact différente, c'est-à-dire à un enfoncement différent dans le matériau. La gamme de fréquence utile du Nano-indenteur XP® s'étend de quelques mHz (temps humainement acceptable), à 100 Hz (fréquence de résonance de la machine) (voir §I.6.2.c et Annexe 3). On obtient alors les réponses mécaniques en terme de module de restitution et de module de perte (Figure 2) :

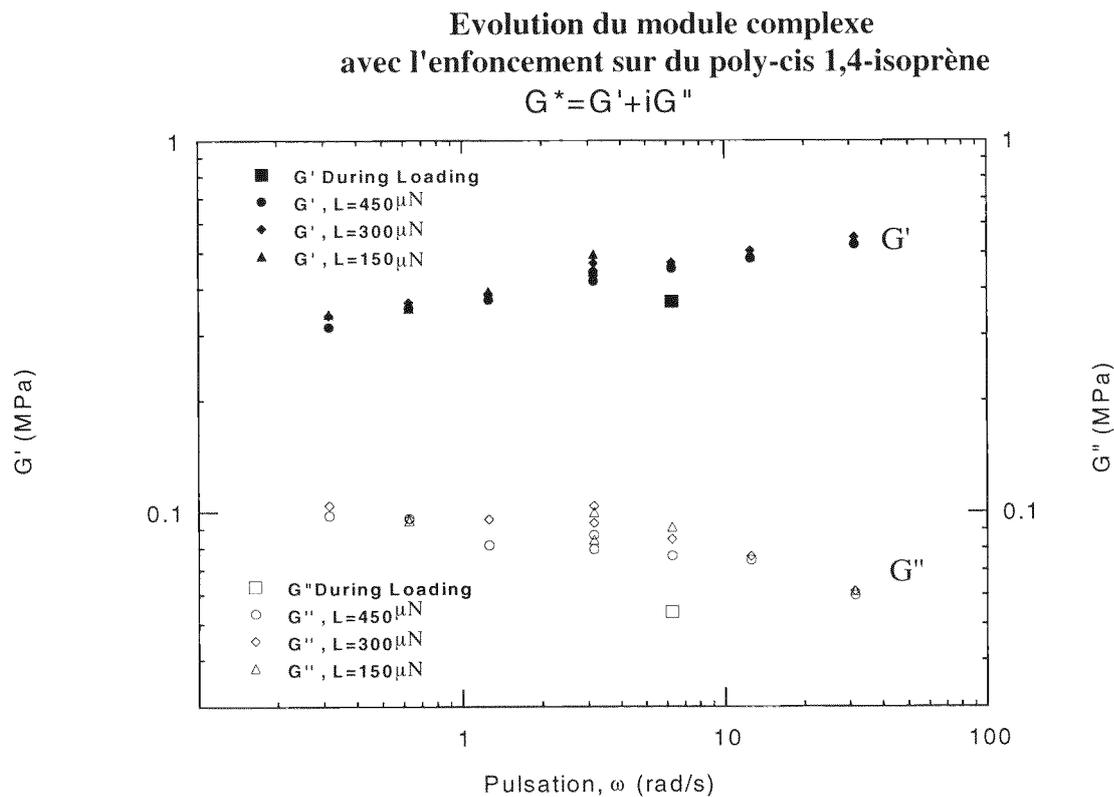


Figure 2 : Evolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') avec la fréquence de sollicitation sur du poly-cis 1,4-isoprène. Les essais ont été menés à différentes charges statiques correspondant à différents enfoncements dans le matériau.

La comparaison de cette courbe avec la courbe maîtresse issue d'essais macroscopiques sur le même polymère est satisfaisante et justifie la pertinence de l'appareillage et de la méthode [18,19].

Balayage en fréquence et en température : Equivalence Temps-Température [124]

Des expériences similaires [Tangente de perte-Fréquence] ont été réalisées à grandes profondeurs d'indentation, sur un autre polymère, le polyéthylène basse densité à deux températures différentes. Grâce à l'équivalence Temps/Température (§I.3.2.c), on peut calculer l'énergie d'activation permettant de passer d'une courbe [Tangente de Perte-Fréquence] à une température à celle à une autre température (Figure 3).

Le résultat obtenu est proche du résultat macroscopique attendue en utilisant une loi de type Arrhénius (Figure 3).

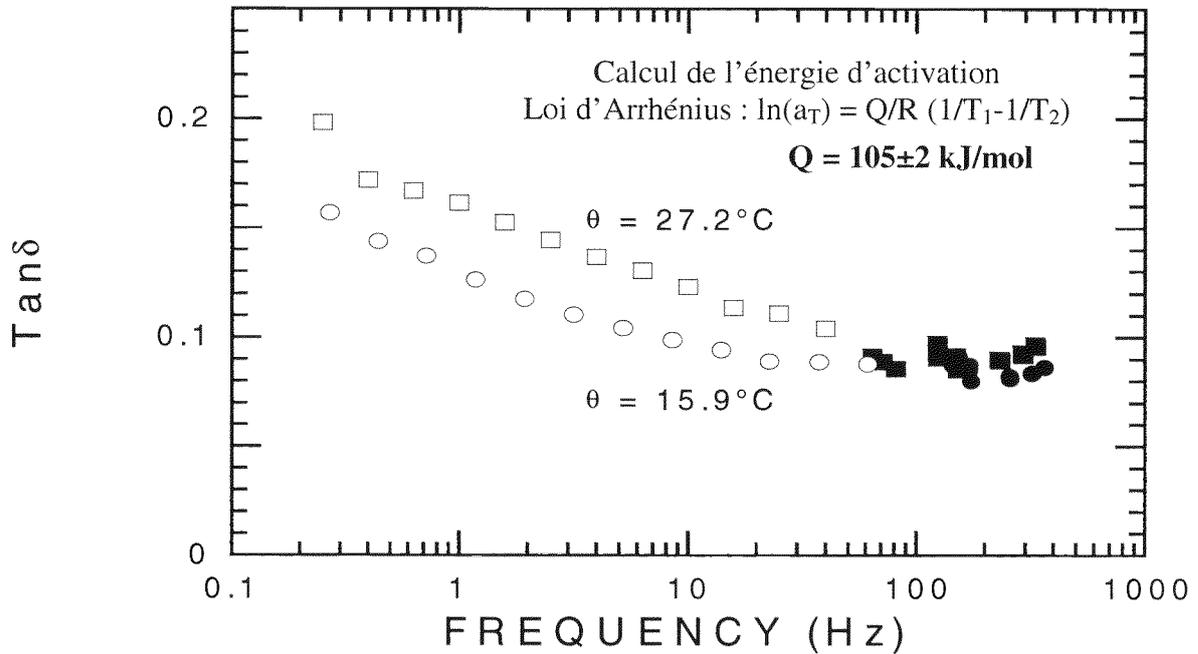


Figure 3 : Evolution de la tangente de l'angle de perte δ en fonction de la fréquence d'excitation à deux températures différentes sur du Poly-cis 1,4-isoprène. En application le principe de superposition Temps-Température, on peut calculer une énergie d'activation pour passer d'une courbe à l'autre. En appliquant un modèle d'Arrhénius, on trouve une énergie proche de celle rapportée dans la littérature : 105 kJ/mol.

Ces résultats valident l'utilisation de la technique d'indentation pour la mesure des propriétés mécaniques des polymères massifs (i.e. à de grandes profondeurs).

Evolution du module complexe avec l'enfoncement [124]

On peut de même obtenir l'évolution des modules au cours de l'enfoncement. En effet, on a vu

(§I.6.2.c) que : $G' = \frac{S}{2a}$ et $G'' = \frac{C\omega}{2a}$.

Or pour un indenteur de type Berkovich, a (la largeur de contact) est relié à h (l'enfoncement) par une loi liée à la géométrie de l'indenteur : $a = h \tan(70.3^\circ)$. 70.3° est l'angle du cône équivalent associé à l'indenteur Berkovich (§I.7).

Ainsi dans la représentation [Raideur-Enfoncement] (Figure 4) ou [Amortissement-Enfoncement] (Figure 5), les pentes des courbes seront-elles directement reliées respectivement aux modules de restitution et de perte.

Mesure du module de restitution G'

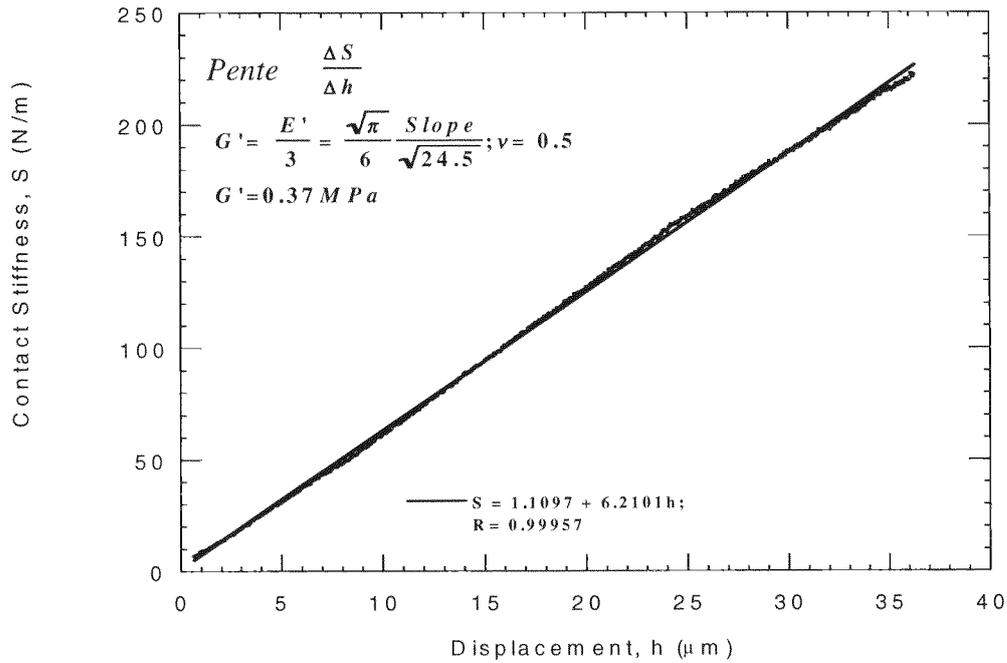


Figure 4 : Evolution de la raideur de contact (S) avec l'enfoncement total (h) sur du poly-cis 1,4-isoprène. La pente de S en fonction de h donne accès au module de restitution (G') du matériau. Le contact est considéré comme parfaitement élastique. La linéarité de la courbe de raideur montre que le module de restitution évolue peu en fonction de l'enfoncement. La valeur trouvée correspond à celle de la littérature.

Mesure du module de perte G''

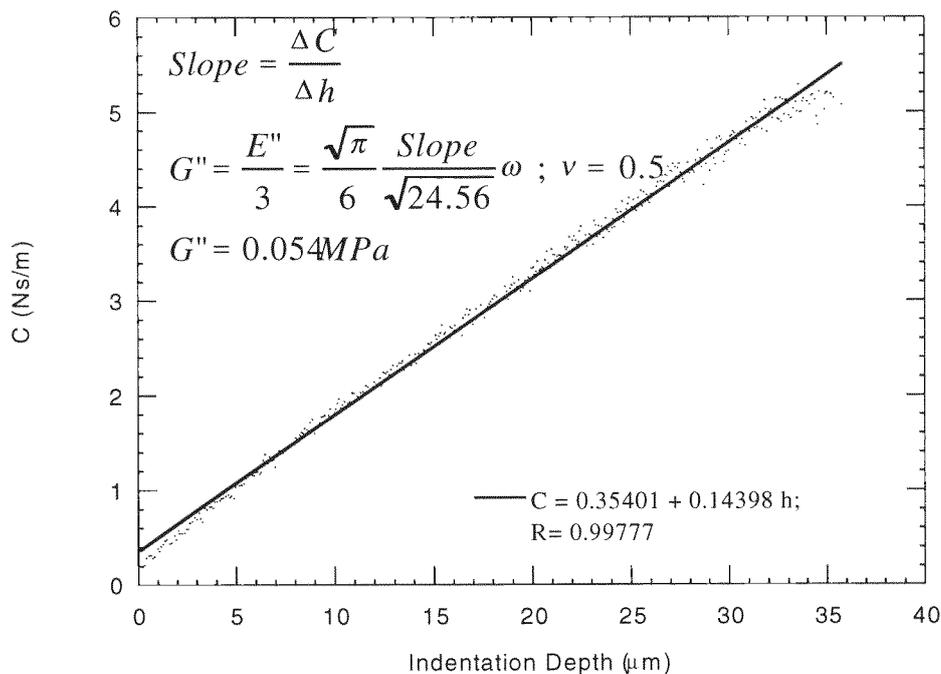


Figure 5 : Evolution de l'amortissement du contact ($C\omega$) avec l'enfoncement total (h) sur du poly-cis 1,4-isoprène. La pente de $C\omega$ en fonction de h donne accès au module de perte (G'') du matériau. Le contact est considéré comme parfaitement élastique. La linéarité de la courbe d'amortissement montre que le module de dissipation évolue peu en fonction de l'enfoncement. La valeur trouvée correspond à celle de la littérature.

La Figure 4 et la Figure 5 montrent que les propriétés mécaniques viscoélastiques calculées sur le poly-cis 1;4-isoprène sont homogènes avec l'enfoncement. De plus ces propriétés sont très proches de propriétés mécaniques mesurées dans la littérature par d'autres techniques [18,19].

Importance de la connaissance de la vitesse de déformation

On comprend que la méthodologie d'essai est très importante dans la mesure des propriétés mécaniques. Tout comme dans les essais de traction, le paramètre de la vitesse de déformation est crucial. Hors ce n'est que depuis peu de temps que les expériences d'indentation ne sont plus menées à vitesse de chargement constante mais à vitesse de déformation constante. Le dépouillement des expériences à vitesses de chargement \dot{F} constante montrent que $\dot{\epsilon} = \dot{h}/h$ ne reste pas constant au cours de l'essai (voir §I.6.4). Pour maintenir cette vitesse de déformation constante sur un matériau aux propriétés homogènes en profondeur, il faut établir une méthodologie d'essai où \dot{F}/F est la constante de l'essai [29,110]. Ainsi si on considère l'échantillon homogène et que l'on travaille dans un régime d'indentation établi, l'écoulement plastique est homogène et stationnaire. On a alors $\dot{F}/F = 2\dot{\epsilon}$.

Si ce paramètre est assez peu important pour les essais menés sur des métaux ou des céramiques, il devient très important si on en vient à tester de matériaux comme les métaux à bas point de fusion ou les polymères où les propriétés sont très dépendantes de la température et de la vitesse de sollicitation.

Ce n'est qu'une fois l'appareillage calibré et les procédures expérimentales bien établies que la mesure des propriétés viscoélastiques devient quantitative et reproductible.

IV.1.1.b. Analyse du gradient de propriétés mécaniques avec l'enfoncement

En suivant la méthodologie expliquée au §I.6.4 (vitesse de déformation constante au cours de l'essai), des mesures viscoélastiques ont pu être menées sur des matériaux homogènes en volume comme le Poly-Méthyl-Méta-Acrylate (PMMA) et le Poly-Styrène (PS).

Le PMMA étudié a pour masse moléculaire $M_w=103400$ et pour masse en nombre $M_n=47500$. Son indice de polydispersité est donc de 2.17.

Le PS, quant à lui, a une masse moléculaire de 264000 et une masse en nombre de 98000, ce qui lui donne un indice de polydispersité de 2.51.

On obtient les résultats exposés dans la Figure 6 et la Figure 7.

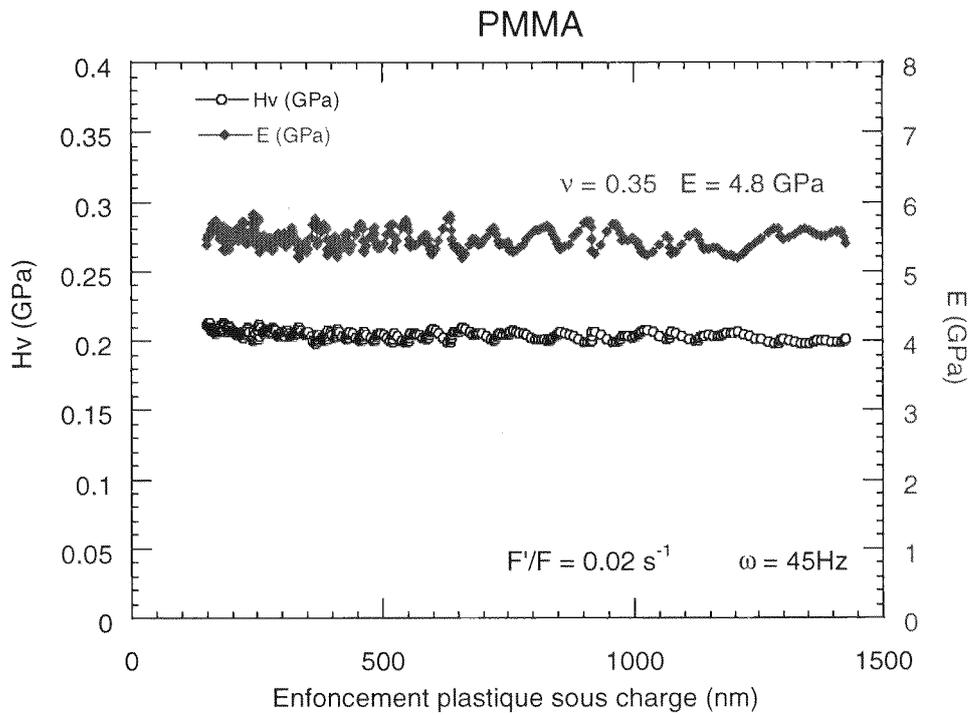


Figure 6 : Evolution du module d'Young (en rouge) et de la dureté (en noir) en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur du PMMA. Les essais ont été réalisés avec une suroscillation de 1 nm à la fréquence de 45 Hz et une vitesse de déformation de 0.01 Hz ($F^*/F=0.02$ Hz). En supposant un module de poisson de 0.35, on peut estimer le module d'Young du matériau à 4.8 GPa.

Le PMMA, une fois la zone d'ombre dépassée (§III.2.1), montre des propriétés mécaniques en module d'Young et en dureté très homogènes en fonction de l'enfoncement (Figure 6). Les valeurs obtenues sont très proches des valeurs issues de la littérature [5,18,19].

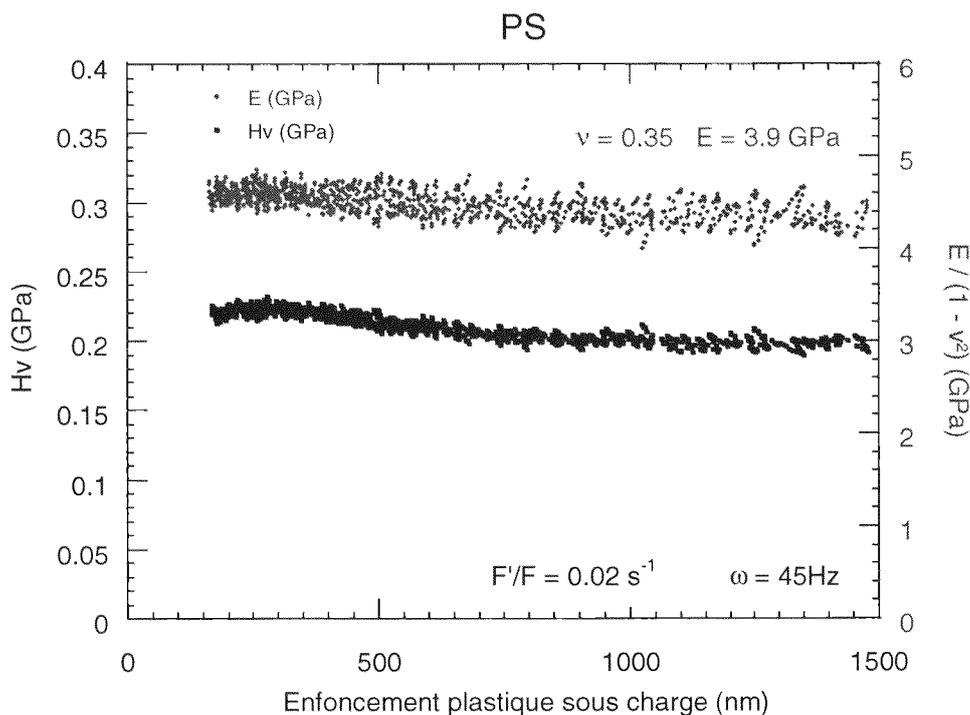


Figure 7 : Evolution du module d'Young (en rouge) et de la dureté (en noir) en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur du PS. Les essais ont été réalisés avec une suroscillation de 1 nm à la fréquence de 45 Hz et une vitesse de déformation de 0.01 Hz ($F^*/F=0.02$ Hz). En supposant un module de poisson de 0.35, on peut estimer le module d'Young du matériau à 3.9 GPa.

Le PS paraît très homogène en profondeur, lui aussi, même si on peut noter, toutefois, une hausse de la dureté aux faibles enfoncements (Figure 7). Les valeurs trouvées sont à nouveau très proches des valeurs rapportées dans la littérature [5,18,19].

IV.1.2. Analyse de Matériaux hétérogènes

Pour des alliages de polymères (PP Choc), nous avons pu montrer auparavant l'existence d'une longueur caractéristique d'hétérogénéité (§III.2.3). Considérons le cas de deux alliages de polymère : Un alliage de PolyPropylène choc déjà décrit au §II.2.4 où l'hétérogénéité est due aux particules d'élastomère incluses et un alliage triblock de type Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS) où l'hétérogénéité est d'ordre moléculaire puisqu'il s'agit d'alternance de polymères A, B et S. La Figure 8 rappelle les résultats obtenus sur le PP Choc. La Figure 9 correspond à l'étude de l'ABS.

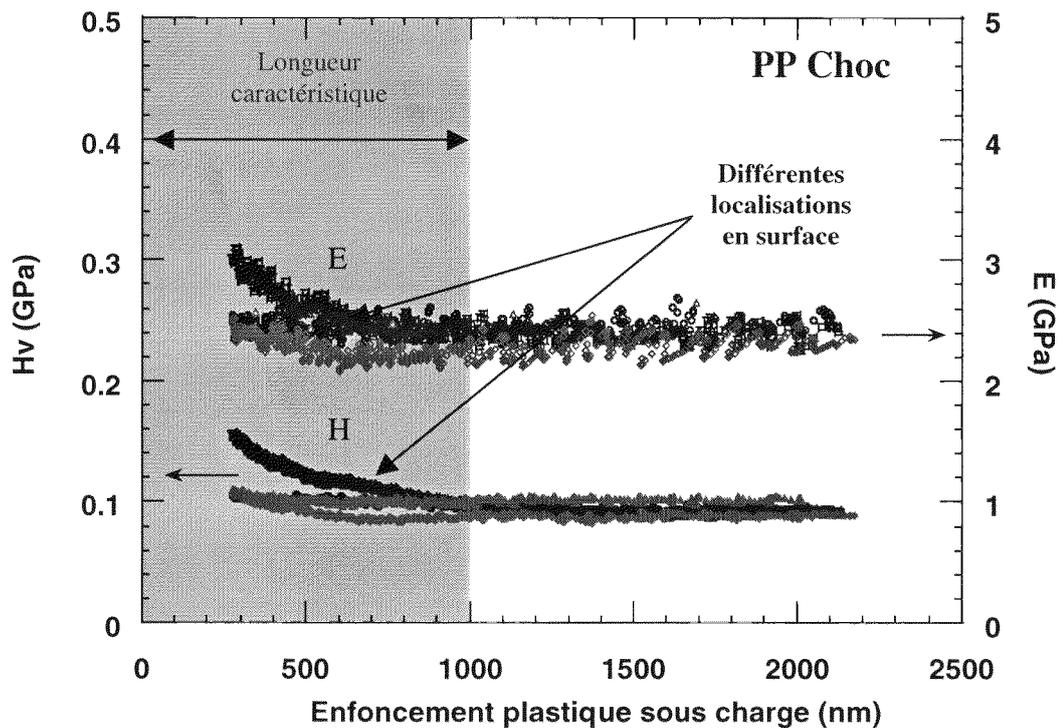


Figure 8 : Evolution du module d'Young (courbes supérieures) et de la dureté (courbes inférieures) en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur du PP Choc. Les essais ont été réalisés avec une suroscillation de 1 nm à la fréquence de 45 Hz et une vitesse de déformation de 0.01 Hz ($F^*/F=0.02$ Hz). Chaque couleur représente une localisation différente en surface. On peut introduire une longueur caractéristique d'hétérogénéité en dessous de laquelle le matériau a une réponse discrète. Au dessus de cette longueur caractéristique, le matériau peut être considéré comme homogène.

La notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité introduite aux faibles enfoncements pour des échantillons homogènes (§III.2.2), s'étend canoniquement au cas des échantillons hétérogènes en structure. Les valeurs de longueurs caractéristiques sont alors beaucoup plus élevées (500 à 1000 nm dans notre cas d'étude) (§III.2.4).

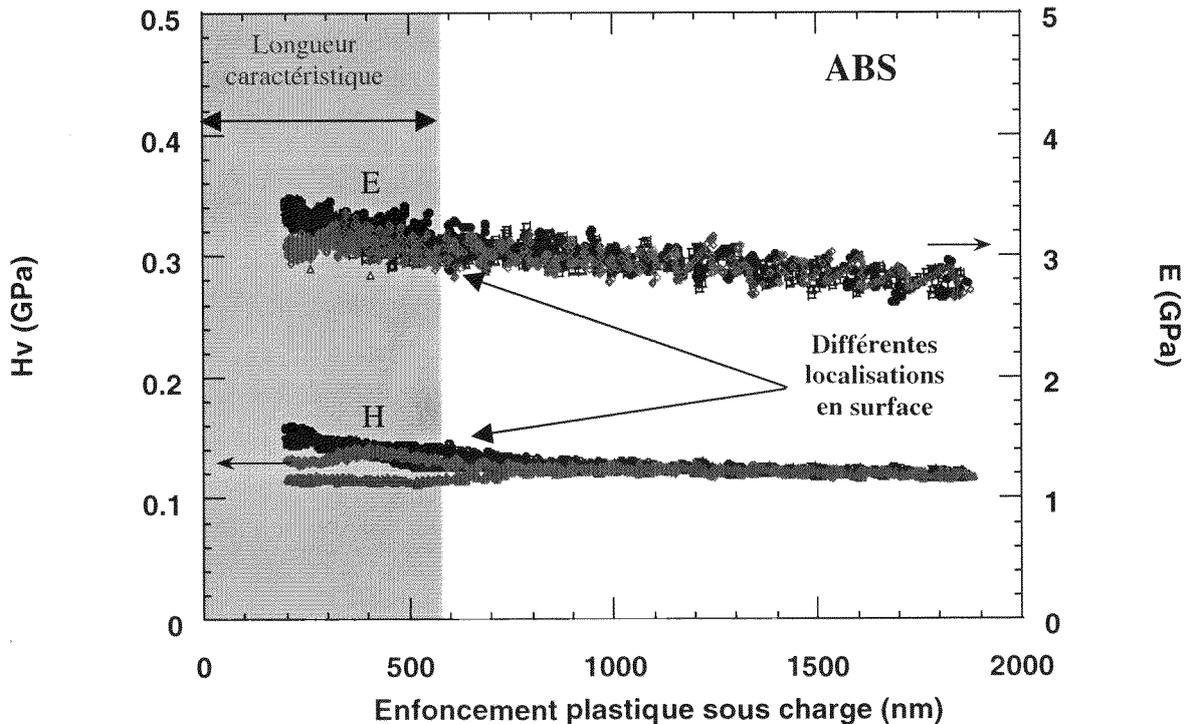


Figure 9 : Evolution du module d'Young (courbes supérieures) et de la dureté (courbes inférieures) en fonction de l'enfoncement plastique sous charge sur de l'ABS. Les essais ont été réalisés avec une suroscillation de 1 nm à la fréquence de 45 Hz et une vitesse de déformation de 0.01 Hz ($F^*/F=0.02$ Hz). Chaque couleur représente une localisation différente en surface. On peut introduire une longueur caractéristique d'hétérogénéité en dessous de laquelle le matériau a une réponse discrète. Au dessus de cette longueur caractéristique, le matériau peut être considéré comme homogène.

On voit de plus qu'en fonction des alliages, on trouve des longueurs caractéristiques différentes. Il est intéressant de remarquer que sur l'alliage ABS, l'hétérogénéité paraît moins étendue sur le module d'Young que sur la dureté. Tel n'est pas le cas pour l'alliage PP Choc. De plus, pour les deux alliages, le comportement semble différent, une fois la longueur caractéristique dépassée. Le PP choc continue à avoir une certaine hétérogénéité en dureté alors que les valeurs pour l'ABS convergent vers une valeur de dureté commune.

Ces différences de comportement peuvent se comprendre puisque les deux polymères n'ont pas du tout la même hétérogénéité structurale. Le PP choc est composé d'une matrice PP avec des inclusions élastomères de 200 à 400 nm de diamètre (voir les images AFM §III.2.3). La dispersion de ces inclusions est peu homogène au niveau micrométrique mais le devient au niveau macroscopique. Ces surfaces étant des coupes microtomes de la surface, elles sont sensées être le reflet de la composition en volume du matériau.

Sur l'ABS, on n'observe, par contre, une hétérogénéité structurale de surface qu'à des échelles beaucoup plus fine [18].

Ainsi on peut comprendre que, pour des volumes de déformation identiques, la réponse du matériau ne soit pas la même.

De plus, la longueur caractéristique lue sur module d'élasticité est vraiment différente (300 nm pour l'ABS contre 1000 nm pour le PP choc). Ceci va bien dans le sens de la différence d'hétérogénéité structurale (10 nm de rayon moyen des molécules triblock pour l'ABS contre 200 nm comme rayon des inclusions polymères pour le PP choc). En effet, le volume de

déformation élastique V_E peut s'écrire en fonction de la longueur caractéristique et du rayon moyen des hétérogénéités. On a ainsi :

$$V_E \propto L_C^3 \propto r_{MOY}^3$$

$$\frac{L_{C1}}{L_{C2}} \approx \frac{r_{MOY1}}{r_{MOY2}}$$

On retrouve le rapport entre les longueurs caractéristiques mesurées.

En terme de dureté, l'interprétation est plus difficile à donner. Même si la réponse des deux matériaux n'est pas la même (550 nm pour l'ABS contre 1100 nm pour le PP choc), elle est difficilement corrélable aux données structurales des alliages. Néanmoins, il faut considérer le fait que sur l'alliage PP Choc, les valeurs de dureté continuent de différer même jusqu'à des enfoncements de 2 μm .

IV.2. COMPORTEMENTS VISCOPLASTIQUES

IV.2.1. Critères de caractérisation mécanique de surface

IV.2.1.a. Apport de la dureté instrumentée

Historiquement, l'indentation instrumentée est née des appareillages de mesure de dureté (Vickers, Brinell, Rockwell). On a vu, au §IV.1, que l'indentation instrumentée dynamique permettait d'accéder à la mesure des propriétés viscoélastiques de matériaux homogènes et hétérogènes. Cependant originellement, elle fut conçue pour étudier la résistance à la pénétration. La méthode dynamique (CSM, §I.6.2.c) permet aujourd'hui la mesure des propriétés de dureté au fur et à mesure de l'enfoncement.

Dans le cas dynamique, la raideur à la décharge est remplacée par la raideur instantanée issue de la modulation de force (§III.2.1). On définit alors l'enfoncement plastique sous charge comme $h'_R = h_T - F/(\partial F/\partial h)$. Une description plus complète de ces grandeurs expérimentales est faite dans l'Annexe 2.

IV.2.1.b. Homogénéité et lois expérimentales

La dureté est définie, comme dans les essais de dureté classique, par la loi : $H = F/A$ où A est l'aire de contact. On a vu auparavant que la reproductibilité des mesures des propriétés mécaniques d'un matériau polymère (notamment sa dureté) dépendait de la méthodologie d'essai utilisée (§IV.1.1.a). En effet, assurer la constance de la vitesse de déformation durant l'essai permet de mesurer avec fiabilité les propriétés de dureté en fonction de l'enfoncement plastique sous charge.

La loi d'évolution de la dureté avec l'enfoncement $H = \beta h^{m-2}$ (§I.6.4.b) permet d'accéder à un autre critère de caractérisation du matériau : le critère d'homogénéité en dureté qui vaut $m-2$. L'obtention d'une dureté constante, dans un essai mené à vitesse de déformation constante, permet d'assurer l'homogénéité en profondeur du matériau. Théoriquement si l'indenteur est un poinçon parfait (Berkovich ou cône) la puissance de la loi d'enfoncement dans la cas d'une déformation parfaitement élastique ou parfaitement plastique et par extension élastoplastique est 2 [8,20]. Expérimentalement, il est difficile de dire qu'une loi d'enfoncement dont la puissance est $2 \pm 10\%$ n'est pas une loi parfaite. Pourtant la loi d'homogénéité $H = \beta h^{m-2}$ est

mesurable expérimentalement. La dureté ne sera pas alors parfaitement homogène dans le matériau.

Si à grande profondeur, ces lois de décroissance ont des effets presque imperceptibles, il reste qu'à faible enfoncement, elles ont une branche infinie qui fait en sorte que la dureté en surface tend vers l'infini.

C'est un phénomène à prendre avec circonspection : pour une puissance de loi d'enfoncement de 1.95 et une dureté asymptotique de 0.200 GPa à un enfoncement de 100 nm, la dureté à 10 nm d'enfoncement est de 0.225 GPa et, à 1 nm d'enfoncement de 0.250 GPa soit 25 % plus élevée qu'en profondeur. Cependant, il est difficile d'établir si la variation de l'exposant de la loi d'indentation est liée à un paramètre expérimental, ou à la variation du contact au sens mécanique (c'est à dire à la géométrie du système poinçon-plan), ou encore à l'évolution des propriétés mécaniques.

On peut se demander quelle serait l'influence de l'écroutissage du matériau par exemple.

IV.2.1.c. Indice viscoplastique

L'évolution de la résistance à la pénétration en fonction de la vitesse de déformation est un second critère de caractérisation que l'on peut adopter. Il permet d'établir la loi de comportement qui lie la dureté à la vitesse de déformation (§I.4.3). La représentation des points expérimentaux [Dureté-Vitesse de Déformation] dans un diagramme Log-Log fait apparaître dans de nombreux cas qu'une loi puissance de type Norton-Hoff correspond bien à la loi expérimentale [5,29,110].

Historiquement, cette loi est une extrapolation des lois de mouvements des défauts dans un solide cristallin. Considérons un solide cristallin dont un volume est soumis à une contrainte σ . Si l'on suppose que les défauts internes à la structure du solide se déplacent avec une vitesse $\dot{\epsilon}$, Nabarro a établi que la contrainte était liée à cette vitesse de déplacement par la loi $\sigma \propto \dot{\epsilon}^{4.5}$ [9].

Dans le cadre d'un écoulement plastique stationnaire, on peut supposer que les déformations appliquées à un volume fini de matière ont pour conséquence d'obliger les défauts internes au matériau à se propager avec une certaine vitesse proportionnelle à la vitesse de déformation.

Norton et Hoff ont proposé d'étendre cette loi puissance en une loi viscoplastique $\dot{\epsilon} \propto \sigma^{1/n}$. Une discussion plus complète sur ces lois de comportement est menée en Annexe 1.

Les courbes de viscoplasticité [Dureté-Vitesse de déformation] nous donnent donc une information supplémentaire, à savoir la puissance de la loi de comportement (ou encore par abus de langage, la pente de la droite dans le diagramme Log-Log).

IV.2.2. Tests de viscoplasticité à faible fréquence

IV.2.2.a. Limitations expérimentales

La caractérisation viscoplastique fine d'un matériau passe par l'utilisation des procédures expérimentales de chargement à \dot{F}/F constant. On peut alors essayer d'obtenir une loi de comportement du matériau qui relie la vitesse de déformation (issue de la constance du \dot{F}/F) à la dureté mesurée à un certain enfoncement.

Expérimentalement, cette méthodologie permet la mesure des propriétés de résistance à la pénétration dès la première centaine de nanomètre. Cependant, la mesure des propriétés de

dureté à des profondeurs inférieures à 100nm, tout en gardant constante la vitesse de déformation est difficile (notion de "zone d'ombre" du §III.2.1.b). En pratique, il faut passer d'un segment d'approche de la surface mené à vitesse constante (typiquement 10 nm/s) à un segment de charge où le critère de guidage de l'expérience est la constance de \dot{F}/F . Il faut un certain temps pour qu'un régime stationnaire de mesure se mette en place, quand le poinçon commence à pénétrer le matériau. C'est une zone d'incertitude de mesure. Ces problèmes expérimentaux obligent à introduire un temps de régime transitoire qui oblige à fixer une longueur de coupure ("zone d'ombre" du §III.2.1.b) dans le dépouillement des expériences. Il s'agit typiquement d'une zone d'une longueur de 50 à 200 nanomètres avec la sonde standard d'indentation.

De plus, si l'on impose un \dot{F}/F trop rapide, l'expérience devient très difficile à mener car d'une part le temps du régime transitoire correspond à un enfoncement qui dépasse généralement les profondeurs qui nous intéressent (typiquement inférieure à 2000 nm). D'autre part, le nombre de points utilisables (une fois le régime transitoire passé) n'est pas suffisant pour être représentatif, ceci à cause de l'augmentation exponentielle de la mesure avec le temps. Les essais viscoplastiques d'indentation sont donc généralement limités à des vitesses de déformation inférieures à 0.1 Hz.

Aux très faibles vitesses de déformation ($<10^{-3}$ Hz), il faut se contenter d'expériences qui restent compatibles avec des temps "humains". On peut cependant essayer de repousser ces limites, en effectuant à la fin du segment de charge une expérience de fluage (expérimentalement, un segment de maintien de la charge). On regarde alors, en fonction du temps, comment évolue la pénétration c'est à dire la dureté et la vitesse de déformation. Il est cependant difficile de conclure que l'expérience idéale serait de réaliser une indentation à la vitesse de déformation la plus rapide puis d'établir un segment de maintien assez long pour aller jusqu'à des vitesses de déformation très faibles. En effet, il est délicat de préciser, dans ce type d'expérience, si le fluage observé est lié essentiellement au fluage du matériau dans son état massif (*id est* une vraie expérience de fluage) ou bien si la propriété qu'on enregistre est liée à l'augmentation de la déformation élastique de la surface extérieure du matériau cumulée avec la propriété de fluage.

IV.2.2.b. Lois de comportement viscoplastique expérimentales

Des expériences viscoplastiques ont été menées sur des métaux à bas point de fusion pour mesurer leur indice de viscoplasticité (voir §I.6.4) [29,110]. De plus, ces expériences ont été doublées avec des expériences en température, où l'on peut calculer l'énergie d'activation mise en jeu dans le phénomène [29]. Les valeurs issues de ces expériences, tant en terme d'indice viscoplastique, que d'énergie d'activation sont tout à fait cohérentes avec les valeurs issues de tests de fluage macroscopique [29].

Dans le cas des polymères, la dualité entre la vitesse de déformation et la température est aussi très significative en ce qui concerne les propriétés viscoélastiques. Nous allons essayer de mettre en évidence dans cette partie, la complémentarité de l'approche viscoplastique par rapport à l'approche viscoélastique traditionnelle.

La Figure 10 rapporte les expériences de nano-indentation menées pour tester le caractère viscoplastique de matériaux homogènes à l'échelle du nanomètre, comme le Polystyrène (PS) et le Poly Méthyl Métacrylate (PMMA).

On a pu vérifier l'homogénéité de ces matériaux jusqu'à des longueurs caractéristiques inférieures à la centaine de nanomètres (§IV.1.1.b). Corrélativement on a exploré la résistance à la pénétration de ces matériaux en fonction de la vitesse de déformation imposée dans l'expérience.

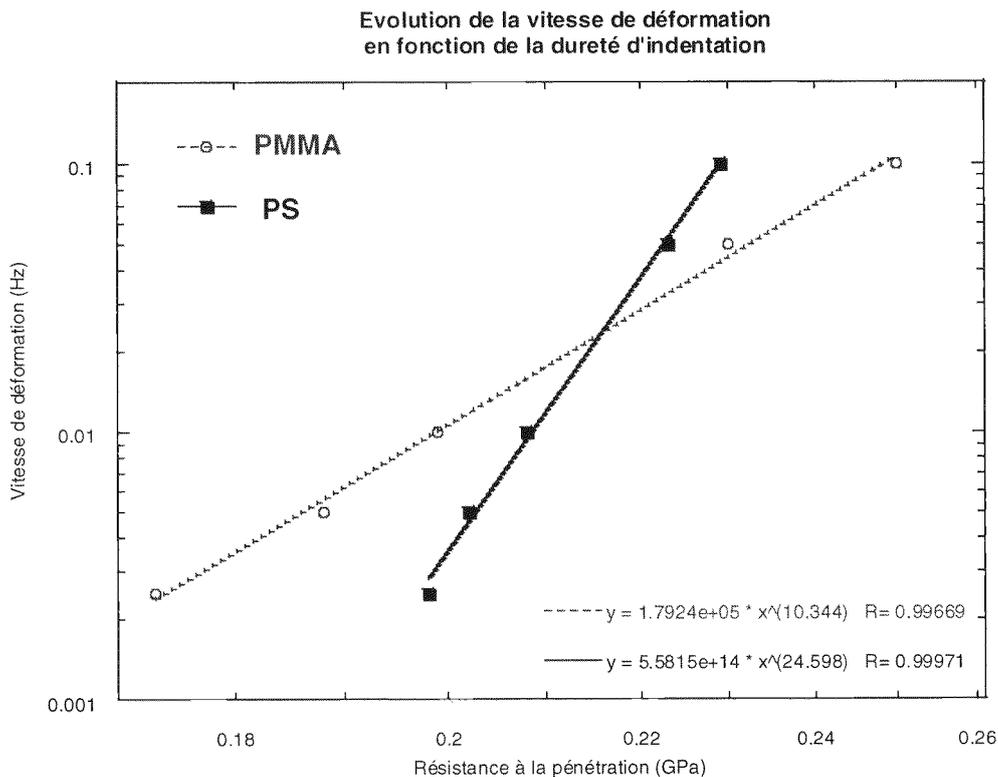


Figure 10 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la résistance à la pénétration (Dureté) dans le cas d'un test de nano-indentation sur du PMMA (en rouge) et du PS (en bleu). Les résultats expérimentaux sont tracés dans une représentation Log-Log. Les deux matériaux semblent suivre une loi de comportement de type Norton Hoff ($\dot{\epsilon} = \kappa H^{1/n}$ où n est l'indice de viscoplasticité). Les indices mesurés sont 10 pour le PMMA et 25 Pour le PS. Il est intéressant de noter que les deux courbes se croisent inversant ainsi la relation d'ordre entre ces deux matériaux.

Ainsi, si le PMMA offre moins de résistance à la pénétration que le PS à très faibles vitesses de déformation, cette relation d'ordre s'inverse quant on atteint des vitesses de déformation supérieure à 10^{-1} Hz. On voit donc que pour caractériser un polymère en terme de dureté, il faut pouvoir estimer sa réponse viscoplastique. Pour se faire, il faut assurer une méthodologie permettant de conserver la vitesse de déformation constante au cours de l'expérience.

On estime, grâce à ces résultats, des indices de viscoplasticité de l'ordre de 24 pour le PS et 10 pour le PMMA (pente de la courbe [Dureté-Vitesse de déformation] dans la représentation [Log-Log]).

L'interprétation classique de ces résultats réside dans le fait de considérer que les lois viscoplastiques de type Norton-Hoff sont des lois qui régissent le mouvement des défauts à l'intérieur du solide. La notion de défaut est plus délicate à définir pour les matériaux polymères. Par définition, les polymères amorphes, comme le PMMA ou le PS, ne sont pas organisés dans leur structure massive. Ils peuvent être organisés localement, sur quelques centaines de nanomètres cubes et plusieurs phases plus ou moins ordonnées coexistent [5,13]. La notion de défaut quasi-punctuel, souvent complémentaire de celle de micro-domaine de cisaillement [13], correspond en fait à une vue de l'esprit : on interprète le caractère viscoplastique des polymères par un bouleversement local de l'ordre structural du matériau. La réorganisation ou la désorganisation locale du polymère se traduit donc par le mouvement de défauts quasi punctuels, ou encore le cisaillement des micro-domaines qui tendent à se déplacer. Malheureusement, les théories qui permettent de définir ces défauts internes au

matériau polymère, ne débouchent pas simplement sur des lois de comportement de type Norton-Hoff [13].

IV.2.3. Complémentarité des mesures de résistance à l'abrasion

Si conventionnellement, aujourd'hui, la dureté est reconnue comme la mesure de la résistance à la pénétration, historiquement, les premiers tests établis, furent des tests de résistance à la rayure. Au XVIII^{ème} siècle, Mohs proposa, en effet, une gradation de la dureté selon 10 niveaux. On classait un matériau sur cette échelle, suivant qu'il était ou non rayable par le matériau étalon. Par ordre croissant les matériaux étalons sont : 1. Talc, 2. Gypse, 3. Calcite, 4. Fluorite, 5. Apatite, 6. Feldspath, 7. Quartz, 8. Topaze, 9. Corindon, 10. Diamant.

La résistance à l'abrasion constitue toujours aujourd'hui un enjeu industriel de première importance. De fait, la maîtrise de l'usure abrasive sur les pièces en alliage de polymère (Pare-choc de voiture, carter d'habillage en matière plastique...), ou encore sur les couches minces déposées (peinture automobile, couche triboactive ou anti-usure,...) reste la clé de l'obtention d'un produit de meilleure qualité et par conséquent, d'une rentabilité industrielle accrue.

Les dispositifs de nano-rayage existant actuellement sont des techniques pertinentes pour comprendre l'abrasion au niveau moléculaire. Ils permettent surtout de conduire des expériences de façon reproductible et contrôlée. L'adjonction d'une sollicitation modulée en force normale appliquée (CSM) aux tests classiques de résistance à l'abrasion, est un paramètre de plus qui peut nous permettre de mieux comprendre les lois de comportement viscoplastique des matériaux polymères.

IV.2.4. Tests de viscoplasticité à plus hautes fréquences

L'extension des mesures de dureté à des vitesses plus élevées que celles auxquelles on peut avoir accès en indentation, peut être obtenue grâce à des expériences de rayages. Le principe de ces expériences est d'utiliser l'outil d'indentation comme un outil de rayage [22,26,31,129]. Le nano-indenteur XP® offre la possibilité de pouvoir rayer un échantillon tout en enregistrant la raideur instantanée dans la direction de la force normale appliquée, les efforts dans les deux directions du plan de rayage, la force normale et l'enfoncement dans le matériau.

La dureté en indentation est définie comme la résistance à la pénétration, c'est à dire par le rapport entre la force normale et l'aire de contact avec la surface du matériau (§1.6.1.b). Dans un expérience de rayage, on peut définir la dureté comme la résistance à l'effort de rayage. Il faut alors définir quel est l'effort de rayage et quelle est l'aire de contact.

IV.2.4.a. Résistance à l'abrasion

Dans l'essai de rayure, la force de résistance à l'effort de rayage est mesurée directement. Cependant elle n'est pas appliquée directement. La machine étant contrôlé en force dans la direction normale au plan de travail, l'effort de rayage n'est donc que la conséquence de la force d'appui.

Dans le cas d'une indentation menée avec un poinçon axisymétrique, les efforts locaux liés à un éventuel frottement entre le poinçon et le matériau au cours de l'enfoncement, s'annulent

de façon globale par intégration puisque la surface est de révolution. On trouvera, en effet, pour tout point de la surface latérale de contact, un point symétrique par rapport à l'axe du poinçon qui subira un effort opposé en signe et de même norme.

Dans le cas de l'essai de rayage, ce constat n'est plus vrai. En effet, au cours de la rayure, la matière n'est pas en contact sur toute la surface latérale de l'outil. On peut donc s'attendre à observer un effet lié à la force de frottement. En effet pour une force d'appui constante, la force de résistance à la rayure évoluera en fonction du coefficient de frottement de l'outil sur le matériau. C'est donc un bilan de toutes les forces en présence qu'il faut faire.

La dureté à la rayure peut se définir par la résistance à la pénétration générée par le matériau (Figure 11). Ainsi on peut écrire la dureté à la rayure comme :

$$H_R = \frac{F_T}{A_T}$$

par analogie à la dureté à l'indentation comme

$$H_I = \frac{F_N}{A_N}$$

avec les suffixes T et N caractérisant respectivement les forces et aires de contact normal et tangentiel.

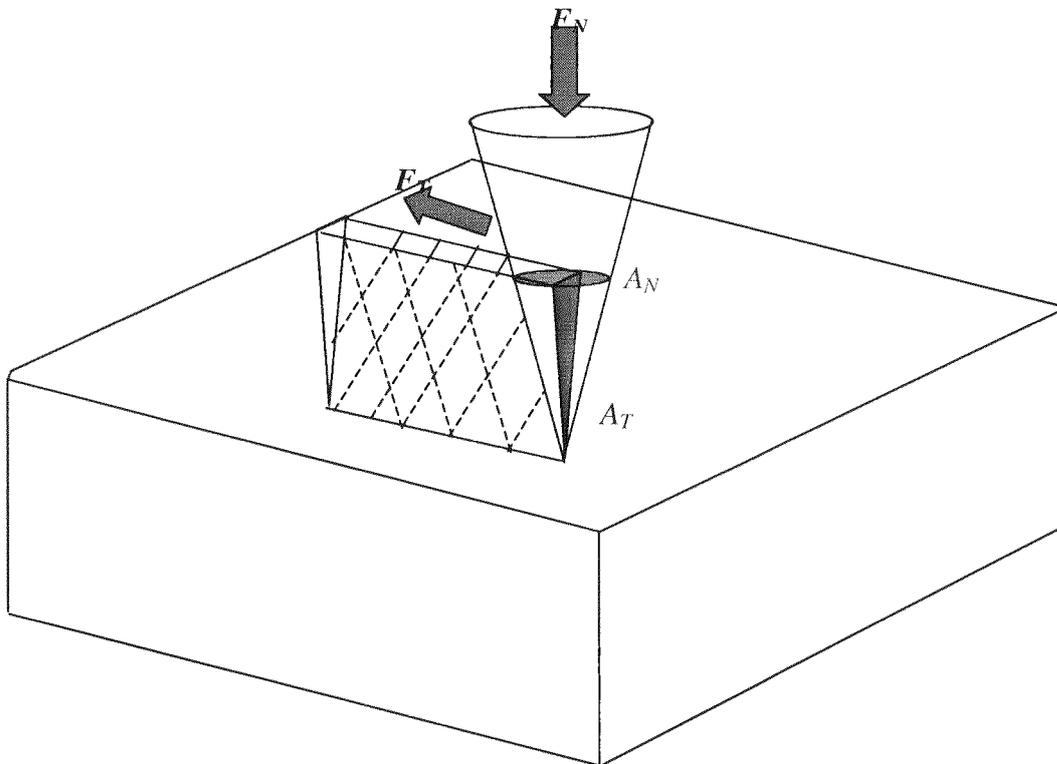


Figure 11 : Schéma de définition des différents paramètres utilisés pour interpréter les essais de résistance à l'abrasion avec un outil conique. Les forces mesurées sont la force normale F_N et la force de résistance à la rayure F_T . Les aires intéressantes sont l'aire normale projetée A_N (en rouge) et l'aire tangentielle projetée A_T (en bleu foncé).

Cette définition de la dureté à la rayure par analogie avec la dureté classique n'est pas la seule envisageable. On peut définir une dureté à la rayure de multiples façons, en faisant par exemple le bilan exact des forces sur la face de l'outil en contact avec le matériau ,et en rapportant cette somme à l'aire de la face [22]. Les données que nous présentons ici ont été dépouillées en utilisant la première définition : $H_R = F_T / A_T$. Il faut remarquer que cette définition est aussi celle adoptée par Tabor dans ses premiers travaux sur la résistance à l'abrasion [2].

IV.2.4.b. Méthodologies expérimentales

On peut réaliser plusieurs types d'expériences de rayage. Dans une expérience, on fixe toujours la vitesse de rayage, on effectue alors soit une expérience à charge croissante, soit une expérience à charge constante. Le processus de réalisation de l'expérience de rayage est décrit dans la Figure 12.

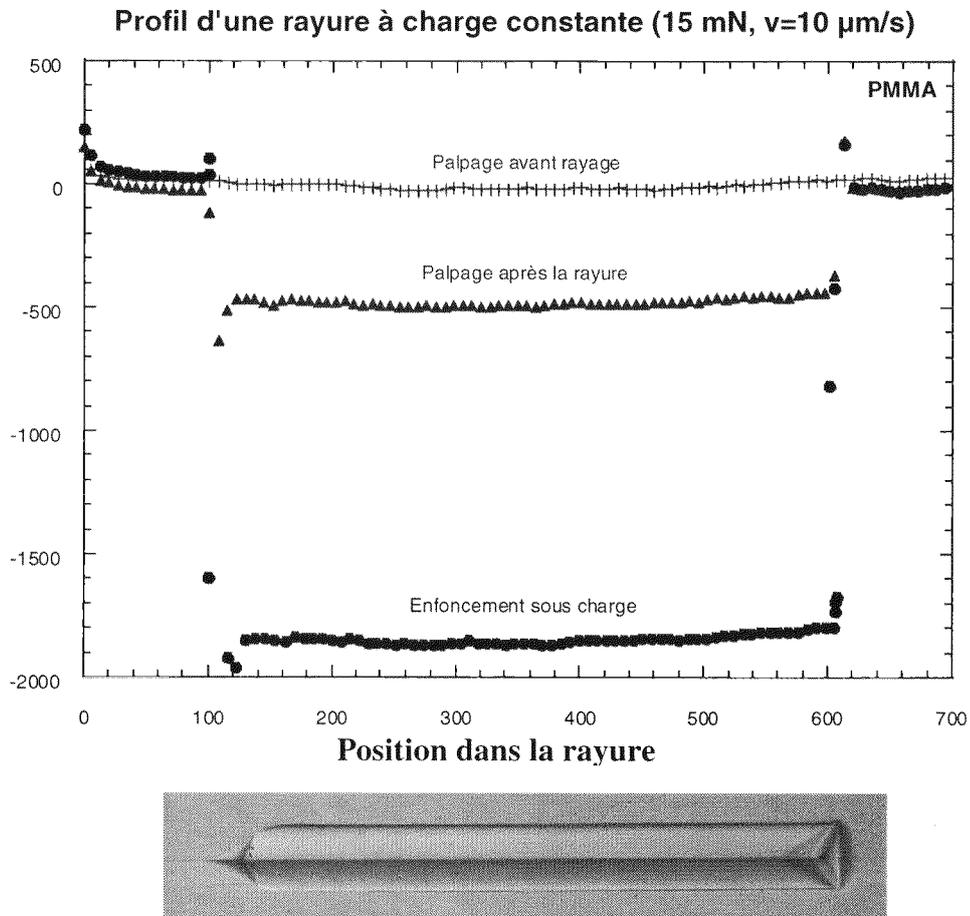


Figure 12 : Profil d'une rayure à charge constante (15 mN) en fonction de la position dans la rayure. La rayure a été réalisée sur du PMMA. On voit apparaître trois profils : le profil de palpation (en rouge) qui correspond à la ligne de base de la surface. Le profil sous charge (en bleu) et le profil de palpation après chargement (en vert). Le cliché optique (en bas) représente une observation par microscopie optique de la rayure ainsi obtenue.

On procède tout d'abord à un palpé de la surface à très faible charge (typiquement 10 μN) sur une longueur de 700 μm . On connaît alors la ligne de base de la surface.

On revient ensuite au point de départ et on palpe à nouveau la surface sur les 100 premiers microns. On recoupe ainsi les données issues du premier scan. Le segment de rayage à proprement parlé prend alors place : Ainsi soit on effectue un chargement local jusqu'à la charge désirée pour une rayure à charge constante, soit on charge de façon linéaire avec le temps jusqu'à la charge désirée sur une longueur de 500 μm .

On effectue subséquemment un nouveau palpé long de cent microns pour corroborer les résultats du tout premier palpé et se recalé sur la ligne de base, si besoin est.

La dernière phase consiste en un palpé à faible charge pour regarder le profil de la rayure après rayage et estimer ainsi la profondeur résiduelle de l'empreinte, son bourrelet frontal. On pourra estimer par ce palpé, le retour élastique de la matière par exemple.

La mesure de la résistance à l'abrasion sur un polymère subit les mêmes contraintes que l'indentation quant à la méthodologie à appliquer pour obtenir les résultats les plus significatifs possibles. En effet si l'on regarde une empreinte obtenue pour une expérience menée à charge constante, on s'aperçoit, qu'au début de la rayure, l'empreinte n'a pas une largeur constante, comme on pourrait s'y attendre (voir cliché optique de la Figure 12). Cet effet est la conséquence de l'évolution conjuguée de la vitesse de déformation normale (au plan de la surface) et de celle dans le sens de rayage. En effet, le passage d'une expérience de chargement statique à une procédure de rayage dynamique induit une augmentation de la vitesse de déformation transverse (dans le sens de la rayure). Elle passe alors d'une valeur nulle à une valeur finie donnée par le rapport de la vitesse de rayage sur la largeur de contact :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{v}{a}$$

De même si on raye à charge constante, la vitesse de déformation normale $\dot{\epsilon}_N = \frac{\dot{a}}{a} = \frac{\dot{h}}{h}$ (dans

le cas d'un cône) passe d'une valeur finie à la fin du segment de chargement à une valeur nulle (ou quasi nulle) pendant le rayage. Ces variations de vitesses de déformation (normale et transverse) font en sorte que l'empreinte va augmenter en largeur pendant un régime transitoire pour se stabiliser à une valeur finie. C'est cette valeur stabilisée que nous utiliserons pour définir la vitesse de déformation transverse. En faisant varier la vitesse de rayage de 0.01 à 10 $\mu\text{m/s}$, on est typiquement capable d'atteindre des vitesses de déformation comprises entre 0.05 Hz et 3 Hz, suivant le matériau considéré. On recouvre et prolonge ainsi les essais viscoplastiques d'indentation limités quant à eux à 0.1 Hz (§IV.2.2).

IV.2.4.c. Rayure à charge croissante

Les essais réalisés à charge croissante sur les polymères, ne sont pas toujours très faciles à exploiter. En effet expérimentalement, la charge augmente de façon linéaire avec le temps durant l'essai de rayage. Or dans le cadre d'un essai d'indentation, nous avons vu que l'évolution linéaire de la charge avec le temps avait pour effet une variation de la vitesse de déformation (§I.6.4). Dans la cas de l'essai de rayage, la variation de la vitesse de déformation a lieu non seulement pour la vitesse de déformation normale mais aussi pour la vitesse de déformation transversale. On est alors sans cesse en régime non stationnaire (Figure 13).

Il faut remarquer aussi que le régime de rayage est un régime où le dispositif expérimental est contrôlé en force pour la partie application de la charge normale, mais contrôlée en déplacement pour la partie déplacement de l'échantillon sous l'indenteur.

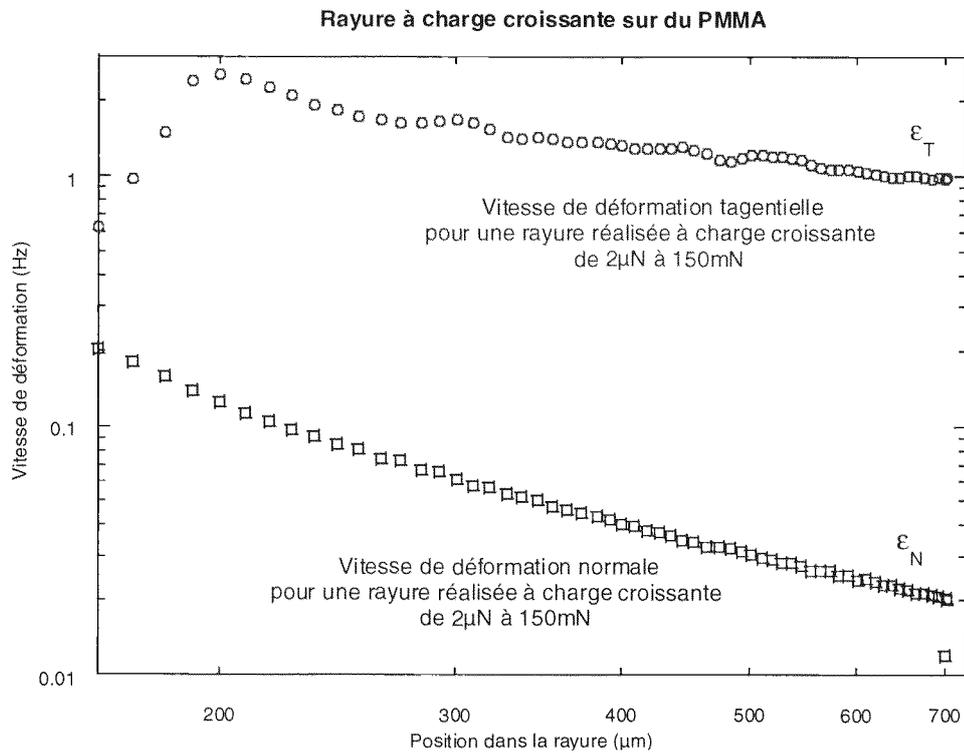


Figure 13 : Evolution des vitesses de déformation tangentielle (en rouge) et normale (en bleu) en fonction de la position dans la rayure. L'essai est réalisé à charge croissante (de $2\mu\text{N}$ à 15mN) sur du PMMA avec une vitesse de rayage de $10\mu\text{m/s}$. On note que ni la vitesse de déformation tangentielle ni la vitesse de déformation normale ne restent constantes.

Sur la Figure 13, on observe qu'au cours d'une rayure à charge croissante, la procédure de chargement (vitesse de chargement constante) ne permet pas d'obtenir une vitesse de déformation normale constante. On s'attend donc à tester le matériau avec des propriétés mécaniques qui vont évoluer au fur et à mesure de l'expérience. Or on sait que la vitesse de déformation transversale est fonction de la vitesse de rayage et de la largeur de contact. Cette dernière dépend directement des propriétés mécaniques du matériau. Par conséquent la vitesse de chargement normale évoluant au cours du rayage, il est normal que la vitesse de déformation transversale évolue elle aussi.

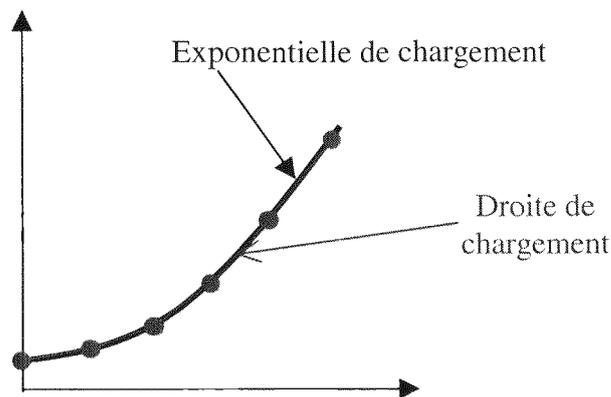
Evolution possible de la méthodologie :

Pour s'affranchir de ce problème, on peut envisager deux cas de figures. On pourrait construire une procédure où le chargement se réaliserait de façon exponentielle afin d'assurer la constance de la vitesse de déformation normale. Ce type de procédure connaît plusieurs contraintes. Pour calculer la loi exponentielle (\dot{F}/F constant) de façon exacte, il faut, notamment, se fixer une condition aux limites. On peut définir par exemple une charge de départ. En conséquence, le temps pendant lequel durera l'expérience est limité : par exemple, pour une expérience de rayage du $2\mu\text{N}$ à une charge finale de 15mN , à une vitesse

de déformation normale de 0.05 Hz (ce qui est une valeur moyenne classique pour une expérience de chargement), l'expérience durerait à peu près trois minutes. Pour une rayure effectuée à la vitesse de 10 μ m/s, son longueur finale serait environ 1,8 mm, ce qui du point de vue expérimental commence à être long mais reste encore envisageable.

Un inconvénient majeur peut cependant gêner la mise en place de cette procédure. En effet, avec une vitesse de chargement exponentielle et une acquisition de données à fréquence constante, on acquerra beaucoup de données au début de la montée en charge, donc dans le régime transitoire de déformation transversale (passage d'une vitesse nulle à une vitesse constante), et peu de points dans le régime stabilisé.

Une autre solution consisterait à réaliser une rayure avec des segments de chargement à vitesse de chargement constant comme nous l'impose la machine. On augmenterait cependant de plus en plus la vitesse de chargement de façon à approcher par morceaux une montée en charge quasi exponentielle :



Malheureusement, ce type de chargement fait apparaître des points de discontinuité de mesure et de commande dans la montée en charge. En effet, le système s'arrêtera à la fin de chaque segment de chargement avant d'entamer celui qui suit. Ceux seront alors autant de points de rupture où les vitesses de déformation seront dans un régime transitoire.

IV.2.4.d. Rayure à charge constante

On voit ainsi que le meilleur moyen pour exploiter les valeurs de dureté issues d'expérience de rayage et les comparer aux expériences réalisées en indentation, c'est d'utiliser les résultats issus des rayures à charge constante. On éliminera de même la période transitoire avant que la vitesse de déformation transversale ne se stabilise (§IV.2.4.b).

Il faut remarquer cependant que mener une expérience en rayage en choisissant sa vitesse de rayage, ne permet pas de connaître, a priori, quelle sera la vitesse de déformation transversale obtenue. En effet par définition, cette vitesse dépendra de la largeur de contact donc de la déformation du matériau. Pour l'étude des propriétés viscoplastiques des échantillons hétérogènes en profondeur, ce problème expérimental peut devenir très gênant. Il faut réaliser plusieurs expériences "d'approche" pour trouver la bonne profondeur qui permettra de comparer les données de rayage à profondeur constante avec les données issues des essais d'indentation. Pour des échantillons homogènes, ce problème n'existe pas.

Méthode de dépouillement

Dans le mode de dépouillement de données que nous avons adopté, nous utilisons la raideur de contact instantanée (§1.6.2.c). Elle est issue de la suroscillation imposée au cours du chargement et est donc transmise à la force tangentielle. On obtient ainsi par la formule de Sneddon [35] issue de la théorie de Hertz [8] :

$$a = \frac{S}{2E^*}$$

Pour une pointe de type Berkovich se rayant un matériau, l'aire de contact latérale dans la direction de rayage est donnée par la formule :

$$A_T = \frac{2\sqrt{3}a^2}{\tan(65.3^\circ)}$$

La force tangentielle est directement issue des données enregistrées au cours de l'expérience. On a alors pour une rayure effectuée à la vitesse V :

$$\varepsilon_T = 2E^*V/S \text{ et } H_R = \frac{F_T}{A_T}$$

Dans le cas de rayure à charge constante (Figure 14), on constate au début du segment de rayage, l'existence d'un régime transitoire de vitesse de déformation transversale (§IV.2.4.b). Il est dû au fait que la vitesse de rayage passe d'une valeur nulle à une valeur finie.

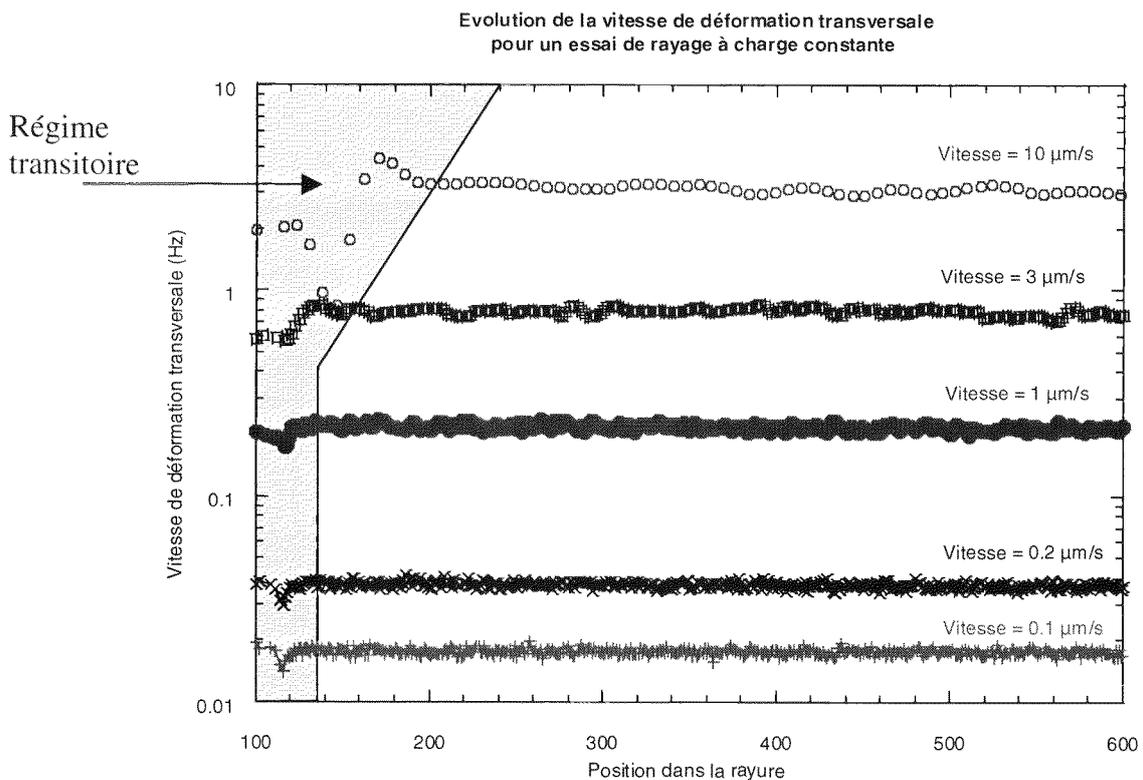


Figure 14 : Evolution de la vitesse de déformation transversale en fonction de la position dans la rayure. Les essais ont été réalisés à charge constante (15 mN) sur du PMMA aux vitesses suivantes 0.1 μm/s (rose), 0.2 μm/s (noir), 1 μm/s (vert), 3 μm/s (bleu), 10 μm/s (rouge). A chaque vitesse correspond une vitesse de déformation constante, une fois dépassée la zone d'accommodation des vitesses (bleu clair).

Une fois le régime transitoire dépassé, la vitesse de déformation au cours de la rayure reste constante (Figure 14). On peut alors représenter l'évolution de la dureté à la rayure H_R en fonction de la vitesse de déformation transversale (Figure 15).

Il faut constater que ce type de dépouillement de données repose sur une hypothèse forte qui est la constance du module d'Young avec l'enfoncement. Si cette hypothèse est fautive on ne peut plus convertir en tous points la raideur de contact en terme de largeur de contact.

Pour des échantillons hétérogènes, il faudrait réajuster la valeur de du module d'Young en fonction de la profondeur de la rayure, pour obtenir des valeurs de vitesse de déformation et de dureté correctes.

Résistance à l'abrasion du PMMA

Dans le cas d'un matériau homogène comme le PMMA, on obtient les résultats suivants donnés dans la Figure 15 :

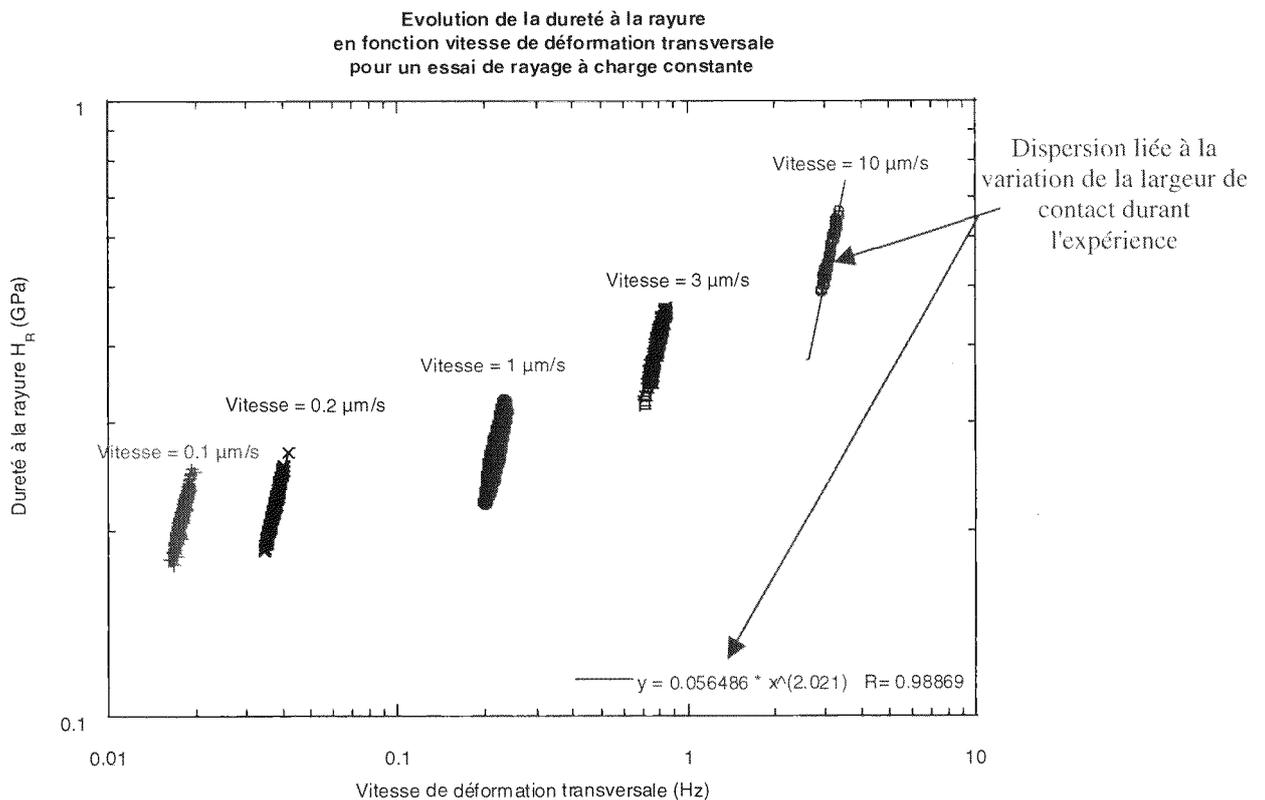


Figure 15 : Données brutes de dureté à la rayure en fonction de la vitesse de déformation transversale sur du PMMA. Les essais ont été réalisés à charge constante (15 mN) et à différentes vitesses de rayages. Tous les points expérimentaux sont sur ce graphe. On note la dispersion de la mesure liée à l'augmentation de la largeur de contact durant la rayure.

On remarque que lors d'une expérience de rayage, la variation de dureté est en $1/a^2$ et que la variation de vitesse de déformation en $1/a$. Ceci se retrouve expérimentalement puisque la dureté varie pour chaque série de mesure, comme le carré de la vitesse de déformation. Cette augmentation de largeur de contact peut être due au fluage du matériau pendant l'essai.

En prenant les valeurs moyennées de dureté et de vitesse de déformation, on peut reporter sur un même graphe, les essais issus des expériences d'indentations et de rayure (Figure 16).

La dureté à la rayure n'est pas la seule donnée intéressante. On peut aussi regarder l'évolution du coefficient de frottement (Figure 17) et de la dissipation (Figure 18) durant le contact.

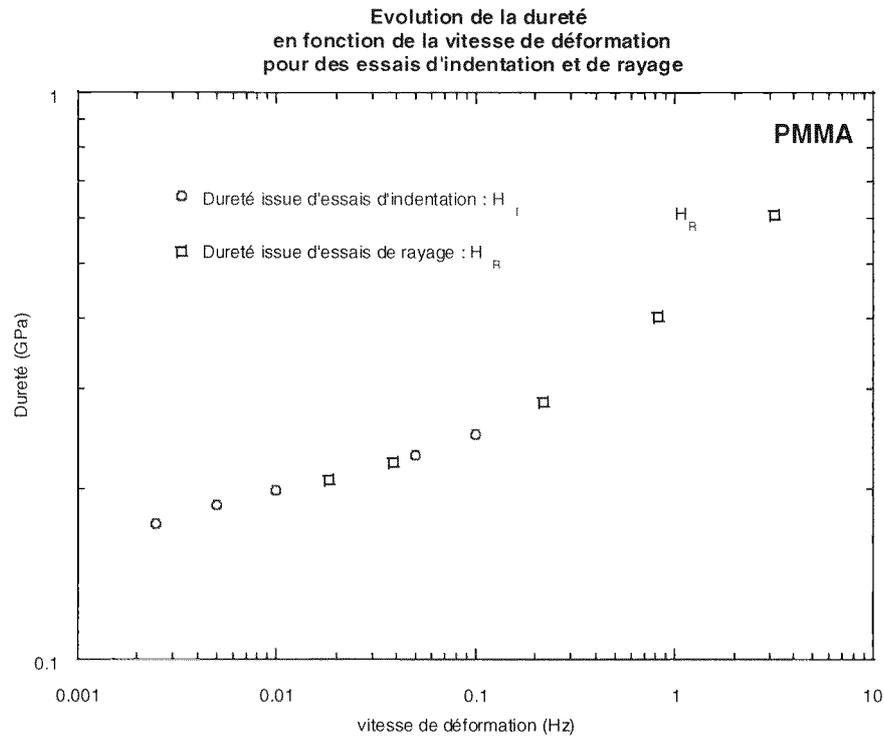


Figure 16 : Evolution comparée de la dureté à l'indentation (en rouge) et de la dureté à la rayure (en bleu) en fonction de la vitesse de déformation au cours de l'essai sur le PMMA. On note que les essais de rayage viennent recouper puis prolonger les essais d'indentation. Les duretés d'indentation et de rayage sont définies au §IV.2.4.a.

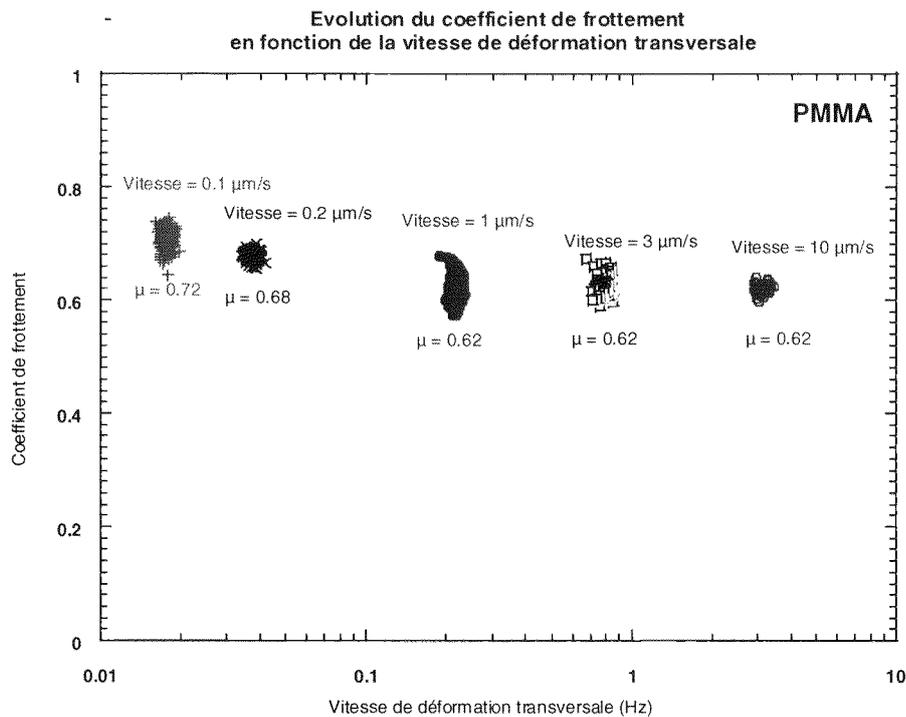


Figure 17 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de déformation mesurée au cours des expériences de rayage à charge constante sur le PMMA. Toutes les données expérimentales sont montrées sur le graphe.

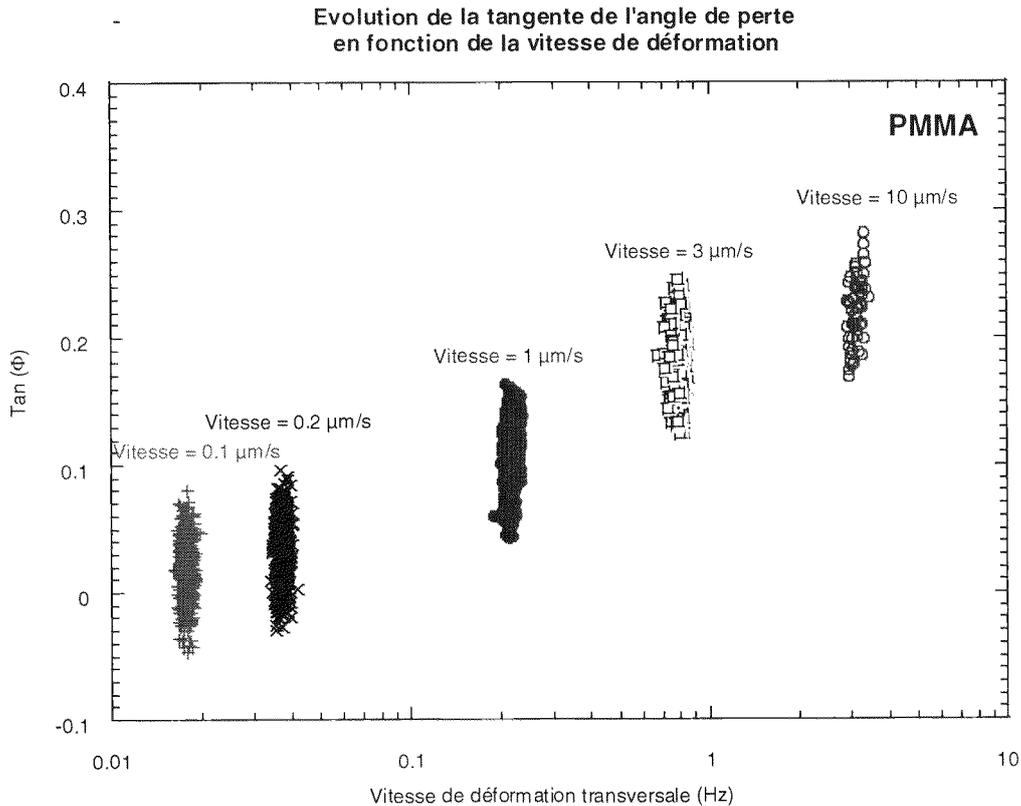


Figure 18 : Evolution de la dissipation (tangente de l'angle de perte) en fonction de la vitesse de déformation mesurées au cours des expériences de rayage à charge constante sur le PMMA. Toutes les données expérimentales sont montrées sur le graphe.

On voit ainsi que l'on dispose de plusieurs clés pour interpréter les données issues des expériences de rayage. L'évolution de la dureté en fonction de la vitesse de déformation, issue des expériences cumulées de rayage et d'indentation (Figure 16), est intéressante.

Aux faibles vitesses de déformation transversale, on retrouve, par les expériences de rayure, les résultats issus d'expériences d'indentation. Les points obtenus viennent s'intercaler sur la courbe de tendance définie en indentation et attribuée à une loi de comportement de type Norton-Hoff.

Aux vitesses de déformation plus élevées, on constate cependant que cette loi comportementale n'est plus suivie. La dureté tend à augmenter et suit une tendance difficilement interpolable. Cette hausse plus importante de dureté est corrélée à une augmentation de la tangente de l'angle de perte (Figure 18). Ceci signifie que la dissipation mécanique dans le matériau augmente avec la vitesse de déformation transversale.

Etonnamment le coefficient de frottement macroscopique diminue (Figure 17). On ne peut donc pas interpréter, dans ce cas, cette hausse de la dissipation dans le contact par une augmentation de la dissipation issue du frottement [83].

Il ne faut pas oublier non plus, dans l'interprétation de ces mesures, que les données dynamiques sont acquises à la fréquence de 41 Hz. En acceptant l'équivalence Temps/Température issue des lois d'activation d'énergie type WLF ou Arrhénius, un décalage en fréquence de 40 Hz correspond à un décalage en température de 40°C environ. On se retrouverait ainsi à tester le polymère dans les mêmes conditions mécaniques, à la fréquence 1 Hz à une température autour de -20°C. Les vitesses de déformations auxquelles les déviations

observées se produisent, sont typiquement autour de l'unité. Il se pourrait qu'on assiste alors à une relaxation de type Béta du polymère [5,13].

Les chaînes devenant mobiles les unes par rapport aux autres, la génération de micro-domaines de cisaillement dans le matériau serait d'autant plus aisée [13]. La génération de ces domaines entraîne donc une loi de comportement ayant une puissance plus élevés (il y a plus de défaut dans un même volume, ils ont donc une probabilité plus élevée de s'extraire du volume).

L'effet de la déformation plastique se surajoute à la formation de ces défauts de structure. Ainsi l'effet sur l'abaissement du frottement serait-il lié à une augmentation des défauts.

L'augmentation de la tangente de l'angle de perte serait une expression d'une fréquence de sollicitation combinée proche des temps caractéristiques de relaxation Béta. La hausse de la dureté serait lié à un exposant plus élevé dans la loi de propagation des défauts, signifiant qu'ils se propagent plus vite.

Résistance à l'abrasion du PS

Un tel comportement de dureté (Figure 19) et d'augmentation de la tangente de l'angle de perte (Figure 20) se retrouve sur un autre matériau homogène comme le PS. Par contre, pour ce matériau, le frottement reste constant (Figure 20).

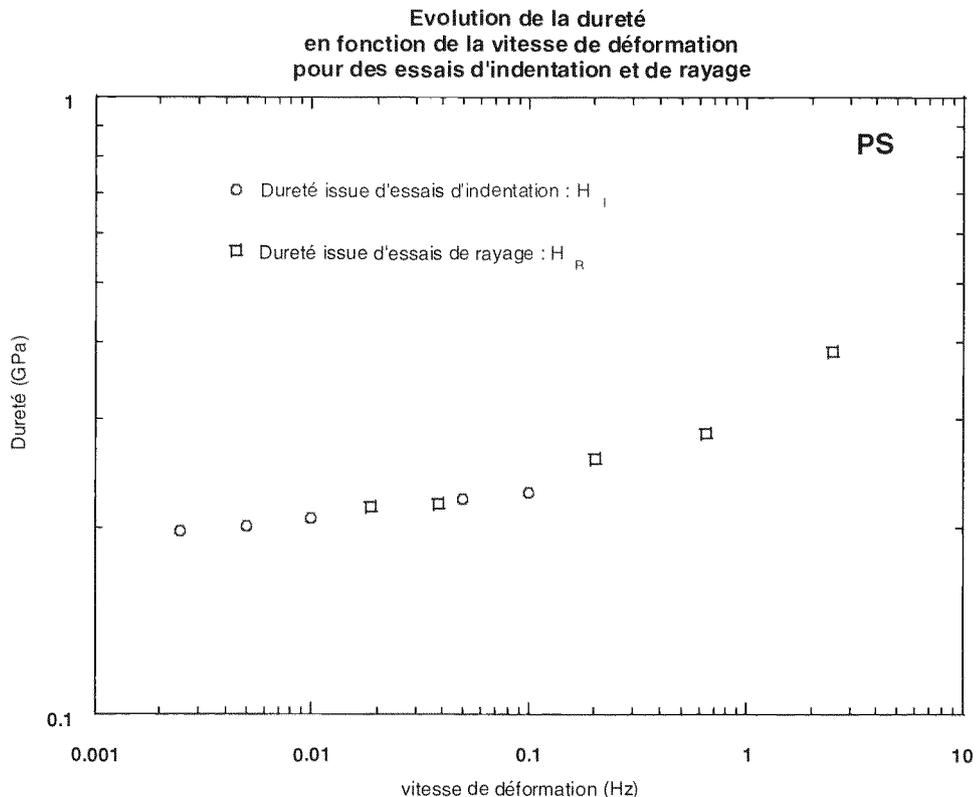


Figure 19 : Evolution comparée de la dureté à l'indentation (en rouge) et de la dureté à la rayure (en bleu) en fonction de la vitesse de déformation au cours de l'essai sur le PS. On note que les essais de rayage viennent recouper puis prolonger les essais d'indentation. Les duretés d'indentation et de rayage sont définies au §IV.2.4.a.

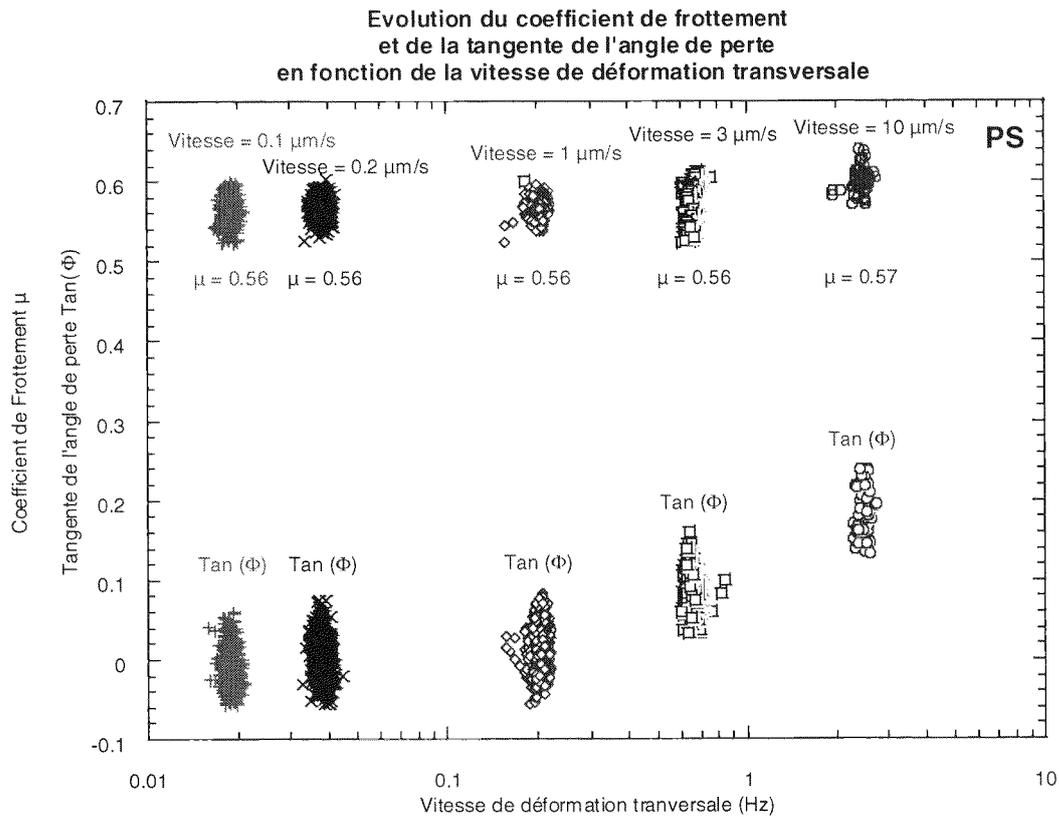


Figure 20 : Evolution du coefficient de frottement (valeurs supérieures) de la dissipation (tangente de l'angle de perte) (valeurs inférieures) en fonction de la vitesse de déformation mesurées au cours des expériences de rayage à charge constante sur le PS. Toutes les données expérimentales sont montrées sur le graphe.

On constate pour le PS comme pour le PMMA une hausse des valeurs de dissipation corrélée avec la hausse des valeurs de dureté. Cependant le coefficient de frottement semble rester à une valeur stable. La comparaison des deux courbes confirme aussi la relation d'ordre obtenue dans les essais d'indentation.

IV.2.4.e. Lois de comportement viscoplastique

Lois de Norton-Hoff

Pour faire une interprétation comparative des deux matériaux, il faut mieux porter sur l'axe des abscisses non plus la variable expérimentale, à savoir la vitesse de déformation, mais la variable théorique à savoir la contrainte (Figure 21).

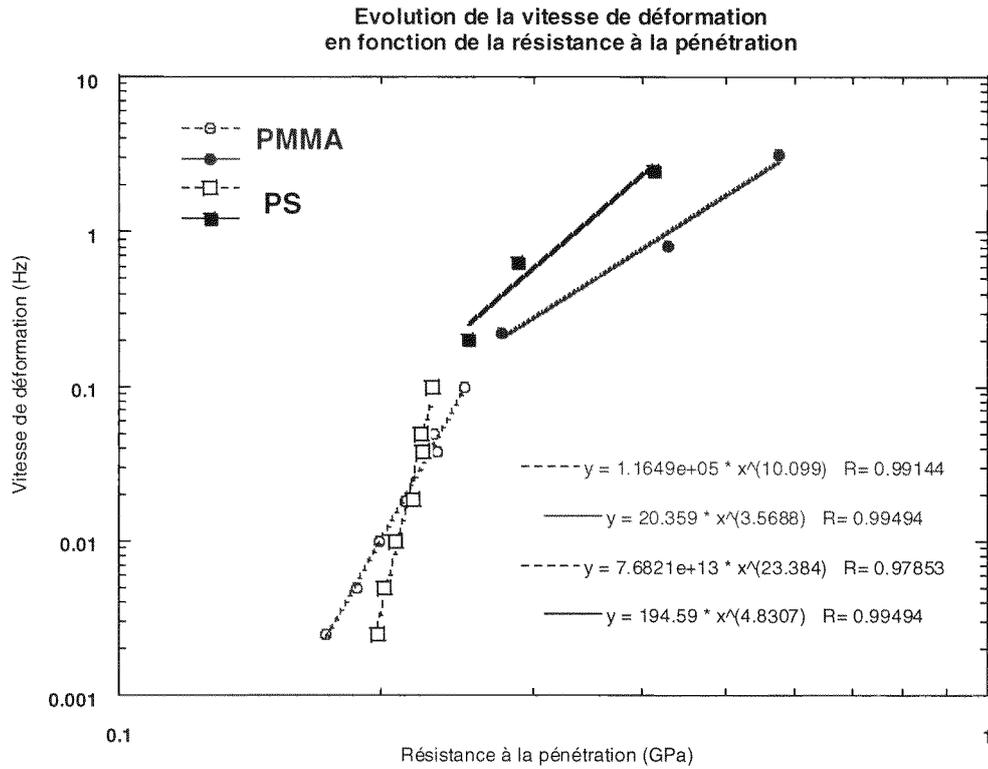


Figure 21 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la résistance à la pénétration pour le PMMA (en rouge) et le PS (en bleu). Les données issues des expériences d'indentation et de rayage sont réunies. On peut isoler deux régimes de comportement conduisant à deux indices de viscoplasticité différents pour chacun des matériaux. La vitesse de déformation de changement de régime est peut différentes pour les deux polymères (0.2 Hz).

L'interpolation des données expérimentales en utilisant des lois de comportement de type Norton-Hoff, permet de comparer directement les propriétés des deux polymères. Dans le premier régime (avant 0.2 Hz), on compare aisément les deux polymères, puisque les deux pentes sont de 10 pour le PMMA et de 24 pour le PS. Pour ce qui est du comportement après 0.2 Hz, l'utilisation de lois de comportement de type Norton-Hoff permet d'aboutir à deux puissances assez proches 5 pour le PMMA et 3.5 pour le PS. Le rapport entre ces exposants n'est plus le même que dans le premier régime. Le comportement des deux polymères se rapproche.

Loi d'Eyring

L'interprétation des mesures en utilisant une théorie d'activation de type Eyring peut aussi s'envisager [5,13]. Le modèle d'Eyring permet d'interpréter des mouvements de matière autour d'une position d'équilibre. Dans ce modèle, l'énergie d'activation qu'il faut fournir à une température donnée, va relier la vitesse de déformation à la contrainte appliquée. L'annexe 1 offre un développement plus complet de ce modèle. La Figure 22 présente les résultats issus de cette modélisation pour les expériences d'indentation.

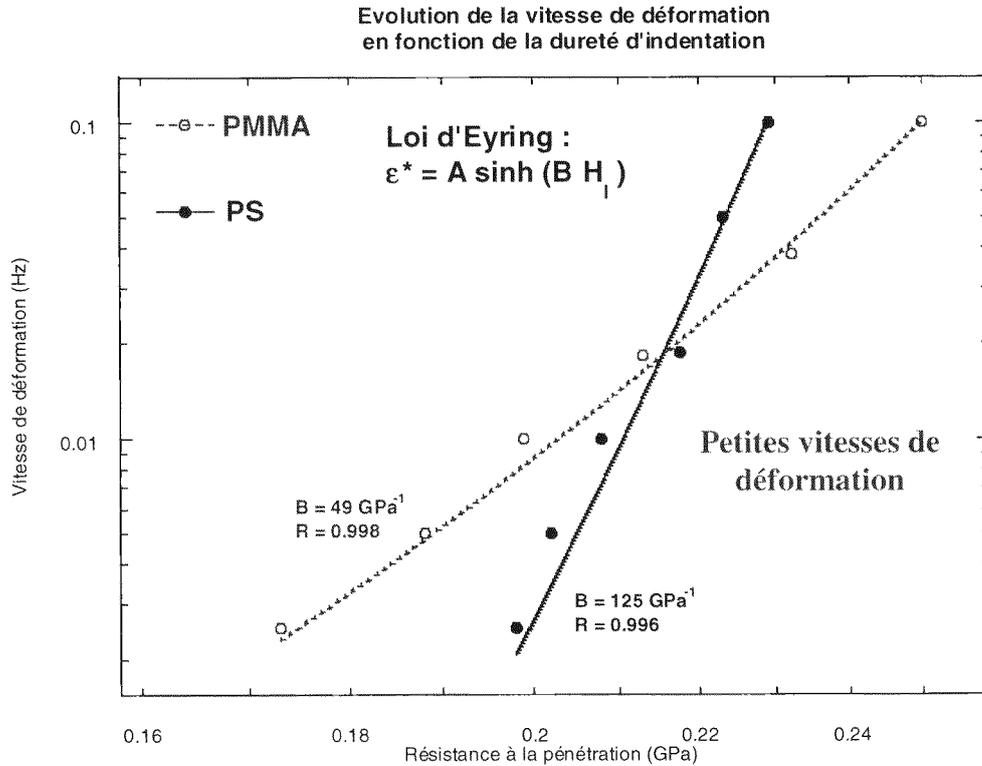


Figure 22 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la résistance à la pénétration dans les expériences d'indentation (petites vitesses de déformations) sur le PS (en bleu) et le PMMA (en rouge). L'application d'un modèle d'Eyring conduit à l'estimation de volume d'activation pour les deux matériaux.

La théorie d'Eyring permet d'avoir accès au préfacteur de la contrainte. Ce paramètre relie le volume d'activation avec la constante de Boltzmann et la température de travail. On a alors :

$$B = \frac{V_a}{2kT}$$

La régression proposée pour l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la dureté d'indentation, fait apparaître un rapport des volumes d'activation ($125/48=2.6$) entre le PS et le PMMA quasi équivalent au rapport des puissances des lois de Norton-Hoff ($24/10=2.4$). Ceci voudrait-il signifier que la puissance des lois de Norton-Hoff contienne une information sur le volume de défauts dans le matériau?

Le calcul de volume fait apparaître des volumes d'activation respectivement de :

$$\begin{aligned} \text{PS : } V_a &= 1 \text{ nm}^3 \\ \text{PMMA : } V_a &= 0.4 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

Ces valeurs sont très proches des valeurs issues de modélisations théoriques de la littérature. On trouve en effet pour le PS $V_a=0.9 \text{ nm}^3$ et pour le PMMA $V_a=0.4 \text{ nm}^3$ [13].

Contrainte Statique / Contrainte Dynamique

La Figure 23 rassemble les résultats obtenus à grande vitesse de déformation sur les matériaux PS et PMMA. Il s'agit ici des expériences de rayage.

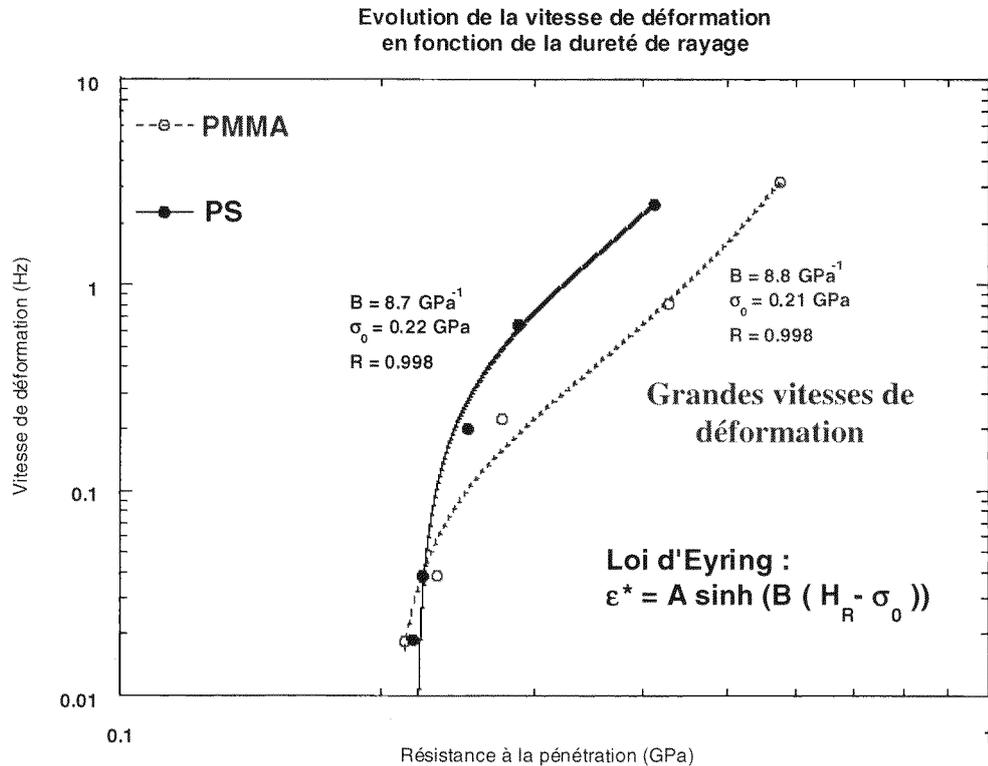


Figure 23 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la résistance à la pénétration dans les expériences de rayage (vitesses de déformations élevées) sur le PS (en bleu) et le PMMA (en rouge). L'application d'un modèle d'Eyring conduit à l'estimation du volume d'activation et d'une pré-contrainte pour les deux matériaux.

La dureté envisagée dans les expériences de rayure est par définition une dureté dynamique. Dans l'interprétation des données issues des tests de viscoplasticité à grandes vitesses de déformation (Figure 23), on doit envisager d'introduire la notion de contrainte statique correspondant la contrainte statique appliquée au matériau pendant le test de rayage.

Il est intéressant de noter la valeur de dureté statique qui nous permet de réaliser l'interpolation des données expérimentales par une loi de Eyring généralisée, prend en compte cette dureté statique. Elle correspond au niveau de contrainte dans lequel le matériau se situe localement au moment où le test commence.

La contrainte lors d'une expérience de rayage s'écrit donc :

$$\sigma_T = \sigma - \sigma_0$$

Il est intéressant de constater que cette contrainte statique (0.22 GPa pour le PS et 0.21 GPa pour le PMMA) correspond presque exactement à la valeur de la dureté à l'indentation ($H_N = F/A_N$) à la charge de 15mN calculée à partir du segment de charge qui précède toujours le segment de rayage. On trouve en effet $H_N = 0.22 \pm 0.01 \text{ GPa}$ pour le PS et $H_N = 0.21 \pm 0.01 \text{ GPa}$ pour le PMMA. L'idée d'une pré-contrainte statique σ_0 à surajouter à la contrainte de rayage semble donc valide (Figure 24). On pourrait même supposer que cette contrainte statique correspond au seuil d'écoulement du matériau. La contrainte σ_0 correspondrait ainsi à la contrainte sous laquelle on observe un mouvement global des chaînes polymères entre elles (relaxation α).

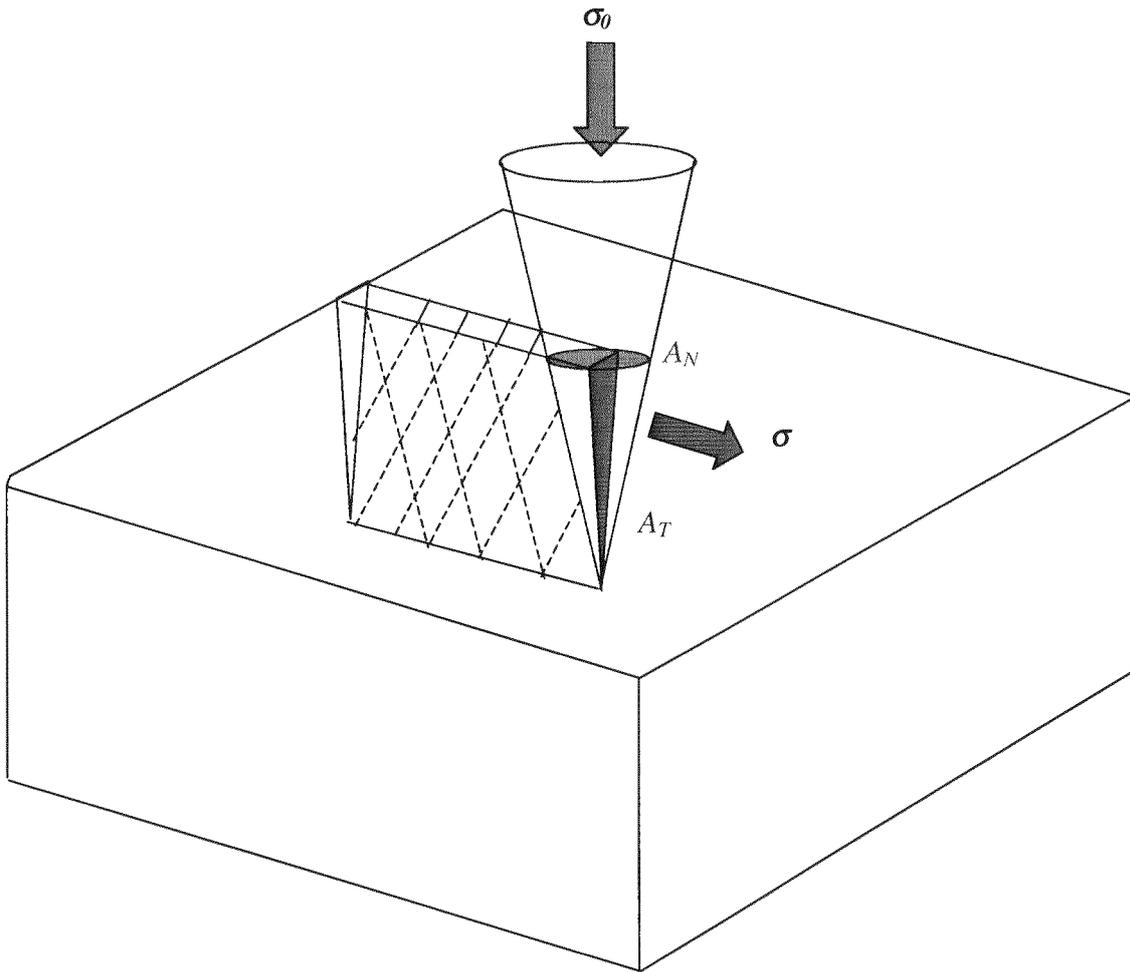


Figure 24 : Schéma de définition de la contrainte lors d'une expérience de rayage. On peut isoler la contrainte de résistance à l'abrasion (σ) et la précontrainte nécessaire à maintenir la charge constante durant l'essai (σ_0).

Les exposants de la loi d'Eyring pour les deux polymères sont quasi égaux dans le cas des déformations à grandes vitesses. Les volumes d'activation qui en découlent sont eux relativement faibles ($V = 65 \text{ \AA}^3$).

L'idée que dans les expériences de rayage, l'origine du changement de comportement soit lié à une *relaxation Béta* du polymère correspond bien avec une notion de volume d'activation faible : la relaxation Béta est généralement reliée aux mouvement relatif des chaînes entre elles (effet manivelle) [5,13] ou encore au effet de rotation des groupements latéraux [148].

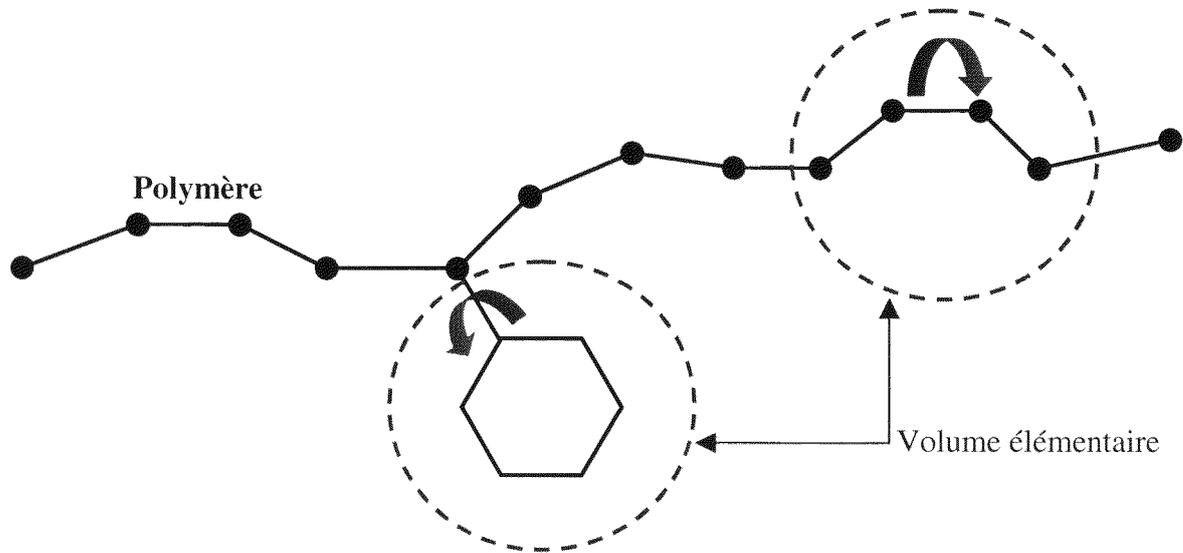


Figure 25 : Illustration des mouvements à l'origine de la relaxation β du matériau polymère. Il peut s'agir de mouvement manivelle ou de rotation du groupement secondaire autour de leur liaison au squelette organique. On définit ainsi des volumes élémentaires associés à la relaxation β .

De plus l'augmentation corrélée de la dissipation durant le rayage, confirme bien un changement structurel du matériau. On s'attend en effet à ce que les volumes mis en jeu dans ce type de relaxation soient peu différents pour les deux polymères PS et PMMA. Les mécanismes mis en jeu n'affectent non plus les entités monomère mais plutôt les chaînes les constituant.

Conclusion et Perspectives

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de travail de doctorat est de mesurer et de comprendre les propriétés mécaniques des surfaces de polymères solides, pour des épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et un micromètre. Les questions sous-jacentes sont, d'une part, de cerner la limite des propriétés volumiques (limite de la mécanique des milieux continus) lors de la diminution de la fenêtre d'analyse et d'autre part, de décrire les nouvelles propriétés, si elles existent, liées à cette réduction d'échelle.

Les techniques possédant une sonde mécanique nanométrique (AFM, pico-indenteur, nano-indenteur, nano-scléromètre) permettent souvent de mesurer les mêmes propriétés mécaniques à des échelles complémentaires.

Notre mémoire veut en donner une approche pragmatique en insistant sur les *méthodologies* à adopter pour chaque type d'expérience dans chaque fenêtre d'analyse.

On a pu montrer en effet l'importance dans les tests élastiques, viscoélastiques et viscoplastiques, de la connaissance de la vitesse de déformation. La constance de ce paramètre expérimental assure la reproductibilité du test d'indentation ou de rayage sur le matériau polymère.

La maîtrise de la vitesse de déformation permet aussi d'estimer les lois de comportement viscoplastique qui caractérisent les matériaux polymères. Ces lois font apparaître toute l'ambiguïté de la notion de classement par dureté sur les polymères. Aux faibles vitesses de déformation (1mHz), le PS est plus dur que le PMMA. Cependant, cette relation d'ordre s'inverse aux plus grandes vitesses (1 Hz) car l'indice viscoplastique du PS est plus élevé que celui du PMMA.

Nous avons montré de plus que les expériences de rayage, menées avec une méthodologie sérieuse, permettaient d'étendre la mesure des propriétés viscoplastiques à de plus grandes vitesses de déformation.

Au niveau de la compréhension de l'*instrumentation*, nous avons pu compléter l'approche traditionnelle à plusieurs niveaux :

En microscopie à force atomique, nous avons montré que le calcul analytique du rayon mécanique locale (ou rayon de courbure équivalent) pouvait donner plusieurs informations intéressantes sur la surface analysée en imagerie. L'histogramme des rayons de courbure permet d'estimer le rayon de courbure de la pointe. Il montre que l'image obtenue par AFM est une image où transparait la signature de la pointe qui sert à imager. Nous avons montré que nous pouvions adopter cette analyse pour déterminer, a posteriori, les rayons de pointe, ainsi que d'autres propriétés de surface comme la porosité par exemple.

L'analyse du mode contact intermittent, encore mal compris à ce jour, nous amène à plusieurs constats. L'image en contraste de phase obtenue sur un échantillon homogène n'est pas uniquement le reflet des propriétés mécaniques volumiques du matériau. Elle contient de façon indéniable, ce stigmate de la topographie qu'est le rayon de courbure local. La comparaison des images de phase et des images en rayon de courbure équivalent en est une bonne illustration.

Nous avons tenté de montrer, dans cette étude, que le phénomène régissant le mode Contact Intermittent ne pouvait se comprendre que dans le cadre de la mécanique non linéaire. L'analyse fréquentielle de l'amplitude de vibration du levier dans un contact ponctuel {Pointe-Matériau} prouve cette non linéarité. Elle montre aussi que les approches de la littérature proposant une résolution de ce système comme celle d'un système linéaire harmonique sont

inexactes. Elle permet enfin de mieux comprendre le contraste d'imagerie obtenu sur des matériaux hétérogènes de façon structurale (PP Choc) ou hétérogènes dans leurs propriétés physico-chimiques (PP). Elle fournit enfin une ébauche d'explication de ce phénomène expérimental, jusqu'à présent incompris, qu'est l'inversion de contraste de phase.

Le dernier axe de travail de cette thèse concerne les interprétations mécaniques issues des *lois de comportement* des matériaux polymères :

Sur un matériau homogène en composition, la diminution de la fenêtre d'analyse mécanique ne semble pas avoir d'effet sur la mesure du module de restitution (jusqu'à des profondeurs proches du rayon de giration des monomères). Par contre, sur du PP par exemple, on observe une hausse du module de dissipation jusqu'à des enfoncements plastiques de 50 nm en utilisant plusieurs techniques (AFM en mode contact intermittent et pico-indenteur).

Il faut alors introduire, sur un matériau homogène, une longueur caractéristique d'hétérogénéité qui délimite la zone où la matière "homogène" ne rend plus une réponse mécanique constante. En deçà de cette limite, le matériau homogène ne peut plus être considéré qu'en utilisant des outils statistiques dans le dépouillement des essais. Cette notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité s'étend canoniquement aux matériaux hétérogènes en volume à l'échelle du micromètre-cube. On constate que, dans ce cas aussi, l'introduction de critères statistiques est une solution envisageable pour pouvoir caractériser le matériau en dessous de sa limite d'homogénéité.

Les données viscoplastiques obtenues par indentation et par les tests de résistance à l'abrasion peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie d'activation d'énergie décrite par Eyring. L'interpolation des valeurs issues des essais menés à petite vitesse de déformation (< 0.1 Hz) permet de définir un volume d'activation du matériau polymère (1nm^3 pour le PMMA et 0.4nm^3 pour le PS). Ces volumes sont conformes aux volumes théoriques [13] et aux volumes trouvés par d'autres méthodes analytiques [5].

Enfin l'interprétation des données viscoplastiques issues des tests de résistance à l'abrasion montre qu'à grande vitesse de déformation (> 0.1 Hz) on observe une hausse de la dissipation dans le contact. Ce phénomène est interprété comme une relaxation de type Béta du matériau polymère. Le dépouillement des résultats de sclérométrie, dans le cadre de la théorie d'Eyring, oblige à introduire une contrainte statique qui vient se surimposer à la contrainte dynamique de rayage. Les valeurs de contrainte statique obtenues correspondent aux valeurs de dureté mesurées durant l'essai d'indentation qui précède le rayage. Cette contrainte statique se comprendrait donc comme la pré-contrainte s'appliquant au volume que l'on va déformer en rayage.

Perspectives :

Les questions soulevées par ce travail sont multiples :

En effet, l'origine de la longueur caractéristique d'hétérogénéité reste à éclaircir. S'agit-il bien d'une évolution des propriétés mécaniques, liée à la diminution de la fenêtre d'analyse? S'agit-il d'une caractéristique liée aux propriétés intrinsèques de la surface? Les dimensions des longueurs caractéristiques mesurées laissent entendre que l'hétérogénéité constatée serait liée à la diminution de la fenêtre d'analyse. Cette dernière rendrait, par conséquent, les propriétés mécaniques d'une surface, hétérogènes. Le Nano-indenteur, le pico-indenteur, le microscope à force atomique sont des outils complémentaires pour analyser ce problème.

Pour améliorer la lecture des propriétés mécaniques et des lois de comportement à l'échelle du nanomètre, on peut envisager plusieurs perspectives à court terme et à long terme. Le couplage de la pico-sonde d'indentation avec un microscope à force atomique, permettrait de

repérer la zone à indenter avec une résolution bien meilleure que la résolution optique obtenue avec les dispositifs expérimentaux classiques. La possibilité de réaliser, ensuite, une caractérisation in situ, à la fois topographique et mécanique par AFM de la zone testée est une autre conséquence intéressante de la mise en place de ce dispositif.

L'installation d'une enceinte en température autour des dispositifs de mesures permettra de pouvoir augmenter les domaines d'investigation des propriétés mécaniques et des lois de comportement par indentation ou AFM. En effet réaliser une expérience de nano-indentation ou de nano-rayage en température sur un polymère, permet de calculer une énergie d'activation du matériau en utilisant l'équivalence Temps/Température dans le cadre des lois viscoélastique ou viscoplastique. On pourrait ainsi recouper les résultats théoriques obtenus dans ce mémoire. Ce dispositif est actuellement en cours de construction au LTDS.

Une autre possibilité d'élargissement de nos investigations est de construire un nouveau scléromètre permettant d'accéder à des contacts allant de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. On pourra ainsi tenter de préciser l'évolution des lois régissant les mécanismes d'abrasion, quand on passe d'une échelle de mesure à l'autre. Ce nouvel outil renforcera encore les résultats issus des expériences croisées entre le LTDS et l'ICS dans le cadre du programme de recherche Matériaux.

A long terme, l'objectif ambitieux vers lequel on peut tendre, consiste à définir une rhéologie à l'échelle du nanomètre, des matériaux mal ordonnés, et plus spécifiquement du matériau polymère. Cette "nano-rhéologie" pourra être comparée à la rhéologie classique issue de la théorie macroscopique, tout en étant complétée par de nouvelles propriétés ou de nouvelles lois de comportement si elles apparaissent comme étant incontournables. La collaboration avec les modélisateurs de la mécanique des milieux hétérogènes devrait conforter cet objectif. En ce qui concerne l'étude des processus d'abrasion, il semble réaliste de penser que les études en température, dans les différents environnements, réalisées avec des outils de différentes natures physico-chimiques, seront des points importants pour la compréhension de ce phénomène. On déterminera ainsi, par exemple, les contributions croisées du coefficient de frottement entre l'outil et la surface, des différentes énergies de surface et de l'environnement sur la réponse mécanique du matériau. Une des finalités de cette étude serait de relier les phénomènes de frottement à l'échelle macroscopique à leurs précurseurs à l'échelle microscopique.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES LITTÉRAIRES :

- [1] R. HILL; The mathematical theory of plasticity; *Oxford at Clarendon Press*; 1950
- [2] D. TABOR; The hardness of metals; *Oxford at the clarendon press*; 1951
- [3] F.P. BOWDEN, D. TABOR; The friction and lubrication of solids, Part I and II; *Oxford at the clarendon press*; 1964
- [4] L. LANDAU, E. LIFSCHITZ; Mécanique; *MIR, Moscou*; 1969
- [5] R.N. HAWARD; The physics of glassy polymers; *Applied Science Publishers, LTD*; 1973
- [6] S. TIMOSHENKO, D.H. YOUNG, W. WEAVER; Vibration Problems in Engineering; *John Wiley & Sons, New York, N.Y., USA*; 1974
- [7] J.P. DEN HARTHOG; Mechanical Vibrations; *DOVER, New-York, USA*; 1975
- [8] K.L. JOHNSON; Contact Mechanics; *Cambridge University Press*; 1985
- [9] Y. QUERE; Physique des Matériaux; *ELLIPSES*; 1988
- [10] M.F. ASHBY, D.R.H. JONES; Matériaux: propriétés et applications; *DUNOD*; 1991
- [11] Jacob ISRAELACHVILI; Intermolecular and Surface Forces; *Academic Press, second edition*; 1991
- [12] W. SZEMPLINSKA-STUPNICKA; The behavior of Nonlinear Vibrating Systems; *Kluwer Academic Publishers*; Vol1; 1991
- [13] Jo PEREZ; Physique et mécanique des polymères amorphes; *L'AYOISIER TEC DOC*; 1992
- [14] F. SIDOROFF; Mécanique et thermodynamique des milieux continus; *Cours du DEA de mécanique de l'Ecole Centrale de Lyon*; 1993
- [15] R.J. COLTON; Procedures in Scanning Force Microscopy; *Procedures in Scanning Force Microscopy, Wiley&Sons*; 1996
- [16] B. BHUSHAN; Micro/Nanotribology and its applications; *NATO ASI SERIES, KLUWER Academic Publisher, Pays bas*; 1997
- [17] B. BHUSHAN, B.K. GUPTA; Handbook of tribology, Materials, Coating, and surface treatment; *Krieger Publishing Company, Florida, USA*; 1997
- [18] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT; Polymer Handbook; *J. Wiley&Sons*; 1989
- [19] N.G. McCURRAN, B.E. READ, G. WILLIAMS; Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, *John Wiley and Sons*; 1967

THESES DE DOCTORAT

- [20] J.L. LOUBET; Courbes d'indentation et effet d'échelle. Quelques cas expérimentaux; *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon*; 8649; 1986
- [21] H. PASCAL; Modification des surfaces par frottement. Apport des techniques de microscopie à force atomique et à balayage électronique; *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon*; 94-42; 1994
- [22] V. JARDRET; Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des propriétés mécaniques des

surfaces; *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon*; 1996

- [23] D. MICHEL; Applications de la microscopie à force atomique en contact et contact intermittent à l'étude des polymères - contrastes mécaniques à l'échelle du nanomètre; *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux*; 1812; 1997
- [24] P.E. MAZERAN; Microscopie à Force Atomique et imagerie mécanique.; *Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon*; 98-10; 1998

COMPTE-RENDUS DE CONFERENCES

- [25] GIRARD, X. BOUJU; Interactions de Van der Waals entre une sonde de forme arbitraire et une surface; *Cours Oleron*; 4-8 Octobre 1991; 1991
- [26] B.V. GREGOROVICH, P.J. MC GONICAL; Mechanical Properties of coating needed for good scratch and mar; *Proceedings of the Advanced Coatings Technology Conference, Chicago, Illinois*; p. 121; 1992
- [27] N.A. BURNHAM, A.J. KULK, G. GREMAUD; Tip-Surface Interactions; *Procedures in Scanning Force Microscopy, R.J. COLTON, Wiley&Sons*; 1996
- [28] O. MARTI; Micro/Nanotribology and its applications; B. BHUSHAN editor, *NATO ASI SERIES, KLUWER Academic Publisher, Pays bas*; 1997
- [29] B.N. LUCAS, W.C. OLIVER, G.M. PHARR, J.L. LOUBET; Time dependent deformation during indentation testing; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 436, p. 233; 1997
- [30] S.I. YAMAMOTO, H. YAMADA, S.P. JARVIS, M. MOTOMATSU, H. TOKUMOTO; *Mat. Res. Soc. Proc.*; 436, p. 385; 1997
- [31] B.J. BRISCOE, E. PELILLO, S.K. SINHA; Characterisation of the surface deformation, yield and fracture of polymers during scratching; *Proc. 10th International Conference on Deformation, Yield and Fracture*; p. 474; 1997
- [32] B.N. LUCAS, W.C. OLIVER, J.E. SWINDEMAN; The dynamics of frequency-specific, depth sensing indentation testing; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 522; 1998
- [33] S.P. BAKER, N.A. BURNHAM; Measuring Mechanical Properties in the Nanometer Regime; *Materials Research Society 1998 Spring Meeting*; 1998

ARTICLES PARUS DANS DES REVUES SCIENTIFIQUES

- [34] R.D. MIDLIN; *Trans. ASME, Serie E, J. Appl. Mech.*; 16, p. 259; 1949
- [35] Ian N. SNEDDON; The relation between load and penetration in the axisymmetric bousinesq problem for a punch of arbitrary; *Int. J. Engng Sci.*; vol.3, pp 47-57; 1965
- [36] K.L. JOHNSON, K. KENDALL, D. ROBERTS; *Proc. Roy. Soc. London A*; 324, p. 301; 1971
- [37] CHING, Shang-Yuan REN; Electronic Structures of Si₂N₂ O and Ge₂N₂O crystals; *Physical Review B*; vol.24, n°10, pp 5788-5795, 15 November 1981; 1981
- [38] MAUGIS, M. BARQUINS; Adhesive contact of sectionnally smooth-ended punches on elastic half-

spaces: theory and experiment; *Appl. Phys.*; vol. 16, pp 1843-1874; 1983

- [39] J.B. PETHICA, R. HUTCHINGS, W.C. OLIVER; *Phil. Mag. A*; 48, p. 593; 1983
- [40] KARCHER, L. LEY, R. L. JOHNSON; Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiNx; *Physical Review B*; vol.30, n°4, pp1896-1910, 15 August 1984; 1984
- [41] Honghua DU, E. TRESSLER, E. SPEAR, G. PANTANO; Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride; *Electrochemical Society*; vol.136, n°5, pp 1527-1536, May 1989; 1989
- [42] N. BURNHAM, R. J. COLTON; Measuring the nanomechanical properties and surfaces forces of materials using an atomic force microscope; *Sci. Technol.*; A 7, Jul. Aug 1989; 1989
- [43] WADAYAMA, SUETAKA; Metastable Surface Layer of a Silicon Nitride Thin Film Growing by Photo-Chemical Vapor Deposition; *Surface Science*; vol.218, pp L490-L496; 1989
- [44] HEINZELMANN, E. MEYER, H. RUDIN, H-J GUNTHERODT; Force Microscopy; *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*; pp 443-467; 1990
- [45] MIZES, K. G. LOH, R. J. D. MILLER; Submicron probe of polymer adhesion with atomic force microscopy dependence on topography and material inhomogeneities; *Appl. Phys. Lett.*; vol.59, 25 November 1991; 1991
- [46] P. GLEIZES, P.K. KUO, A.C. BOCCARA; *Applied Physics Letter*; 58, 25; 1991
- [47] H-J BUTT; *Biophys. J.*; 60 p 1438-1444; 1991
- [48] CREUZET, G. RYSCHENKOW, H. ARRIBART; A new tool for adhesion science: the atomic force microscope; *Journal of Adhesion*; 1991
- [49] YI-HUA TSAO, S. X. YANG; Interactions between hydrophobic surfaces. Dependence on Temperature and Alkyl Chain Length; *Langmuir*; vol.7, pp 3154-3159; 1991
- [50] P. MAIVALD, H.J. BUTT, S.A.C. GOULD, C.B. PRATER, B. DRAKE, J.A. GURLEY, V.B. ELINGS, P.K. HANSMA; *Nanotechnology*; 2, p. 103; 1991
- [51] CHEN, C. A. HELM, J. N. ISRAELACHVILI; Molecular Mechanisms Associated with Adhesion and contact Angle Hysteresis of Monolayer Surfaces; *Phys. Chem.*; vol.95, pp 10736-10747; 1991
- [52] MAGHEZZI, C. GIRARD, D. VAN LABEKE; Etude théorique de l'interaction de Van der Waals entre une sonde métallique et une surface diélectrique: application à la microscopie par mesure de forces atomiques; *Physics Abstracts*; vol.1, pp 289-307, Février 1991; 1991
- [53] KAWAI, H. NAGATA, M. TAKATA; Characterization of surface energetic behavior by Atomic Force Microscopy; *Appl. Phys.*; vol.31, pp L977-L979, part 2, n°7B, 15 July 1992; 1992
- [54] O'SHEA, M. E. WELLAND; Solvation forces near a graphite surface measured with an atomic force microscope; *Appl. Phys. Lett.*; vol.60, pp 2356-2358, 11 May 1992; 1992
- [55] Jane FROMMER; Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry; *Chem. Int. Ed. Engl.*; vol.31, pp 1265-1282; 1992
- [56] GAUTHIER-MANUEL; Direct Measurement of the Sort-Range Interaction between a Tungsten Tip and a Mica Surface; *Europhys. Lett.*; vol.17, pp 195-200, 14 January 1992; 1992
- [57] David R. BASELT, D. BALDESCHWIELER; Lateral forces during atomic force microscopy of graphite in air; *J. Vac. Sci. Technol. B*; vol.10, pp2316-2322, Sept. Oct.; 1992
- [58] J-M GEORGES, J-L LOUBET, A. TONCK; Mesures des forces de surface et nanorhéologie; *La vie des sciences*; tome 9, n°2, pp 87-105; 1992
- [59] William A. DUCKER, Tim J. SENDEN; Measurement of Forces in Liquids Using a Force microscope; *Langmuir*; Vol. 8, pp 1831-1836; 1992
- [60] G. PHARR, W. C. OLIVER; Measurement of thin film mechanical Properties Using Nanoindentation; *Materials of Research*; vol.7, n°7, July 1992; 1992
- [61] G. M. PHARR, W. C. OLIVER; Measurement of thin film mechanical Properties Using Nanoindentation; *Materials of Research*; vol.7, n°7, July 1992; 1992
- [62] OLIVER, G. M. PHARR; An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments; *Materials Research*; vol.7, n°6, June 1992; 1992
- [63] LING WANG, CHUAN HE, JIANGUANG WU; Oxidation of sintered silicon nitride. I. Phase composition and microstructure; *Materials Science and Engineering*; A157, pp 125-130; 1992
- [64] WEISENHORN, MAIVALD, BUTT; Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope; *Physical Review B*; vol.45, n°19; 1992
- [65] M. RADMACHER, R.W. TILLMANN, M. FRITZ, H.E. GAUB; *Science*; 257, p. 1900; 1992
- [66] JAN H. HOH, Paul K. HANSMA; Atomic force microscopy for high-resolution imaging in cell biology; *Trends in cell biology*; vol.2 July 1992, pp 208-213; 1992
- [67] Sidney R. COHEN; An evaluation of the use of the atomic force microscope for studies in nanomechanics; *Ultramicroscopy*; vol.42-44, pp 66-72; 1992
- [68] HARTMANN; Intermolecular and surface forces in noncontact scanning force microscopy; *Ultramicroscopy*; vol.42-44, pp 59s-65; 1992
- [69] Michel BARQUINS; Adherence, friction and wear of rubber-like materials; *Wear*; vol.158, pp 87-117; 1992
- [70] LEA, J. D. ANDRADE, V. HLADY; Measurement of Steric Exclusion Forces with the Atomic Force Microscope; *American Chemical Society*; Chapter 20, pp268-274; 1993
- [71] Tohru NAKAGAWA, Kazufumi OGAWA, Toshimitsu KURUMIZAWA, Shinji OZAKI; Discriminating Molecular Length of Chemically Adsorbed Molecules Using an Atomic Force Microscope Having a Tip Covered with Sensor Molecules; *Appl. Phys.*; vol. 32 pp. L 294-L 296; 1993
- [72] BURNHAM; Apparent and true feature heights in force microscopy; *Appl. Phys. Lett.*; vol.63, 5 July 1993; 1993
- [73] RADMACHER, R. W. TILLMANN, H. E. GAUB; Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope; *Biophysical Society*; vol.64, pp 735-742, March 1993; 1993
- [74] BUTT, P. SIEDLE, K. SEIFERT, K. FENDLER; Scan speed limit in atomic force microscopy; *Journal of Microscopy*; vol.169, pp 75-84, 1 January 1993; 1993
- [75] NARUSHIMA, Y. LIN, IGUCHI, HIRAI; Oxidation of chemically vapor-deposited silicon nitride in dry oxygen at 1923 to 2003 K; *Journal of the American Ceramic Society*; vol.76, pp 1047-1051; 1993
- [76] J. TAO, J. PAN, A. A. GARCIA, S. M. LINDSAY; Direct measurement of interaction forces between

- colloidal particles using the scanning force microscope; *Langmuir*; vol.9, pp 637-641; 1993
- [77] WEISENHORN, KHORSANDI, KASAS; Deformation and height anomaly of soft surfaces studied with an AFM; *Nanotechnology*; vol.4, pp 106-113; 1993
- [78] BURNHAM, R. J. COLTON, H. M. POLLOCK; Interpretation of force curves in force microscopy; *Nanotechnology*; vol.4, pp 64-80; 1993
- [79] HUTTER, J. BECHHOEFER; Calibration of atomic-force microscope tips; *Rev. Sci. Instrum.*; /R vol.64, July 1993; 1993
- [80] J.P. CLEVELAND, S. MANNE, D. BOCEK, P.K. HANSMAN; *Rev. Sci. Instrum.*; 64, p. 403; 1993
- [81] YI-HUA TSAO, D. FENNEL EVANS, H. WENNERSTRÖM; Long-Range Attractive Force Between Hydrophobic Surfaces Observed by Atomic Force Microscopy; *Science*; vol. 262, pp 547-550, 22 Octobre 1993; 1993
- [82] TAYLOR, J.F. ZHANG, W. ECCLESTON; A review of the plasma oxidation of silicon and its application; *Semicond. Sci. Technol.*; vol.8, pp 1426-1433; 1993
- [83] Hisae Yoshizawa, You-Lung CHEN, Jacob Israelachvili; Fundamental Mechanisms of Interfacial Friction; *The Journal of Physical Chemistry*; vol.97,n°16, pp 4128-4140; 1993
- [84] O'SHEA, M. E. WELLAND, T. M. H. WONG; Influence of frictional forces on atomic force microscope images; *Ultramicroscopy*; vol.52, pp 55-64; 1993
- [85] JIN, M. DIXON, D. DOWSON, J. FISHER; Simple analytical procedure for the determination of the contact pressure of a layered surface on a rigid backing; *Wear*; vol.169, pp183-193; 1993
- [86] R.M. OVERNEY, H. TAKANO, M. FUJIIHIRA; *Europhys. Lett.*; 26, p. 443; 1994
- [87] SAOUDI, G. HOLLINGER, A. STRABONI; Ordre local dans les oxydures de silicium étudié par spectroscopie de photoélectrons XPS; *J. Phys. III France*; vol.4, pp 881-897, May 1994; 1994
- [88] Tohru NAKAGAWA, Kazufumi OGAWA, Toshimitsu KURUMIZAWA; Atomic Force Microscope for Chemical Sensing; *J. Vac. Sci. Technol. B.*; 12 (3) p. 2215-2218; 1994
- [89] KRAMER, D. WITTMUSS, H. KÜPPERS, G. PETZOW; Relation between crystal structure and growth morphology; *Journal of Crystal Growth*; vol.140, pp 157-166; 1994
- [90] Tim J. SENDEN, Calum J. DRUMMOND, Patrick KEKICHEFF; Atomic Force Microscopy : Imaging with Electrical Double Layer Interactions; *Langmuir*; vol.10, pp 358-362; 1994
- [91] Gil U LEE, David A. KIDWELL, Richard J. COLTON; Sensing Discrete Streptavidin-Biotin Interactions with Atomic Force Microscopy; *Langmuir*; vol.10, pp 354-357; 1994
- [92] PARKER, M. CLAESSESON, J-H WANG, H. K. YASUDA; Surfaces forces between plasma Polymer Films; *Langmuir*; vol.10, pp 2766-2773; 1994
- [93] OVERNEY, E. MEYER, J. FROMMER, H-J GÜNTHERODT; Force microscopy study of friction and elastic compliance of phase separated organic thin films; *Langmuir*; vol.10, pp 1281-1286; 1994
- [94] RADMACHER, M. FRITZ, J. P. CLEVELAND; Imaging adhesion forces and elasticity of Lysozyme adsorbed on Mica with the atomic force microscope; *Langmuir*; vol.10, pp 3809-3814; 1994
- [95] YA. I. RABINOVICH, R. H. YOON; Use of atomic force microscope for the measurements of hydrophobic forces between silanated silica plate and glass sphere; *Langmuir*; vol.10, pp 1903-1909; 1994
- [96] William A. DUCKER, Tim J. SENDEN; Experimental determination of spring constants in atomic force microscopy; *Langmuir*; vol.10, pp 1003-1004; 1994
- [97] N. BONNET, S. DONGMO, P. VAUTROT, M. TROYON; A mathematical morphological approach to image formation and image restoration in scanning tunnelling and atomic force microscopies; *Microsc., Microanal., Microstruc.*; 5, p. 477; 1994
- [98] M. TROYON, A. HAZOTTE, A. BOURHETAR; Modelling the AFM tip effect for quantitative analysis of precipitate volume fraction in nickel-based superalloys; *Microsc., Microanal., Microstruc.*; 5, p. 489; 1994
- [99] OVERNEY, H. TAKANO, M. FUJIIHIRA; Anisotropy in friction and Molecular Stick-Slip Motion; *Physical Review Letters*; vol.72, n°22, 30 May 1994; 1994
- [100] E. L. FLORIN, M. RADMACHER, B. FLECK, H. E. GAUB; *Rev. Sci. Instrum.*; 65, p. 639; 1994
- [101] XY, P. J. MULHERN, B. L. BLACKFORD, M. H. JERICHO, I. TEMPLETON; A new atomic force microscopy technique for the measurement of the elastic properties of biological materials; *Scanning microscopy*; vol.8, n°3, pp 499-506; 1994
- [102] JONEST, C. EWELST, J. GOSS, J. MIRO, P. DEAK, S. OBERG; Theoretical and isotopic infrared absorption investigations of nitrogen-oxygen defects in silicon; *Sci. Technol.*; vol.9, pp 2145-2148; 1994
- [103] C.D. FRISBIE, L.F. ROZSNYAI, A. NOY, M.S. WRIGHTON, C.M. LIEBER; Functional Group Imaging by Chemical Force Microscopy; *Science*; 265 p. 2071-2074; 1994
- [104] E-L FLORIN, V. T. MOY, H. E. GAUB; Adhesion Forces Between Individual Ligand-Receptor Pairs; *Science*; vol. 264, pp 415-416, 15 April 1994; 1994
- [105] E-L FLORIN, V. T. MOY, H. E. GAUB; Intermolecular Forces and Energies Between Ligands and Receptors; *Science*; vol. 266, pp 257-259, 14 October 1994; 1994
- [106] Gil U LEE, Linda A. CHRISLEY, Richard J. COLTON; Direct Measurement of the Forces Between Complementary Strands of DNA; *Science*; vol. 266, pp 771-773, 4 November 1994; 1994
- [107] LOZZI, M. PASSACANTANDO, P. PICOZZI, S. SANTUSSI, G. TOMASSI; Surface Stoichiometry Determination of SiOx Ny Thin Films by Means of XPS; *Surface and Interface Analysis*; vol.22, pp190-192; 1994
- [108] J.S. VILLARUBIA; Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy; *Surface Science*; 321, p. 287; 1994
- [109] T.J. SENDEN, C.J. DRUMMOND; Surface Chemistry and Tip-sample interactions in Atomic Force Microscopy; *Colloids and Surfaces A*; 94, 29-51; 1995
- [110] W.C. POISL, W.C. OLIVER, B.D. FABES; The relationship between indentation and uniaxial creep in amorphous selenium; *Journal of Materials Research*; 10, 8, p. 2024; 1995
- [111] J.S. VILLARUBIA; Scanned probe microscopy tip characterization without calibrated tip characterizers; *Journal of Vacuum Science Technology B*; ; 1995
- [112] P. MANKIEWICZ, M.C. GOH; Simulation of atomic force microscope tip-sample reconstruction; *Journal of Vacuum Science Technology B*; 13, 3, p. 1115; 1995
- [113] O. MARTI, G. HAENER, N.D. SPENCER; Sensitivity of Frictional Forces to pH on a Nanometer Scale: A Lateral Force Microscopy Study; *Langmuir*; , Vol. 11, No 12; 1995
- [114] J.P. SPATZ, S. SHEIKO, M. MOLLER, R. G. WINKLER; Forces affecting the substrate in resonant tapping force microscopy; *Nanotechnology*; vol.6, pp 40-44; 1995
- [115] R.G. WINKLER, J.P. SPATZ, S. SHEIKO, M. MOLLER, P. REINEKER, O. MARTI; *Nanotechnology*; 6, p. 40; 1995
- [116] Bharat BHUSHAN, Jacob N. ISRAELACHVILLI, Uzi LANDMAN; Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale; *Nature*; vol.374, 13 April 1995; 1995
- [117] DAMMER, O. POPESCU, P. WAGNER, D. ANSELMETTI; Binding Strength between cell adhesion proteoglycans measured by atomic force microscopy; *Science*; vol.267, pp 1173-1175, 24 February 1995; 1995
- [118] J. FORREST, A.C. ROWAT, K. DALKONI-VERESS, J. STEVENS, J. DUTCHER; *J. Polym. Sci. Part B*; 34, p. 3009; 1996
- [119] L. SCANDELLA, E. MEYER, G. GUENTHERODT et al.; Friction Forces on hydrogen passivated (110) silicon and silicon dioxide studied by Scanning Force Microscope; *J. Vac. Sci. Technol. B*; 14(2) p. 1255-1258; 1996
- [120] SCHUMACHER, E. MEYER, G. GUENTHERODT et al.; Influence of humidity on friction measurements of supported MoS₂ single layers; *J. Vac. Sci. Technol. B*; 14(2) p. 1264-1267; 1996
- [121] J. TAMAYO, R. GARCIA; *Langmuir*; 12, p. 4430; 1996
- [122] P. LECLERE, R. LAZZARONNI, J.L. BREDAS, J.M. YU, P. DUBOIS, R. JEROME; *Langmuir*; 12, 18, p. 4317; 1996
- [123] W. STOCKER, J. BECKMAN, R. STADTLER, J.P. RABE; *Macromolecule*; 29, p. 7502; 1996
- [124] J.L. LOUBET, B.N. LUCAS, W.C. OLIVER; Some measurements of viscoelastic properties with the help of nano-indentation; *Nat. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.*; 896, p. 31; 1996
- [125] R.G. WINKLER, J.P. SPATZ, S. SHEIKO, M. MOLLER, P. REINEKER, O. MARTI; Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: A model investigation; *Physical Review B*; vol. 54, number 12, p. 8908; 1996
- [126] ANCZYKOWSKI, D. KRUGER, H. FUCHS; *Physical Review B*; 53, 23; 1996
- [127] D.F. OGLETREE, R.W. CARPICK, M. SALMERON; *Rev. Sci. Instrum.*; 6, 9; 1996
- [128] U. RABE, K. JANSER, W. ARNOLD; *Rev. Sci. Instrum.*; 67, p. 2882; 1996
- [129] S. SHEN, C. JI, F. JONES, M.P. EVERSON, A. RYNTZ; Measurement by scanning force microscopy of the scratch and mar resistance of surface coatings; *Surfacer Coatings International, JOCCA*; 79, 6, p. 253; 1996
- [130] J. COLCHERO, M. LUNA, A.M. BARO; *Appl. Phys. Lett.*; 68, p. 2896; 1997
- [131] FRETIGNY, C. BASIRE, V. GRANIER; *J. Appl. Phys.*; 82, 1, p. 43; 1997
- [132] U. RABE, V. SCHERER, S. HIRSEKORN, W. ARNOLD; *J. Vac. Sci. Technol. B*; 15, p. 1506; 1997
- [133] M.F. TABET, F.K. URBAN III; Deconvolution of tip affected atomic force microscope images and comparison to Rutherford Backscattering spectrometry; *Journal of Vacuum Science Technology B*; 15, 4; 1997
- [134] E.C.W. LEUNG, P. MANKIEWICZ, M.C. GOH; Identification and visualization of questionable regions in atomic force microscope images; *Journal of Vacuum Science Technology B*; 15, 2, p. 181; 1997
- [135] TOMASETTI, B. NYSTEN, R. LEGRAS; *Nanotechnology*; Submitted; 1997
- [136] J. CRASSOUS, E. CHARLAIX, J.L. LOUBET; *Phys. Rev. Lett.*; 78, p. 2425; 1997
- [137] S.N. MAGONOV, V. ELINGS, M. WHANGBO; *Surface Science*; 389, p. 201; 1997
- [138] S.N. MAGONOV, V. ELINGS, J. CLEVELAND; *Surface Science*; 375, p. 385; 1997
- [139] P.E. MAZERAN, J.L. LOUBET; Force Modulation with a scanning Force Microscope - an analysis; *Tribology Letters*; 3, p. 125; 1997
- [140] H. STURM, E. SCHULZ, U. NIEBERGALL, M. MUNZ; *Ultramicroscopy*; Submitted; 1997
- [141] N. BURNHAM, O.P. BEHREND, F. OULEVEY, G. GREMAUD, P.J. GALLO, D. GOURDON, E. DUPAS, A.J. KULIK, H.M. POLLOCK, G.A.D. BRIGGS; Intermittent contact; *Nanotechnology*; submitted; 1997
- [142] O.P. BEHREND, F. OULEVEY, D. GOURDON, E. DUPAS, A.J. KULIK, G. GREMAUD, N. BURNHAM; Intermittent Contact: Tapping or Hammering; *Applied Physics A*; submitted; 1998
- [143] R. BOISGARD, D. MICHEL, J.P. AIME; Hysteresis generated by attractive interaction: oscillating behavior of a vibrating tip-microlever system near a surface; *Surface Science*; 401, p. 199; 1998
- [144] P.E. MAZERAN, J.L. LOUBET; Normal and Lateral modulation with a Scanning Force Microscope, an analysis: Implication in quantitative elastic and friction imaging; *Tribology Letters*; Submitted; 1998
- [145] J.P. AIME, G. COUTURIER, R. BOISGARD, L. NONY; Relationship between the non-linear behavior of an oscillating tip-microlever system and the contrast at the atomic scale; *Applied Surface Science*; to be published; 1999
- [146] J.P. AIME, D. MICHEL, R. BOISGARD, L. NONY; Growth kinetics of a nanoprotuberance under the action of an oscillating tip; *Physical Review B*; Vol. 59, number 3; 1999
- [147] Uzi LANDMAN; *STM 97 proceedings*; ; 1998

Annexe 1

*Lois de comportement
de type Eyring,
Weertmann, Norton-Hoff*

Cette annexe veut développer de façon plus complète les lois de type Eyring et Norton-Hoff qui sont utilisées dans le manuscrit.

Loi de type Eyring [1-3]

Supposons qu'un volume de matière polymère composé de segments moléculaires soit soumis à une contrainte de cisaillement τ_0 appliquée dans la direction x (Figure 1). Supposons de plus que les mouvements soient restreints à des mouvements parallèles et anti-parallèles à cette direction x .

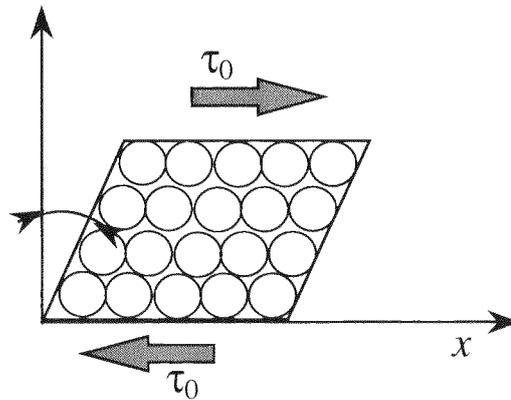


Figure 1 : Volume de matière polymère soumis à une contrainte de cisaillement.

Au mouvement naturel distribué aléatoirement dû aux vibrations d'origine thermique se surimpose la déformation liée à l'application de la contrainte de cisaillement τ_0 . Ainsi pour τ_0 , le diagramme énergétique est le suivant (Figure 2) :

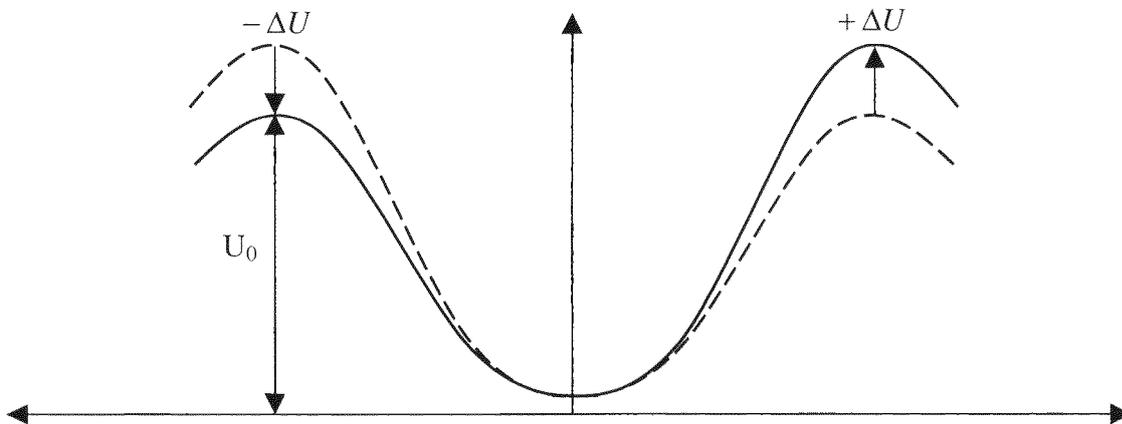


Figure 2 : Diagramme énergétique associé à un mouvement moléculaire sous une contrainte de cisaillement.

L'énergie nécessaire pour une transition gauche vers droite est alors $U_0 + \Delta U$ et pour une transition de la droite vers la gauche $U_0 - \Delta U$. Or pour un volume de matière V_a , la variation de l'énergie vaut $\Delta U = -\tau_0 V_a$.

La thermodynamique statistique prévoit que la probabilité de passage d'une pour une transition gauche vers droite est proportionnelle à

$$e^{-\frac{(U_0 - \tau_0 V_a)}{kT}}$$

avec T la température absolue et k la constante de Boltzmann.

De même la probabilité de transition de la droite vers la gauche est proportionnelle à

$$e^{-\frac{(U_0 + \tau_0 V_a)}{kT}}$$

Ainsi la densité de transition en un point est-elle proportionnelle à :

$$e^{-\frac{U_0}{kT}} \left(e^{\frac{\tau_0 V_a}{kT}} - e^{-\frac{\tau_0 V_a}{kT}} \right)$$

Or, en moyenne, la densité de transition est proportionnelle à la vitesse de déformation soit :

$$\dot{\epsilon} \propto e^{-\frac{U_0}{kT}} \sinh\left(\frac{\tau_0 V_a}{kT}\right)$$

Ainsi relie-t-on la vitesse de déformation à la variation d'énergie induite par l'application d'une contrainte de cisaillement. De façon moyenne, nous dirons qu'une contrainte appliquée à un volume de matière s'écrit comme $\sigma = 2\tau_0$. La vitesse de déformation s'écrit donc en fonction de la contrainte :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{U_0}{kT}} \sinh\left(\frac{\sigma V_a}{2kT}\right)$$

Il existe deux interprétations physiques à ces mouvements parallèle et antiparallèle dans la direction de cisaillement. La première repose sur le mouvement de défauts quasi-punctuels préexistants dans le matériau (mauvais arrangement local des chaînes du monomère). C'est une interprétation moléculaire [1;2].

La seconde repose sur le cisaillement de micro-domaines comportant plusieurs entités de bases. Le mouvement global est assuré par la déformation anélastique des chaînes constituant le micro-domaine [3].

Loi de type Norton Hoff

Les lois de Norton Hoff reposent sur des concepts issus de la cristallographie et de la théorie des dislocations [2]. Elles traduisent le lien entre une contrainte appliquée sur un matériau et la mobilité des défauts ou des atomes qui composent le matériau. Elles décrivent ainsi la viscoplasticité d'un matériau, c'est à dire la dépendance de la contrainte d'écoulement plastique avec la vitesse de déformation. Elles suivent la loi phénoménologique :

$$\dot{\epsilon} = \beta \sigma^n$$

avec n l'indice de viscoplasticité.

a) Cas Newtonien [2]

Dans le cas où n=1, on se retrouve dans le modèle d'écoulement newtonien à seuil de Bingham. Pour bien comprendre l'origine de cette loi, décrivons un peu plus ce fluage newtonien (Figure 3).

Nous ne considérerons ici que c'est uniquement la mobilité des défauts ponctuels qui rend compte de l'écoulement. Considérons alors un monocristal cubique, d'arête L, soumis à une température T à une contrainte de compression suivant une direction et à une contrainte de tension de même norme dans une direction perpendiculaire.

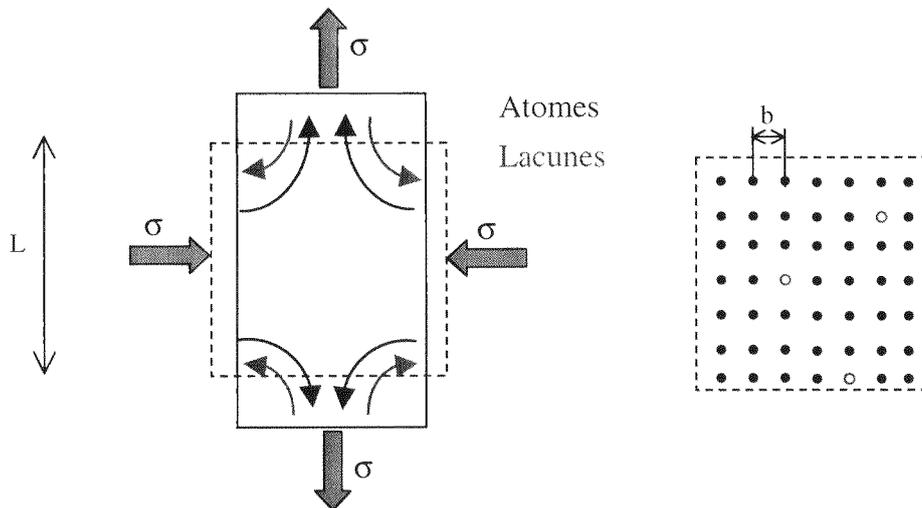


Figure 3 : Schéma de principe de l'écoulement de lacunes dans un cristal soumis à une contrainte

La concentration d'équilibre de lacunes n'est pas la même à proximité d'une surface en tension ou en compression. De fait, former une lacune, c'est extraire un atome sous la surface et le mettre sur la surface. L'énergie nécessaire pour former une lacune est alors :

$$E = \int \sigma S dl = \pm \sigma b^2 b = \pm \sigma b^3$$

où b est la distance interatomique et b² est la "surface atomique" dans un cristal supposé cubique.

Si E_f est l'énergie de formation d'une lacune dans le solide non contraint, sur la surface en tension (respectivement en compression), cette énergie devient $E_f - \sigma b^3$ (resp. $E_f + \sigma b^3$). Si l'on suppose que la concentration de lacune obéit à une loi statistique type loi de Boltzmann, il vient les deux concentrations c^+ (respectivement c^-)

$$\begin{aligned} c^+ &= c_0 \exp(\sigma b^3 / kT) \\ c^- &= c_0 \exp(-\sigma b^3 / kT) \quad \text{(Equation 1)} \\ c_0 &= \exp(-E_f / kT) \end{aligned}$$

La différence de lacune entre les parois en compression et les parois en traction entraîne un flux de lacunes J suivant par exemple la loi de Fick. Ce flux de lacune correspond à un flux égal en norme mais opposé en direction d'atome et donc à une déformation du solide. Supposons que ce régime de migration est un régime permanent et que le trajet moyen des lacunes est à peu près L . Appelons N le nombre de lacunes transférées par unité de temps d'une face à l'autre de section L^2 . On a alors :

$$N = JL^2 = \frac{D}{V_0} L^2 |\nabla c| \approx \frac{D}{V_0} L^2 \frac{c^+ - c^-}{L} \quad \text{(Equation 2)}$$

avec D le coefficient de diffusion et $V_0 = b^3$ le volume atomique.

Les N atomes par unité de volume correspondant à ce flux de lacune contribue à l'allongement élémentaire :

$$\delta L = N \frac{b^3}{L^2} \text{ par unité de temps,}$$

D'où la vitesse de déformation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\delta L}{L} \right) = \dot{\epsilon} = \frac{N b^3}{L^3} \quad \text{(Equation 3)}$$

Il vient alors en combinant (les équations 1,2,3) :

$$N \approx \frac{c_0 D L}{b^3} \sinh(\sigma b^3 / kT)$$

Dans les conditions normales dans les cristaux, on a $\sigma b^3 \ll kT$ d'où :

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{c_0 D}{L^2} \frac{b^3}{kT} \sigma$$

avec α coefficient de proportionnalité.

C'est une loi de type newtonien. On appelle ce type de comportement du matériau, le fluage newtonien ou fluage de Nabarro-Herring.

On peut définir la viscosité du matériau comme :

$$\eta = \frac{L^2 k T}{\beta D V_0}$$

On remarquera la parenté de cette formule avec la formule de Stokes-Einstein définie pour les écoulement de particules dans un fluide : $\eta = \frac{kT}{6\pi D a}$, a étant le rayon de particules en suspension.

b) *Cas non newtonien [2] :*

Dans le cas newtonien, on néglige toute influence des dislocations. C'est la raison pour laquelle la loi de Nabarro-Herring ne trouve que peu d'applications (solides à tous petits grains).

Dans le cas général des métaux, la présence des dislocations est souvent décisive pour comprendre les propriétés plastiques à hautes températures. Nous allons décrire ici le modèle dû à Weertmann, où la déformation est due au glissement des dislocations mais où la vitesse de déformation est guidée par la montée des dislocations d'un plan de glissement à un autre [2].

Revenons à notre cristal soumis à une contrainte laquelle active une source S de dislocations et provoque un empilement dans un plan de glissement P_1 qui vient buter sur un obstacle (paroi, joints, etc...). Si la température est suffisante pour que les dislocations de tête d'empilement puissent monter, c'est à dire sortir du plan P_1 par apport de matières ou de lacunes, alors les dislocations franchissent une par une l'obstacle pour reprendre leur glissement sur un plan P_2 parallèle à P_1 . Le plus lent des deux processus de glissement et de montée étant la montée, c'est elle qui imposera sa vitesse de déformation.

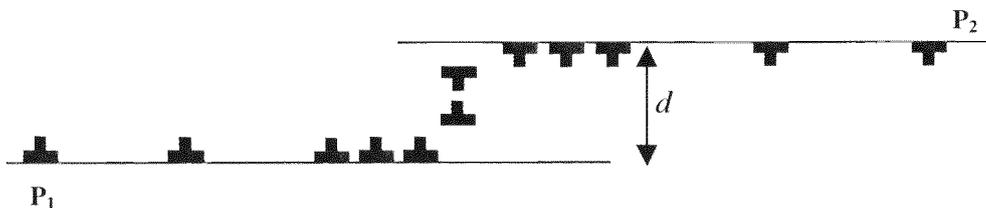


Figure 4 : Illustration de passage des dislocations d'un plan P_1 à un plan P_2 séparés de la distance d .

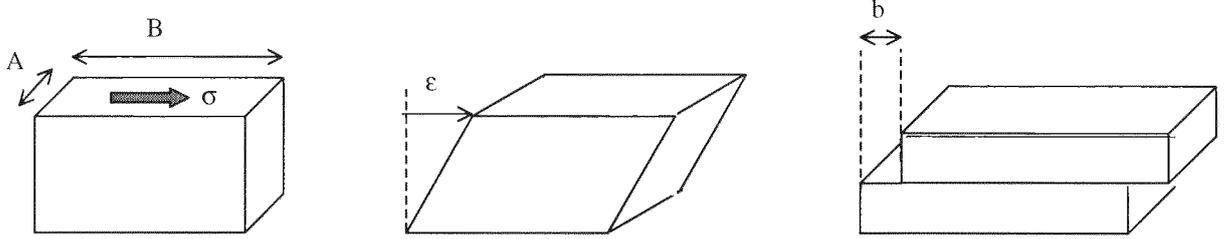
Soit S le nombre de sources de dislocation par unité de volume (supposé indépendant de la contrainte appliquée). Cette source débite des dislocations sur une surface de L^2 où L est la surface des empilements.

Supposons que le gradient d'attraction d'une dislocation par une autre suive une loi en $1/r^2$ (ce qui est le cas d'une dislocation vis rectiligne suivant une loi élastique). La force qui en dérive et donc la contrainte varie en $1/d$, si d est la distance qui séparent deux dislocations.

On a alors :

$$\sigma = \frac{\lambda}{d} \text{ et } S d L^2 = 1$$

Supposons maintenant K dislocations toutes parallèles entre elles se déplacent avec la même vitesse V dans un échantillon de taille finie :



Avec b la norme du vecteur de Burger.

Figure 5 : Définition du vecteur de Burger

La déformation au cours du temps t qui sert à traverser l'échantillon est donc :

$$\varepsilon(t) = \frac{b}{A} K \frac{Vt}{B}$$

Or la densité de dislocations mobiles n'est autre que $\rho_m = K/AB$. Et il vient la formule établie par Orowan [2] :

$$\dot{\varepsilon} = \rho_m Vb$$

Cette formule peut être appliquée à notre problème de dislocations montantes, si l'on considère que l'on a n dislocations mobiles. Il vient alors $\rho_m = \frac{n}{Ld}$.

De plus la vitesse de glissement est conditionnée, quant à elle, par le temps de montée des dislocations t_m et $t_m = \frac{L}{nV}$. Considérons la loi qui régit la vitesse de montée des dislocations comme une loi qui suit une loi de diffusion, type loi de Fick :

$$V_m = D_a \frac{\bar{F}}{kT}$$

avec D_a le coefficient d'autodiffusion et \bar{F} la force moyenne s'appliquant à la dislocation.

Cette force peut s'écrire simplement $\bar{F} = \sigma^* b^2$ avec σ^* la contrainte à laquelle est soumise la dislocation.

Or on peut montrer que $\sigma^* = \frac{L\sigma^2}{\mu b}$ [2] avec μ le coefficient de Lamé (§I.1.1.a du manuscrit).

Il vient finalement :

$$V_m = \frac{d}{t_m} = \frac{ndV}{L} = D_a \frac{Lb\sigma^2}{\mu kT}$$

d'où enfin :

$$\dot{\epsilon} = \rho_m V b = D_a \frac{L b^2}{d^2} \frac{\sigma^2}{\mu k T} = D_a \frac{L b^2}{\lambda^2} \frac{\sigma^4}{\mu k T}$$

$$\dot{\epsilon} = D_a \frac{V_0}{b S^{1/2} \lambda^{5/2}} \frac{\sigma^{4.5}}{\mu k T}$$

avec V_0 le volume de la dislocation.

Dans le cas des métaux sollicités à hautes températures, l'exposant 4.5 est très fréquemment observé. Malgré tout, ce n'est pas une valeur universelle. On constate plus de façon plus générale que la vitesse de déformation et la contrainte sont reliées par la loi phénoménologique :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n e^{-\frac{E}{kT}}$$

C'est cette loi qui s'appelle "Loi de Norton-Hoff".

c) *Extension au cas des polymères :*

Dans le cas des expériences viscoplastiques sur les polymères, on peut transposer l'interprétation en terme de lacunes et de dislocation en une interprétation en terme de défauts quasi ponctuels et de microdomaines cisailés [2]. Les volumes d'activation mis en jeu sont alors bien plus grand que les volumes des dislocations engagés dans le formalisme précédent. Il est cependant intéressant de noter quels sont les hypothèses qui permettent d'obtenir une loi puissance de la contrainte :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n e^{-\frac{E}{kT}}$$

On peut en distinguer trois :

*La loi $\sigma = \frac{\lambda}{d}$ dérivant d'un potentiel de type élastique qui relate les forces auxquelles sont soumises les défauts entre eux. Dans le cas des polymères, on peut envisager des forces entre des microdomaines qui soient de type Hertzienne sphère contre sphère, soit en puissance 3/2.

La seconde hypothèse concerne la loi $\sigma^ = \frac{L \sigma^2}{\mu b}$ qui lie la contrainte à laquelle le défaut est soumis, à la contrainte appliquée au volume. Cette loi est due au fait que l'empilement des défauts joue le rôle de concentrateur de contrainte $\sigma^* = n \sigma$. En effet puisque la taille des empilements varie comme l'inverse de la contrainte $L = \gamma n / \sigma$, le nombre de défaut est proportionnel à l'inverse de la contrainte d'où $\sigma^* \propto \sigma^2$. Ainsi faire varier le potentiel qui relie les interactions entre dislocations, va aussi faire varier cette loi.

*La dernière loi enfin concerne de façon indirecte la contrainte puisqu'il s'agit de la loi qui fixe la hauteur de l'empilement donc la distance entre les défauts. Cette loi est issue du flux de défauts issus de la source volumique S par rapport au volume concerné par cette source : $SdL^2 = 1$. La surface des empilements va donc relier L à la hauteur d . L'hypothèse d'un flux constant de défauts est difficile à transposer.

Ainsi si l'on suppose une loi liant la contrainte locale appliquée à la distance entre deux défauts dans le polymère est de type $\sigma = \lambda/d^r$. La deuxième loi concernant la concentration des contraintes reste la même. La dernière loi concernant le flux de défaut est elle aussi difficilement modifiable. La puissance qui découle est alors :

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^{2+2.5/r}$$

On voit donc que pour obtenir un indice viscoplastique supérieur à 4.5, il faut supposer que la $1/r > 1$ donc une loi qui lierait contrainte et distance entre défaut de la forme $d = \sigma^k$, $k > 1$. Ce qui est difficilement justifiable.

La transposition de ce formalisme aux polymères est donc a priori impossible.

Bibliographie

- [1] R.N. HAWARD; The physics of glassy polymers; *Applied Science Publishers, LTD*; ;
1973;
- [2] Y. QUERE; Physique des Matériaux; *ELLIPSES*; ;**1988**;
- [3] Jo PEREZ; Physique et mécanique des polymères amorphes; *LAVOISIER TEC DOC*; ;
1992;

Annexe 2

La Nanodureté Instrumentée

SOMMAIRE

ANNEXE 2 : La Nanodureté Instrumentée

Travail de fin d'étude de Sébastien COCHET (ISTIL 98)

| | |
|--|-----|
| 1 Le Nano-indenteur XP..... | p4 |
| 1.1 Schéma de principe | p4 |
| 1.2 Les trois têtes | p5 |
| 2 Le test de nano-indentation..... | p6 |
| 2.1 Les courbes types | p6 |
| 2.2 Les différentes méthodes d'essais | p8 |
| 2.2.a Méthode "statique"..... | p8 |
| 2.2.b Méthode dynamique | p9 |
| 2.3 Grandeurs mécaniques issues de la nano-indentation | p11 |
| 2.4 Artefacts de mesure..... | p12 |
| 2.4.a Le défaut de pointe | p12 |
| 2.4.b La dérive thermique | p14 |
| 3 Le test de nano-rayure..... | p17 |
| 3.1 L'aire de contact..... | p17 |
| 3.2 Grandeurs mécaniques issues de la nano-rayure | p18 |
| Bibliographie | p19 |

Fiche des notations

- α : facteur de forme
 a : rayon de contact en (μm)
 a_{vrai} : rayon de contact prenant en compte les bourrelets en (μm)
 A : aire de contact en (μm^2)
 $A_{\text{nano-indentation}}$: aire de contact utilisée en nano-indentation en (μm^2)
 $A_{\text{nano-rayure}}$: aire de contact utilisée en nano-rayure en (μm^2)
 β : angle au sommet du cône équivalent à l'indenteur Berkovitch en ($^\circ$)
 C : capacité du capteur capacitif en (farad)
 δ : enfoncement tenant compte du défaut de pointe et des bourrelets en (nm)
 E : module d'élasticité en (GPa)
 ε' : vitesse de déformation en ($\mu\text{m/s}$)
 F : force en (N)
 γ : facteur correctif utilisé pour l'aire de contact en nano-rayure
 h, Disp : enfoncement en (nm)
 h_b : hauteur du bourrelet latéral en (nm)
 h_J : longueur de coupure (μm)
 h_o : enfoncement dû au défaut de pointe (μm)
 h_R : enfoncement plastique sous charge en (μm)
 h_{vrai} : enfoncement vrai en (nm)
 h' : vitesse de déplacement en ($\mu\text{m/s}$)
 $h_{R'}$: dérivée de l'enfoncement plastique sous charge par rapport au temps
 H_v, H : dureté en (Gpa)
 H' : dérivée de la dureté par rapport au temps en (GPa/s)
 k_f : raideur du microlevier de l'A.F.M. en (N/m)
 l : longueur d'une génératrice du cône en contact avec la matière en (μm)
 λ : exposant de la loi d'homogénéité des vernis
 n : exposant de la loi de comportement de type Norton-Hoff $\sigma = \varepsilon'^n$
 η : coefficient de la loi d'homogénéité des vernis
 ν : coefficient de Poisson
 P, Load : charge en (mN)
 P' : vitesses de chargement en ($\mu\text{m/s}$), dérivée de la charge par rapport au temps.
 Q : charge comprise entre les deux plaques du capteur capacitif
 r : rayon de courbure de l'indenteur en (μm)
 S : raideur de contact en (N/m)
 σ : contrainte en (GPa)
 v, x' : vitesse de déplacement de l'indenteur dans le plan de l'échantillon et dans l'axe de la rayure en ($\mu\text{m/s}$)
 V : tension entre les deux plaques du capteur capacitif de mesure du déplacement normal en (Volts)
 V_{Pos} : position de l'indenteur dans l'axe de la rayure en (μm)
 X : déplacement horizontal en (μm)
 Z : déplacement vertical en (μm)
 $\frac{P'}{P}$: taux de forces en (s^{-1})
 $\frac{h'}{h}, \frac{h'_{R'}}{h_{R'}}$: vitesse de déformation en ($\mu\text{m/s}$)

La Nanodureté Instrumentée

Nous utilisons un dispositif commercial de type Nano-indenteur XP, MTS Nano-Instruments, Oak Ridge, TN, USA.

1. Le Nano-indenteur XP:

Le Nano-indenteur XP permet de faire des essais à l'échelle du nanomètre. Pour cela il est important qu'il soit bien isolé de l'extérieur de façon à éviter toutes les perturbations dues aux bruits ou aux variations de température. Par conséquent, l'appareil repose sur une table à coussin d'air et l'ensemble est enfermé dans une boîte acoustique. De plus, pour limiter encore ces perturbations, le nano-indenteur XP est entièrement programmable ce qui permet de réaliser les expériences de nuit. Afin de bien comprendre le principe de fonctionnement du Nano-indenteur XP, étudions son schéma de principe.

1.1 Schéma de principe :

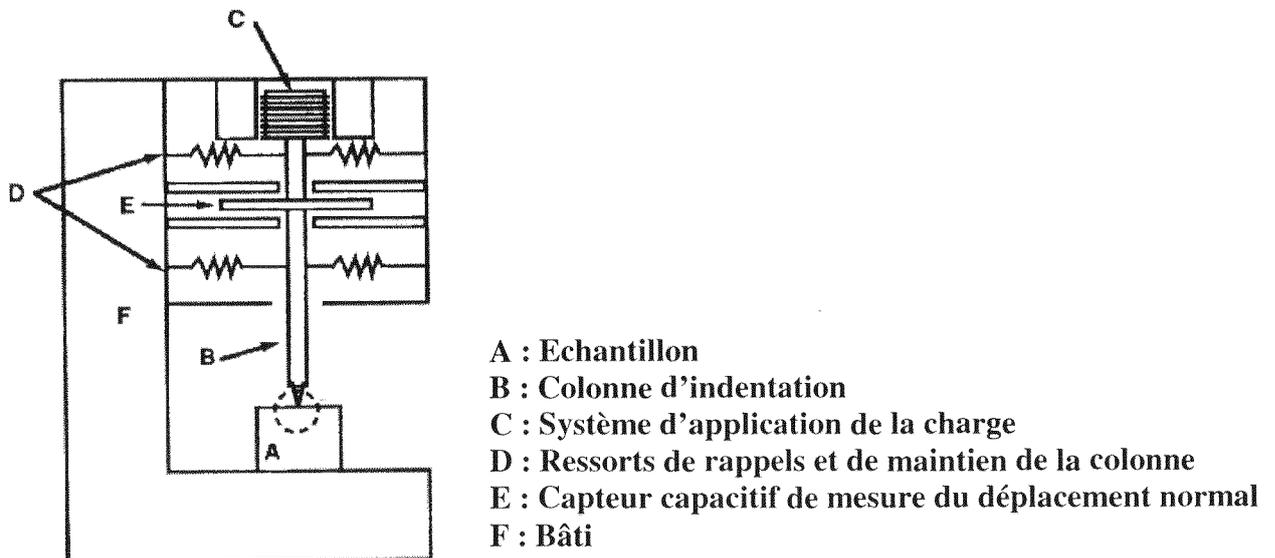


Figure 1 : Schéma de principe du Nano-indenteur XP.

- L'application de la charge est réalisée par l'intermédiaire d'un solénoïde (*repérée C*) inséré dans un aimant. En faisant passer un courant dans le solénoïde cela génère une force dans l'axe de la colonne (*repérée B*). C'est cette force qui correspond à la charge appliquée.
- Les ressorts de rappels et de maintien (*repérés D*) servent à assurer le guidage de la colonne. Ils maintiennent la colonne perpendiculairement à la surface des échantillons. Leur raideur est de 100 N/m. C'est cette grandeur que nous retrouvons dans les segments d'approche.

- La mesure du déplacement se fait par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (*repéré E*). Ce capteur capacitif est constitué :
 1. d'un disque de silice, revêtu d'une couche mince métallique, solidaire de la colonne
 2. de deux disques métalliques solidaires du bâti positionnés de part et d'autre du disque de silice revêtu. L'écartement de ces deux disques est de 2mm pour la tête standard et forte charge et de quelques microns pour la tête DCM (voir §1.2).La force créée par le solénoïde va provoquer le déplacement de la colonne ce qui va se traduire par une variation de la capacité du capteur : $Q=C*V$. Il y aura accumulation de charge sur le disque du bas et perte de charge sur le disque du haut lorsque la colonne descendra. La mesure de la capacité est une mesure différentielle entre la valeur de la plaque du haut et la valeur de la plaque du bas.
- La tête de mesure est montée sur un bâti (*repéré F*) qui présente la caractéristique intéressante d'avoir une rigidité très élevée de 7 millions de N/m. L'intérêt d'avoir une valeur si élevée de rigidité est de pouvoir se rapprocher le plus possible des expériences idéales c'est à dire à colonne infiniment rigide. La valeur de la rigidité du bâti est supérieure d'un ordre de grandeur au moins aux rigidités typiques de contacts entre l'indentateur et l'échantillon. Ainsi les essais ne seront pas perturbés par la rigidité du bâti.
- Le porte échantillon du Nano-indentateur XP (*repéré A*) permet de disposer cinq échantillons dans le dispositif. Chaque échantillon est collé sur un plot cylindrique de diamètre 25mm. Pour repérer l'endroit où l'essai doit être fait, un microscope ayant un grossissement de 1000 est utilisé. Ce microscope permet aussi de visualiser les indentations et les rayures juste après la fin de l'expérience. Une table à mouvement croisé permet le positionnement des échantillons avec une précision meilleure que le micromètre sous la tête de mesure.

1.2 Les trois têtes de mesure:

Afin de réaliser les essais d'indentation et de rayure, le Nano-indentateur XP est équipé de trois têtes de mesures. Ce sont :

- . la *tête standard XP* couplée à la *tête forte charge XP*.
- . la *tête DCM*.

Décrivons les caractéristiques des différentes têtes utilisées dans le Nano-indentateur XP :

- | | |
|---------------------|---|
| 1. Tête standard XP | Amplitude en Force : 500 mN |
| | Résolution en Force : 10 nN |
| | Amplitude en déplacement : 100 μ m |
| | Résolution en Déplacement : 0.5 nm |
| | Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 100 Hz |

C'est la tête utilisée pour effectuer les essais classiques. En effet l'amplitude en force de 500mN suffit généralement à effectuer des essais à quelques dizaines de microns d'enfoncement. Pour fixer les idées, pour réaliser des rayures de 500nm de profondeur résiduelle sur un polymère de type Polystyrène, il faut appliquer une charge de 15mN.

2. Tête forte charge XP

Amplitude en Force : 10 N
 Résolution en Force : 1 μ N
 Amplitude en déplacement : 100 μ m
 Résolution en Déplacement : 0.5 nm
 Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 100 Hz

Cette tête est couplée à la tête standard. La différence entre ces deux têtes est qu'un actionneur mécanique vient directement pousser la colonne afin d'appliquer la charge suffisante lorsque le courant envoyé dans la bobine ne permet plus d'appliquer une force suffisante. L'intérêt de cette tête est de conserver la même résolution en déplacement de 0.5nm que celle de la tête standard.

3. Tête DCM

Amplitude en Force : 10 mN
 Résolution en Force : 1 pN
 Amplitude en déplacement : 1 à 10 μ m
 Résolution en Déplacement : 1 pm
 Plage d'étude en fréquence : 1 mHz à 500 Hz

Cette tête se distingue des deux autres têtes par ses dimensions réduites. Ainsi par exemple l'écart entre les deux disques du capteur capacitif est de 2mm dans le cas de la tête standard alors qu'il est de quelques microns dans le cas de la tête DCM. Grâce à la très bonne résolution en force et en déplacement de cette tête, il est possible d'étudier l'extrême surface des matériaux (< 10 premiers nanomètres). Cette tête à l'état de prototype n'est pas utilisée dans ce travail.

2. Le test de nano-indentation:

2.1 Les courbes types :

Plusieurs types de matériaux peuvent être étudiés. Il est possible de classer chaque matériau en fonction de l'allure de la courbe d'indentation obtenue à l'aide du Nano-indenteur XP :

1. Un matériau élastique est caractérisé par des courbes de charge et de décharge confondues (*Figure 2*).

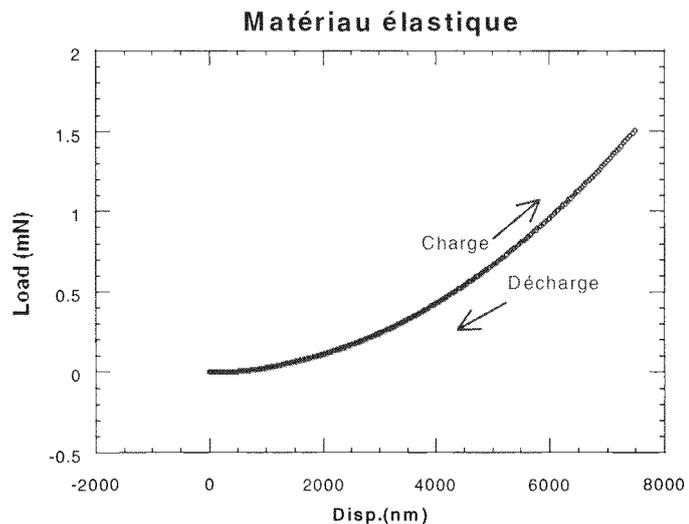


Figure 2 : Courbe typique d'un matériau élastique.

2. Un matériau plastique est caractérisé par des courbes de charge et de décharge distinctes (Figure 3). La courbe de décharge est verticale et linéaire. La profondeur de l'indentation correspondra à la valeur de l'enfoncement donnée par la courbe de décharge (ici 3000nm).

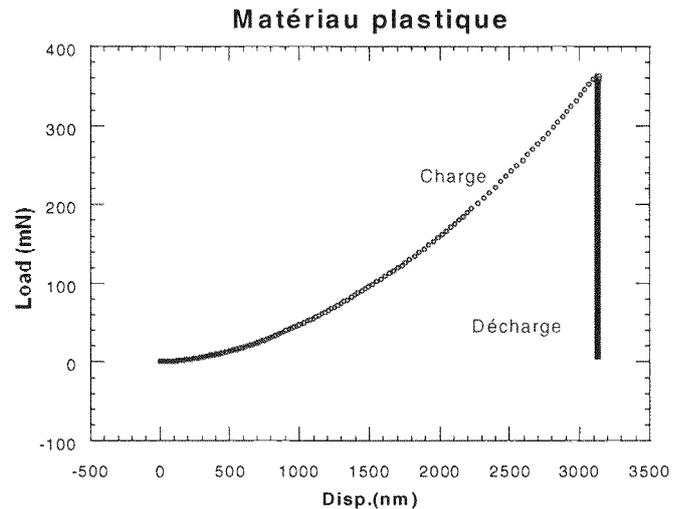


Figure 3 : Courbe typique d'un matériau plastique.

3. Un matériau élastoplastique est caractérisé par des courbes de charge et de décharge distinctes (Figure 4). La courbe de décharge est dans sa première partie linéaire. Elle est de plus réversible. Un deuxième chargement est confondu avec celle-ci.

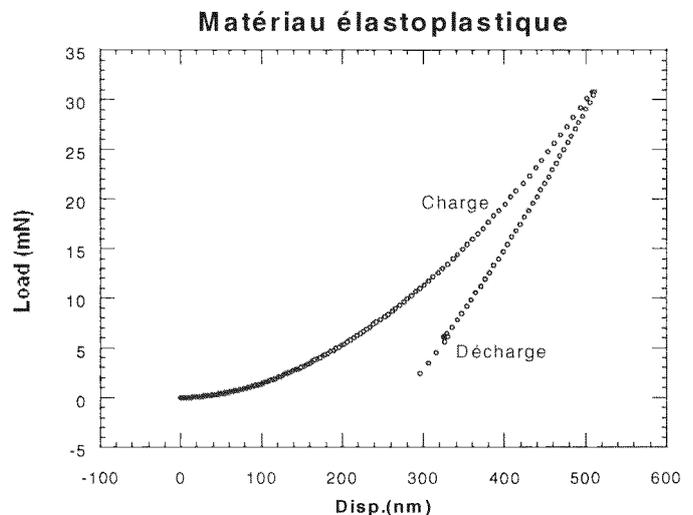


Figure 4 : Courbe typique d'un matériau élastoplastique.

4. Un matériau visco-élastoplastique est caractérisé par une décharge courbe (Figure 5). Le maximum d'enfoncement n'est pas confondu avec le maximum de force. La courbe de décharge n'est pas confondu avec celle d'un deuxième chargement (ceci est dû aux propriétés de fluage et de relaxation du matériau).

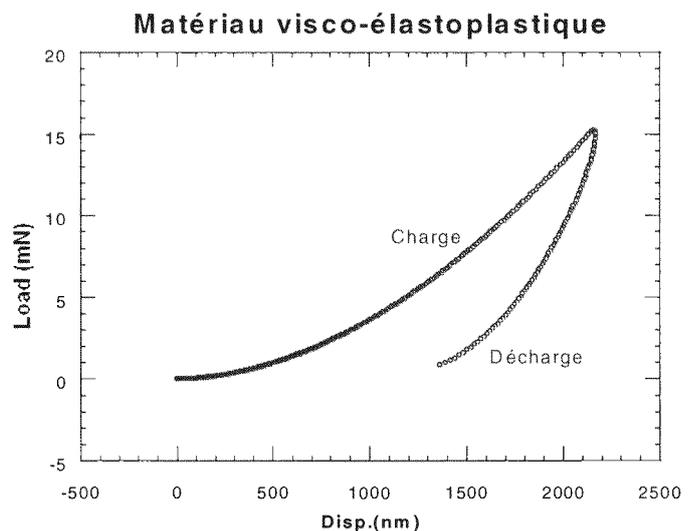


Figure 5 : Courbe typique d'un matériau visco-élastoplastique.

2.2 Les différentes méthodes d'essais:

2.2.a Méthode "statique" :

L'essai statique est historiquement le premier essai de dureté instrumenté ayant donné accès à certaines grandeurs mécaniques d'un matériau. A partir de cet essai nous obtenons une courbe d'indentation du matériau du type suivant :

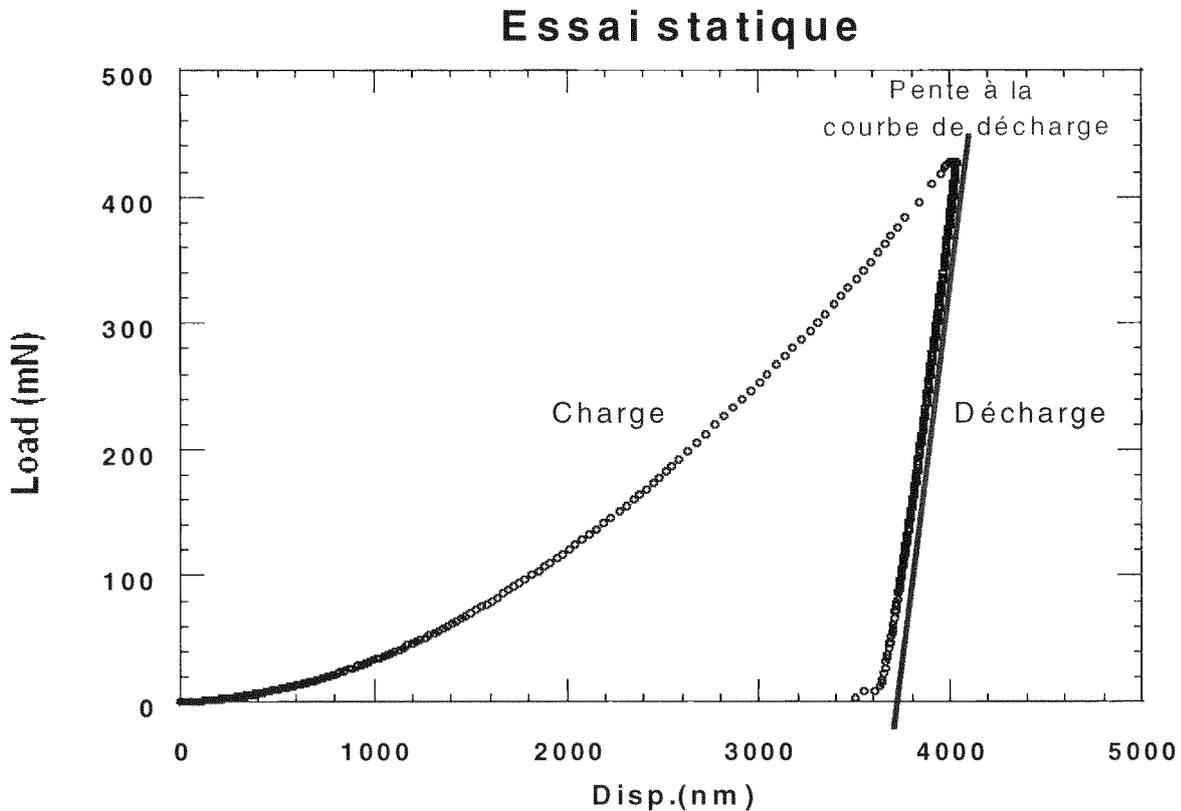


Figure 6 : Courbe d'indentation obtenue lors d'un essai réalisé en statique.

Cette mesure, au point de charge maximale, nous permet de déterminer

- La raideur de contact : S
- L'aire de contact : A
- La dureté : H
- Le module d'élasticité : E

Pour avoir accès à ces grandeurs mécaniques, il faut mesurer la valeur de la raideur de contact S qui n'est autre que la pente à la courbe de décharge de l'essai (tracée en rouge sur la Figure 6).

Cependant cette méthode présente de nombreux inconvénients :

- Elle donne des informations sur le matériau à une seule valeur d'enfoncement. Donc pour avoir des informations sur l'homogénéité d'un matériau en fonction de sa profondeur il faut réaliser plusieurs essais à différents enfoncements. Par conséquent cela représente des plans d'expérience assez conséquents.

- Elle ne s'applique pas à tous les matériaux. En effet, ce type d'expérience est très efficace pour des matériaux élastiques ou élastoplastiques. Par contre pour des matériaux viscoélastiques ou viscoplastiques ou encore visco-élastoplastiques (tels que des polymères), cette méthode rencontre des limites. En effet, à la charge maximale, avant de commencer la décharge, la vitesse d'enfoncement n'est jamais nulle (*Figure 7*).

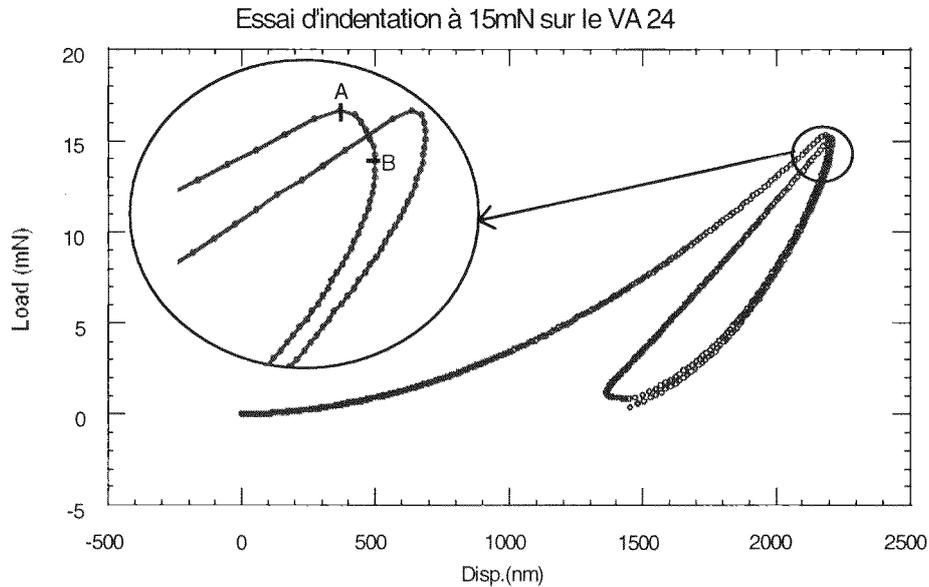


Figure 7 : Zoom sur la partie à charge maximale d'une courbe d'indentation à 15mN.

Le point de charge maximale (repéré A) ne coïncide pas avec le point de déplacement maximum (repéré B). Cela peut s'expliquer par le fluage du matériau. Si maintenant on essaie de tracer la pente à la courbe de décharge on obtient une pente négative ce qui signifie que l'on a une valeur de raideur de contact négative. Et par conséquent il est impossible d'avoir accès aux grandeurs mécaniques qui nous intéressent (à savoir module d'élasticité et dureté). C'est pourquoi une nouvelle méthode d'essai a été mise au point: la méthode dynamique.

2.2.b Méthode dynamique :

Le principe de la méthode dynamique repose sur la superposition d'un mouvement continu et d'un mouvement oscillant à fréquence fixe et de faible amplitude (typiquement quelques nanomètres). La fréquence utilisée dans les essais est de 32 Hertz. Ainsi au cours de la charge il y a une succession de petites charges et petites décharges. Ce qui signifie que le matériau est déformé élastiquement puis plastiquement puis de nouveau élastiquement (*Figure 8*) :

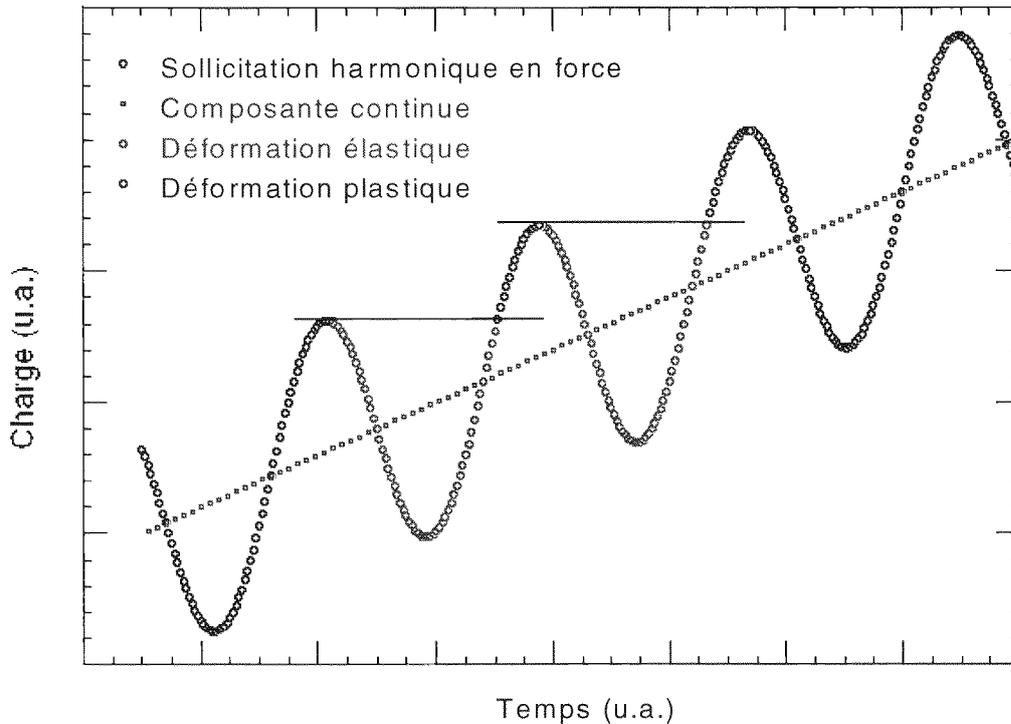


Figure 8 : Courbe représentative d'un essai réalisé par la méthode dynamique.

L'avantage de faire ce type d'essai est :

- d'avoir accès en tous points aux grandeurs mécaniques puisqu'il y a une multitude de segments de charges et de décharges au cours de l'essai. Et ainsi de ne pas avoir qu'une seule valeur de module et de dureté par essai (comme c'est le cas dans la méthode statique).
- de mesurer le comportement viscoélastique du matériau, module de conservation E' et module de perte E'' .

Le logiciel d'acquisition de données nous donne en tous points et pour chaque essai les valeurs de :

1. l'enfoncement
2. la charge
3. la raideur de contact
4. le temps
5. l'amortissement.
6. le déphasage ($\tan \phi$) entre la sollicitation en force et la réponse en déplacement à la fréquence fixée.

Cette méthode peut être utilisée pour tous les matériaux.

2.3 Grandeurs mécaniques issues de la nano-indentation:

La Figure 9 représente un essai d'indentation réalisé par la méthode dynamique sur un matériau élastoplastique : la silice.

A l'aide de cette courbe, le comportement élastoplastique du matériau est bien mis en évidence dans la mesure où la courbe de décharge possède une pente quasi linéaire. L'abscisse à l'origine de la droite de décharge correspond à l'enfoncement plastique sous charge. Plus il est petit, moins le matériau s'est déformé plastiquement.

A partir de cette courbe il est possible d'avoir accès, en tout point, aux grandeurs mécaniques qui nous intéressent :

- La raideur de contact : S
- L'aire de contact en nano-indentation : $A_{\text{indentation}}$
- La dureté : H
- Le module d'élasticité : E

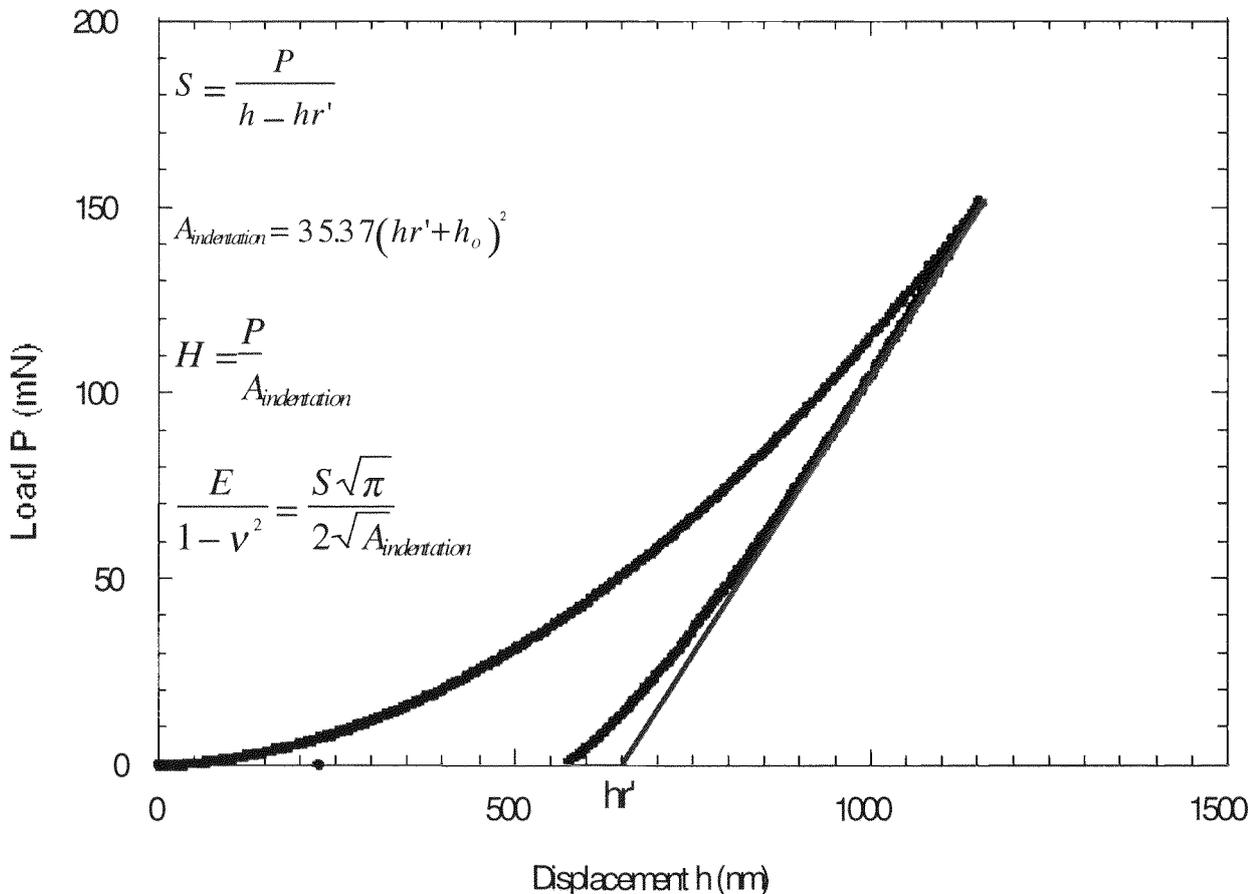


Figure 9 : Courbe type d'un matériau élastoplastique.

Il est facile de voir que la grandeur importante dans les différentes relations de la Figure 9 est l'aire de contact ($A_{\text{indentation}}$). Or les expériences donnent accès aux valeurs de l'enfoncement (δ), par conséquent il est plus judicieux d'exprimer chaque grandeur mécanique en fonction de l'enfoncement. Pour cela il faut exprimer l'aire de contact ($A_{\text{indentation}}$) en fonction de l'enfoncement (δ). Cette relation sera établie dans le chapitre 2.4.b.

- La raideur de contact :

$$S = \frac{P}{h - h_{R'}} \quad \text{Équation 1}$$

La raideur de contact correspond en fait à la pente à la courbe de décharge de l'essai d'indentation représentée en rouge sur la Figure 9.

- L'aire de contact :

$$A_{\text{indentation}} = 24.56 * \delta^2 = 24.56 * [1.2 * (h_{R'} + h_0)]^2 = 35.37 * (h_{R'} + h_0)^2$$

Équation 2

(voir chapitre 2.4.a pour la définition de h_0)

- La dureté en nano-indentation:

$$H = \frac{P}{A_{\text{indentation}}} = \frac{P}{35.37 * (h_{R'} + h_0)^2} \quad \text{Équation 3}$$

- Le module d'élasticité :

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{S * \sqrt{\pi}}{2 * \sqrt{A_{\text{indentation}}}} = \frac{S * \sqrt{\pi}}{2 * \sqrt{35.37 * (h_{R'} + h_0)^2}} \quad \text{Équation 4}$$

2.4 Artefacts de mesure :

2.4.a Le défaut de pointe:

Un paramètre peut influencer les résultats obtenus : le défaut de pointe. En effet malgré tout le soin qu'on puisse apporter à la fabrication des pointes, celles-ci ne sont jamais parfaites. Elles présentent en fait un rayon de courbure à son extrémité qui peut augmenter au fur et à mesure des essais. Il est donc important de vérifier l'état de la pointe en prenant en compte l'augmentation de ce rayon de courbure.

Pour cela partons de la relation donnée par les expériences et valable pour un indenteur Berkovitch considéré parfait (équation 5):

$$A_{\text{indentation}} = 24.56 * \delta^2 \quad \text{Équation 5}$$

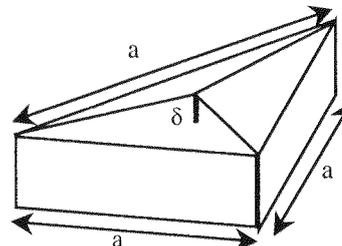


Figure 10 : Géométrie de l'indenteur Berkovitch.

Or, comme nous venons de le voir, un indenteur n'est jamais parfait et il possède toujours un défaut de pointe. C'est ce que représente la *Figure 11* :

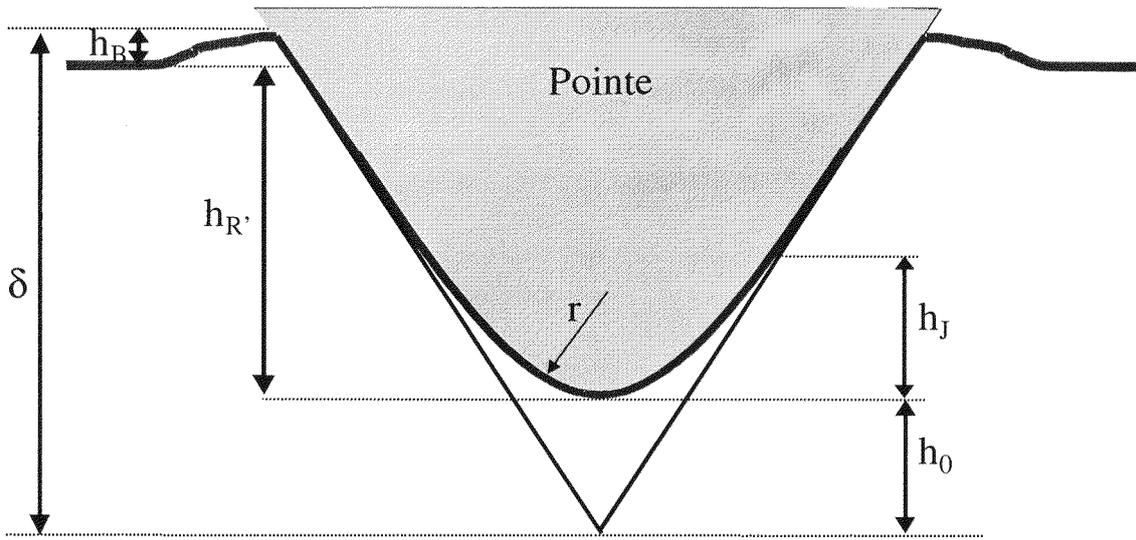


Figure 11 : Défaut de pointe de l'indenteur.

Dans un premier temps considérons que la pointe présente un rayon de courbure (r) à son extrémité. Notons : h_0 : défaut de pointe
 h_j : longueur de coupure
 $h_{R'}$: l'enfoncement plastique sous charge
 h_B : la hauteur des bourrelet.

et d'après l'équation 4 : $S \equiv E^* h_{R'}$ avec : S : raideur de contact
 E : module d'Young

En traçant la courbe $S = f(h_{R'})$ on obtient une droite qui passe par l'origine si la pointe est parfaite.

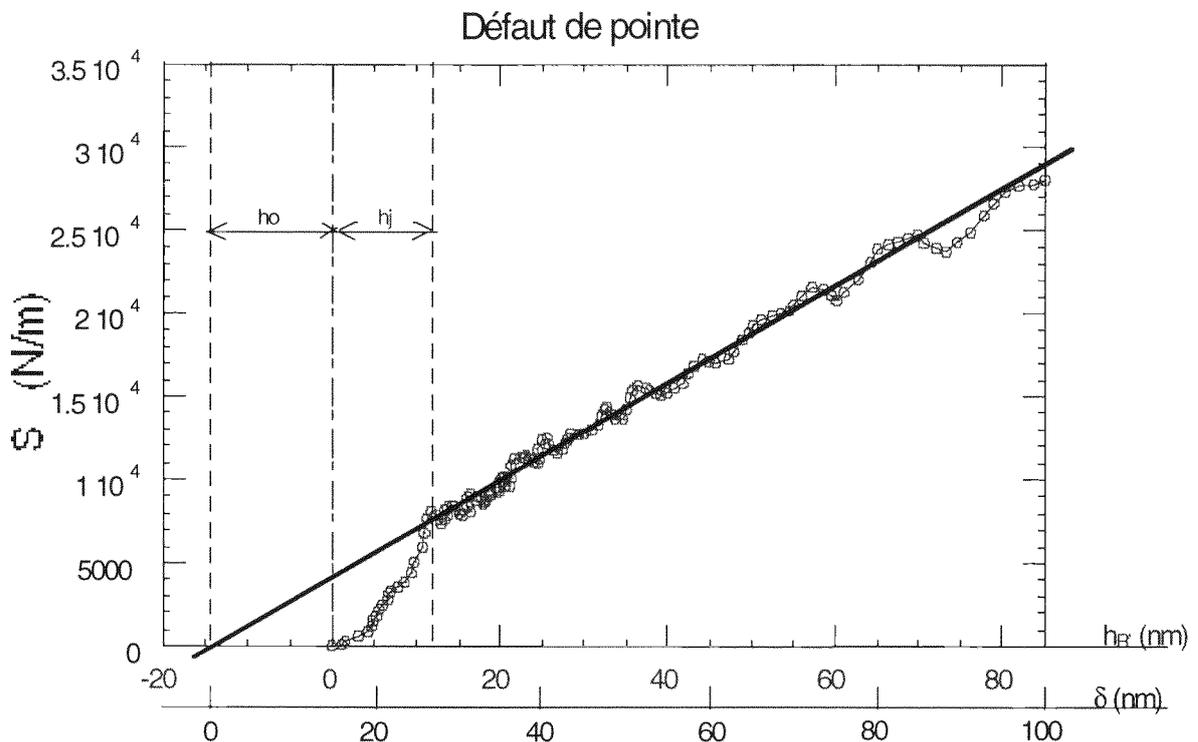


Figure 12 : Mesure du défaut de pointe à partir de la représentation $S = f(h_{R'})$.

Ainsi, la pointe présente un défaut à son extrémité ce qui se traduit par un décrochement de la droite pour les faibles enfoncements. Pour mesurer ce défaut de pointe, il faut prolonger la partie linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses. Ainsi on crée une nouvelle échelle partant de cette valeur d'intersection qui correspond à l'enfoncement vrai. La valeur du défaut de pointe h_o est donnée par la distance entre la nouvelle et l'ancienne origine. Et la longueur de coupure h_j correspond à la distance séparant l'ancienne origine de la fin de la partie linéaire de la droite (*Figure 12*). Finalement l'enfoncement vrai à utiliser dans les différentes relations, pour tenir compte du défaut de pointe, est :

$$\delta = h_o + h_R,$$

Cette relation est valable si on ne tient pas compte des effets des bourrelets autour de l'indenteur. Considérons h_B : la hauteur des bourrelets (*Figure 11*). La mesure n'était pas encore correcte puisque la ligne de base se situait au niveau de la surface de l'échantillon. Ici la ligne de base est prise au niveau des bourrelets.

D'où la relation suivante :
$$\delta = h_B + h_o + h_R,$$

Nous admettrons que h_B est proportionnel à h_R : $h_B \cong h_R$.
Par conséquent la relation suivante est établie:

$$\delta = \alpha * (h_R + h_o) \quad \text{Équation 6}$$

L'expérience montre que $\alpha=1.2$ [Ref : 2]

2.4.b La dérive thermique :

La colonne, à l'extrémité de laquelle est fixée l'indenteur, peut subir une dilatation ou une contraction d'origine thermique. Cette variation de dimension vient s'ajouter ou se retrancher aux mesures de déplacement, c'est ce qu'on appelle la dérive thermique. Pour minimiser au maximum cette dérive, le matériau choisi pour la colonne est de l'Invar (matériau qui possède un coefficient de dilatation très faible : 10^{-6} m/m/K). Sachant que la colonne mesure environ 10 cm de long et que les variations de températures enregistrées sont de l'ordre du degré par ½ journée, cela représente une variation de la longueur de la colonne de quelques dizaine de nanomètres. Pour tenir compte de cette variation de la longueur de la colonne au cours de l'essai, les expériences sont réalisées de la manière suivante:

I. Pour un matériau élastoplastique tel que la silice (matériau de référence utilisé dans tous les essais) l'essai est programmé comme suit:

- Un segment de charge jusqu'à La valeur de la charge maximale (ici $P_{max}=30mN$).
- Un segment de maintien à la charge maximale pendant 15 secondes.
- Un segment de décharge à 20% de la valeur de la charge maximale.
- Un segment de maintien à 20% de la valeur de la charge maximale pendant 100 secondes.
- Un segment de décharge à 100% de la valeur de la charge maximale.

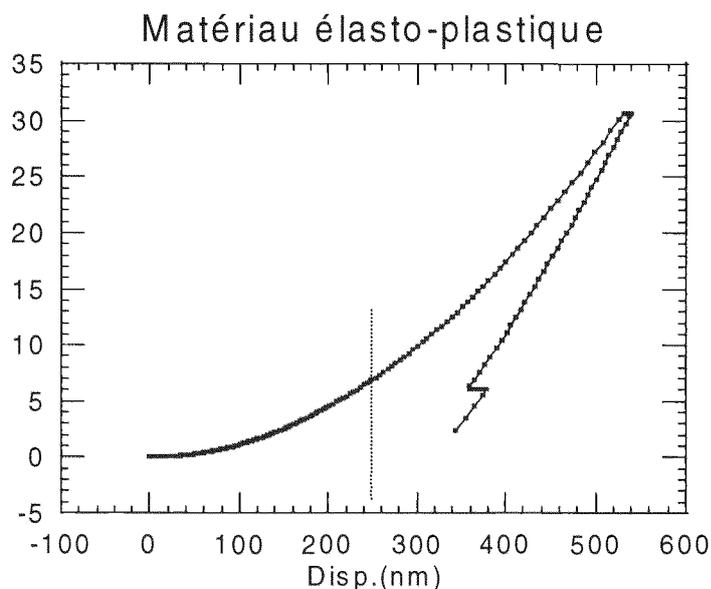


Figure 13 : Dérive thermique sur un matériau élastoplastique.

A l'aide du segment de maintien à 20% de la valeur de la charge maximale, la dérive thermique peut être évaluée. En effet s'il n'y avait pas de dérive thermique au cours de l'essai, l'indenteur ne s'enfoncerait pas durant le segment de maintien. Or à partir de la courbe, il est facile de voir que pendant ce maintien de 100 secondes la mesure de déplacement a varié d'environ 20nm. En supposant que le phénomène est linéaire avec le temps, la relation suivante permet de corriger en tous points la valeur de l'enfoncement:

$$h_{\text{vrai}} = h(t) - \alpha \times t \quad \text{avec}$$

h_{vrai} : enfoncement vrai en nanomètres
 $h(t)$: enfoncement mesuré à un temps donné
 $\alpha = 20/100$ vitesse de la dérive en nm/s
 t : temps depuis le début de l'essai (sec)

Par exemple au bout de 90s, l'indenteur se situe à un enfoncement de 250nm (trait pointillé bleu). En fait l'enfoncement vrai est de $250 - 0.2 \times 90$ soit 232nm. En remplaçant chaque valeur d'enfoncement par sa valeur d'enfoncement vrai, il est possible de corriger entièrement la courbe en tenant compte de la dérive thermique.

II. Pour un matériau visco-élastoplastique

Le type d'essai réalisé avec des matériaux élastoplastiques n'est pas envisageable dans la mesure où, au cours du segment de maintien il y aurait deux phénomènes en compétition :

- la dérive thermique.
- le fluage du matériau.

C'est pourquoi un autre type d'essai a été mis au point. L'essai se fait de la manière suivante :

- Une charge jusqu'à la valeur de la charge maximale.
- Une décharge à 95% de la valeur de la charge maximale.
- Une nouvelle charge jusqu'à la valeur de la charge maximale.
- Une décharge jusqu'à 200% de la valeur de la charge maximale.

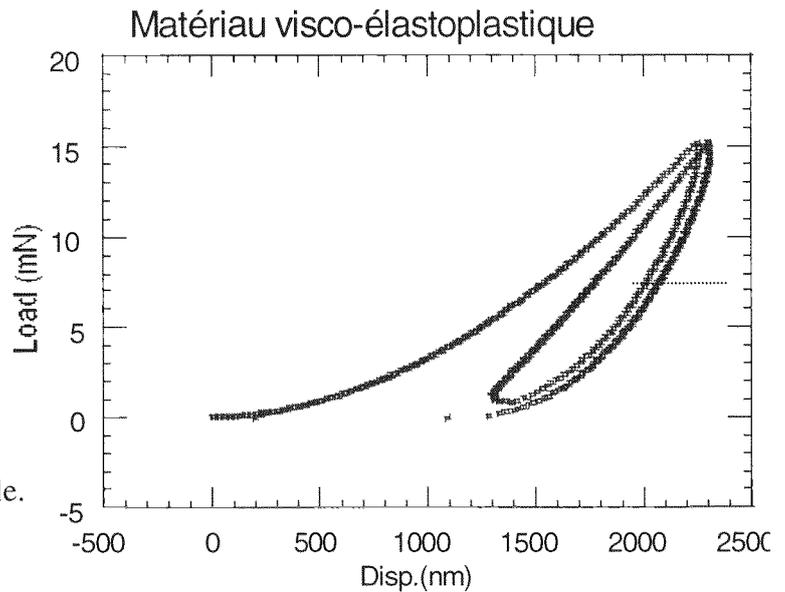


Figure 14 : Dérive thermique sur un matériau visco-élastoplastique.

La mesure de la dérive thermique se fait grâce aux deux segments de décharge. Normalement s'il n'y avait pas de dérive thermique au cours de l'essai, les deux segments de décharge devraient être confondus. La dérive thermique peut donc se mesurer. Pour cela il suffit de repérer les valeurs de l'enfoncement (h_1) et du temps (t_1) sur un point de la première décharge (au niveau du pointillé bleu).

Puis il faut repérer les valeurs de l'enfoncement (h_2) et du temps (t_2) sur un point de la seconde décharge (toujours au niveau du pointillé bleu). Et ainsi la relation précédente peut de nouveau s'appliquer :

$$h_{\text{vrai}} = h(t) - \alpha \times t \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} h_{\text{vrai}} &: \text{enfoncement vrai en nanomètres} \\ h(t) &: \text{enfoncement mesuré à un temps donné} \\ \alpha &= \frac{h_2 - h_1}{t_2 - t_1} \text{ vitesse de la dérive en nm/s} \\ t &: \text{temps en secondes} \end{aligned}$$

Et ainsi de la même façon que précédemment, la courbe d'indentation peut être corrigée en tout point en remplaçant l'axe des abscisses Disp (nm) (qui correspond à l'enfoncement noté $h(t)$ dans la relation) par h_{vrai} . De cette façon, les mesures données prendront en compte la dérive thermique du dispositif expérimental.

Ces méthodes sont toutefois dangereuses. Nous avons préféré attendre au moins une demi-journée entre l'introduction des échantillons dans le dispositif expérimental et le début des expériences afin de minimiser au mieux ce phénomène.

Nous conservons cependant ces méthodologies d'essais pour vérifier que la dérive thermique peut être négligée.

3 Le test de nano-rayure:

3.1 L'aire de contact:

Dans ce qui suit, l'indenteur Berkovitch est assimilé à un indenteur conique d'angle au sommet ($\beta=70.3^\circ$) [Ref :4]. Avant d'exprimer l'aire de contact dans le cas de la nano-rayure rappelons à quoi correspond l'aire de contact dans le cas de la nano-indentation avec un cône.

1. Dans le cas de la nano-indentation, l'indenteur se déplace dans la seule direction z (verticale) et il est donc possible d'assimiler l'aire de contact à un cercle. Ce cercle correspond à l'intersection entre un plan (la surface) et un cône (l'indenteur) (voir la Figure 15).

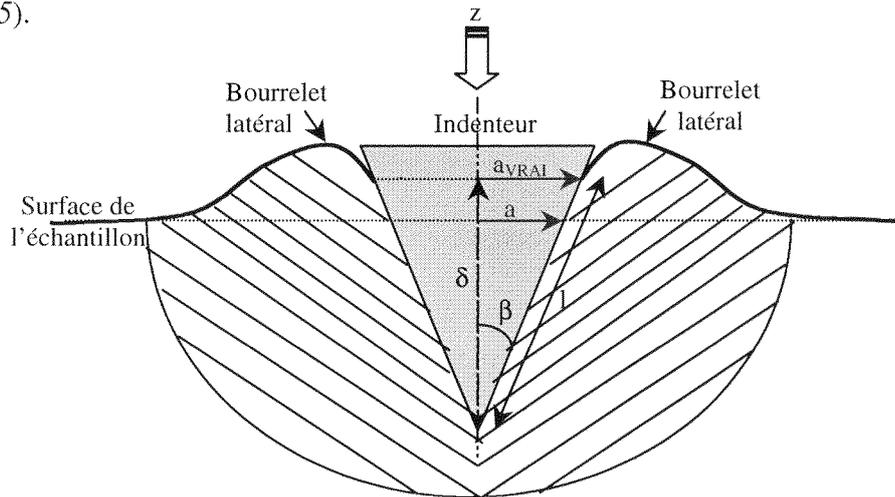


Figure 15 : Schéma et notation d'une indentation avec un cône.

L'aire de contact correspond à l'aire du cercle de rayon (a) si on ne tient pas compte des bourrelets (Equation 7).

$$A = \pi \times a^2 \quad \text{Équation 7}$$

Par contre si nous prenons en compte les bourrelets alors l'aire de contact correspond à l'aire du cercle de rayon (a_{vrai}). (Equation 8)

$$A_{\text{nano-indentation}} = \pi \times a_{\text{VRAI}}^2 \quad \text{Équation 8}$$

2. Dans le cas de la nano-rayure, l'indenteur se déplace dans la direction x (direction correspondant à l'axe de la rayure). La matière est alors en contact avec la demi-enveloppe de l'indenteur conique (partie rouge sur les Figure 22 et Figure 23)

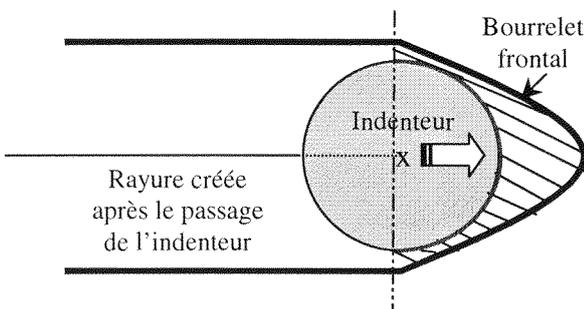


Figure 16 : Vue de dessus.

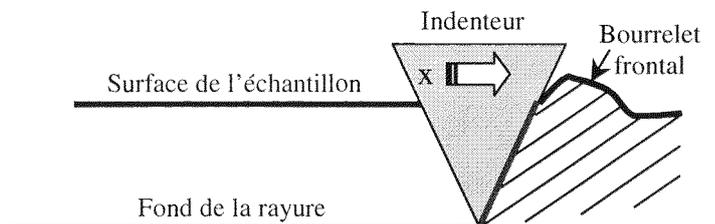


Figure 17 : Vue de face.

Si maintenant nous essayons d'exprimer l'aire de contact ($A_{\text{nano-rayure}}$) en fonction de la géométrie du cône (*Figure 15*), nous obtenons l' *Equation 9* :

$$A_{\text{nano-rayure}} = \pi \times a_{\text{VRAI}} \times l = \frac{\pi \times a_{\text{VRAI}}^2}{\sin \beta} \quad \text{Équation 9}$$

3.2 Grandeurs mécaniques issues de la nano-rayure:

Ayant défini l'aire de contact dans le cas de la nano-rayure il est maintenant possible d'exprimer les différentes grandeurs mécaniques auxquelles nous avons accès :

- Le rayon de contact :

$$a_{\text{VRAI}} = \frac{S}{2 \times E} \quad \text{Équation 10}$$

Avec :

- (S) la raideur de contact issue des essais de nano-rayure :

$$S = \frac{\Delta P}{\Delta h}$$

- (E) le module d'élasticité issu des essais de nano-indentation.

- La dureté en nano-rayure :

$$H = \frac{P}{A_{\text{nano-rayure}}} = \frac{P}{\frac{\pi \times a_{\text{VRAI}}^2}{\sin \beta}} = \frac{P}{2.4 \times a_{\text{VRAI}}^2} \quad \text{Équation 11}$$

Bibliographie

- [1] Time Dependent Deformation During Indentation Testing
B.N.Lucas, W.C.Oliver, G.M.Pharr, J.L.Loubet.
Material Research Society Symposium Proceedings Volume 436, pp 233-238
Thin Films : Stresses and Mechanical Properties VI, W.W. Gerberich, H. Gao,
J.E. Sundgren, and S.P. Baker, editors. 1997.
- [2] Courbes d'indentation et effet d'échelle. Quelques cas expérimentaux.
J.L.Loubet (Thèse N° ordre 8649 soutenue le 1^{er} Décembre 1986)
Partie II : Indentation élastoplastique pp 7-48
- [3] Measuring Mechanical Properties in the Nanometer Regime.
S.P. BAKER, N.A. BURNHAM
Materials Research Society 1998 Spring Meeting
Part I : Nano-indentation Aspects pp4-pp40
- [4] Contact Mechanic.
K.L. JOHNSON
Cambridge University Press, 1985
- [12] Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des propriétés mécaniques
des surfaces.
V.Jardret (Thèse N° d'ordre 96 soutenue le 29 Janvier 1996).
Chapitre I : Comportement des matériaux à l'abrasion, pp 7-13

Annexe 3

La Microscopie à Force Atomique

SOMMAIRE

Annexe 3 : La Microscopie à Force Atomique

| | |
|---|----|
| I - INTRODUCTION | 2 |
| II - LE MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE | 3 |
| A. <i>Principe général du Microscope à Force Atomique</i> | 3 |
| 1) Les forces en présence | 3 |
| 2) Les forces adhésives | 4 |
| B. <i>Les modes d'imagerie</i> | 5 |
| 1) Le mode contact | 5 |
| 2) La spectroscopie de force | 6 |
| 3) Microscopie à Force Latérale | 7 |
| 4) Modulation de Force | 7 |
| 5) Autres modes d'imagerie en mode contact | 8 |
| 6) Le mode non contact | 8 |
| 7) Les modes contact intermittent et contraste de phase | 9 |
| C. <i>Les différents éléments du microscope</i> | 10 |
| 1) La céramique piézo-électrique | 10 |
| 2) Le microlevier à pointe intégrée | 11 |
| 3) Les modes de mesure de la déflexion du microlevier | 13 |

La Microscopie à Force Atomique

I - Introduction

Le Microscope à Force Atomique¹ (Atomic Force Microscope AFM ou Scanning Force Microscope SFM) développé par Binnig et al., forment avec le Microscope à Effet Tunnel² (Scanning Tunneling Microscope STM) les plus communs des Microscopes à Sonde Locale (Scanning Probe Microscope SPM). Cette nouvelle famille de microscopes mesure l'interaction entre une pointe très fine et la surface à observer. Le Microscope à Force Atomique, à l'opposé du Microscope à Effet Tunnel, est capable de caractériser des surfaces non conductrices de l'électricité. Il s'est, en une dizaine d'années, imposé comme un outil classique de caractérisation des surfaces à l'échelle du nanomètre.

Son principe général consiste à utiliser les forces d'interaction (forces de van der Waals, de répulsion stérique, électrostatiques, magnétiques...) entre la surface à observer et une pointe montée à l'extrémité d'une poutre de dimension microscopique appelée microlevier. Il permet de réaliser des images topographiques de surface avec des résolutions pouvant atteindre la dimension atomique.

Dans son premier mode d'imagerie, la pointe est en contact avec la surface, on maintient constante la flexion du levier, et donc la force appliquée sur l'échantillon, en asservissant la position verticale de l'échantillon au cours du balayage. De nombreux modes d'imagerie se sont développés rapidement. Ils permettent de réaliser des images topographiques de la quasi totalité des matériaux mais également de fournir des informations sur les propriétés de la surface. Les forces de frottement, la raideur du contact, la conductivité électrique ou thermique, les forces attractives ou les forces d'adhésion sont autant d'informations aujourd'hui accessibles à l'échelle du nanomètre.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les différents modes d'imagerie et de présenter quelques applications marquantes. Nous montrerons que le Microscope à Force Atomique possède des atouts considérables pour explorer la mécanique des matériaux à des échelles nanométriques, échelles qu'aucun autre outil ne peut atteindre.

Dans une première partie nous présenterons les caractéristiques de l'appareil et les principaux éléments (scanner, microlevier, système de détection...). Nous ferons le point sur les différents modes d'imagerie qui donnent accès aux propriétés mécaniques du contact pointe-surface, qu'il s'agisse de la raideur du contact ou de la force de frottement.

Dans une seconde partie, nous montrerons que les propriétés mécaniques des matériaux sont accessibles en terme de module d'élasticité ou de coefficient de frottement à

¹ G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.

² G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.

C. Binnig et H. Rohrer reçurent le prix Nobel de physique en 1986 pour l'invention du microscope à effet tunnel.

partir de la raideur d'un contact ou de la force de frottement et des différentes théories des contacts de nature élastique, élasto-plastique ou plastique.

II - Le Microscope à Force Atomique

A. Principe général du Microscope à Force Atomique

Le Microscope à Force Atomique est avant tout, un outil de caractérisation topographique des surfaces. Il permet de réaliser des images de surfaces, sur la quasi totalité des matériaux avec des champs de vision de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Sa résolution est exceptionnelle, elle est généralement de l'ordre du nanomètre mais elle peut atteindre la dimension atomique³.

Le Microscope à Force Atomique utilise les forces d'interaction attractives ou répulsives entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon. Ce sont généralement des forces de van der Waals⁴, des forces capillaires ou des forces de répulsion stérique, mais elles peuvent être magnétiques⁵ ou électrostatiques⁶. Ces forces F vont fléchir le microlevier de raideur k_F , d'une déflexion Z proportionnelle à leurs intensités ($F=k_F Z$).

1) Les forces en présence

Mie fut le premier à donner une expression acceptable du potentiel intermoléculaire $w(d)$. Il décrit ce potentiel comme la somme d'une composante attractive et d'une composante répulsive :

$$w(d) = -\frac{A}{d^n} + \frac{B}{d^m}, \quad [1.1]$$

avec A et B des constantes liées à l'interaction, n et m entiers et d la distance interatomique. Le plus connu des potentiels de Mie est le potentiel de Lennard-Jones. Il décrit une force attractive à la puissance -6 et une force répulsive à la puissance -12 en fonction de la distance d entre les deux atomes :

$$w(d) = 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\xi_0}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\xi_0}{d} \right)^6 \right), \quad [1.2]$$

où ε est la permittivité relative et ξ_0 la distance d'équilibre interatomique. A très courte distance, le recouvrement des nuages électroniques de la surface et de la pointe se repoussent en vertu du principe de répulsion de Pauli. Cette répulsion est très fortement dépendante de la distance d (puissance -12). Au delà de la distance interatomique, la force est dominée par les forces attractives de van der Waals.

³ Il s'agit de la résolution des déplacements et non de la résolution de l'image.

⁴ J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2^{ème} éd., Academic Press, Londres, Royaume-Uni (1991).

⁵ Y. Martin, C.C. Williams et H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 4723.
Y. Martin et H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (1987) 1455.

⁶ J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamin et D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 2717.

L'énergie d'interaction s'obtient en intégrant l'énergie de tous les atomes du premier corps avec ceux du deuxième corps. Ainsi dans le cas d'un sphère de rayon R et un plan, la force attractive est égale à :

$$F_{Ar.} = \frac{A R}{6 d^2}, [1. 3]$$

où A est la constante de Hamaker, alors que la force répulsive est plutôt de forme exponentielle. La Microscopie à Force Atomique utilise l'interaction pointe-surface dans le domaine répulsif (mode contact) dans le domaine attractif (mode non-contact) ou dans les deux domaines (mode contact intermittent) (Figure 1).

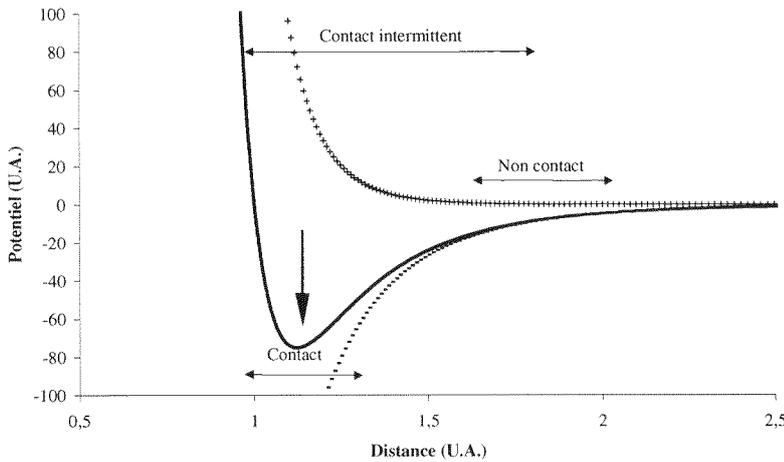


Figure 1 : Potentiel de Lennard-Jones.

L'interaction totale (courbe pleine) est la somme d'un potentiel attractif (courbe -) et d'un potentiel répulsif (courbe +). A courte distance, le potentiel est répulsif. Au delà de la distance d'équilibre interatomique (indiqué par une flèche), le potentiel est attractif.

2) Les forces adhésives

Le potentiel entre les surfaces est constitué d'une partie répulsive et d'une partie attractive due aux forces de van der Waals. Cependant, dans l'air, il y a formation d'un microménisque liquide entre les surfaces. La force attractive est dominée par la force capillaire. Ce microménisque maintient les objets en contact jusqu'à ce que la force de rappel du microlevier soit supérieure à la force capillaire. Dans le cas d'un contact sphère-plan, la force adhésive maximale, lors de la séparation des deux corps est environ égale à :

$$F_{Ad} = 4 \pi R \gamma_{LV} \cos \theta + 4 \pi R \gamma_{SL} \approx 4 \pi R \gamma_{LV} [1. 4]$$

où γ_{LV} est la tension de surface du liquide (Figure 2).

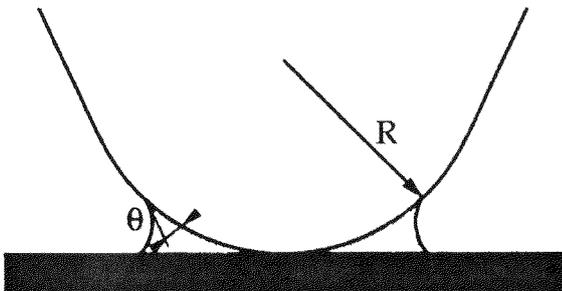


Figure 2 : Ménisque capillaire à l'interface pointe-surface.

A l'air, les liquides condensés sur les surfaces, forment un ménisque à l'interface pointe-surface. En assimilant le contact pointe-surface à un contact sphère-plan, l'écriture de la pression de Laplace dans le liquide donne l'expression de la force adhésive : $F_{Ad} = 4 \pi R \gamma_{LV} \cos \theta$.

Lorsque la pointe quitte la surface, θ est égal à 0. L'expression devient : $F_{Ad} = 4 \pi R \gamma_{LV}$.

B. Les modes d'imagerie

1) Le mode contact

Il existe plusieurs modes d'imagerie topographique. Nous présenterons dans un premier temps le mode dit contact. Dans ce mode d'imagerie, la pointe est en contact répulsif avec la surface. Lorsque la pointe balaye la surface, les forces répulsives vont provoquer la flexion du levier. Pour obtenir une image topographique de la surface⁷, il suffit de mesurer la déflexion du microlevier, c'est à dire la position verticale de la pointe Z, en fonction de la position horizontale X,Y de l'échantillon. La flexion du microlevier est généralement mesurée par une méthode optique^{8,9}, cette méthode consiste à focaliser un faisceau laser sur l'extrémité du microlevier. Il se réfléchit et va frapper un détecteur à deux photodiodes A et B. Au cours du balayage de la surface, généré par une céramique piézo-électrique, la pointe va suivre la topographie de la surface. Les mouvements verticaux de la pointe vont provoquer une flexion du microlevier et donc, une déviation du faisceau laser et un changement d'éclairement des deux photodiodes A et B. On génère ainsi un signal d'erreur à partir des courants issus des photodiodes ($\text{Erreur} = \frac{A-B}{A+B}$).

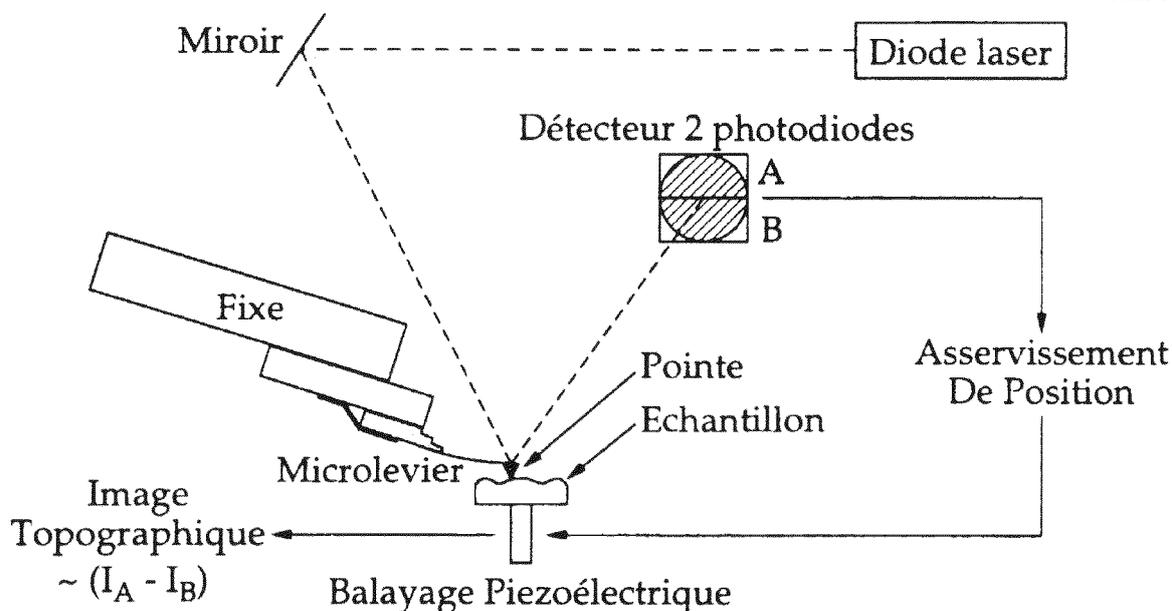


Figure 3 : Principe du Microscope AFM en mode contact à déflexion constante avec un système de détection optique.

Le faisceau laser est réfléchi par le microlevier et vient heurter le photodétecteur à deux cadrans. Les mouvements verticaux de la pointe provoquent une flexion du microlevier et un déséquilibre des courants I_A et I_B issus des photodiodes. La différence relative fournit un signal d'erreur pour l'asservissement de la force.

⁷ L'image ne traduit pas la topographie réelle de la surface mais le champ répulsif entre la pointe et la surface.

⁸ La quasi totalité des AFM commerciaux utilisent ce mode de détection.
G. Meyer et N.M. Amer, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1045.

⁹ S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P.K. Hansma, M. Longmire et J. Gurley, J. Appl. Phys. 65 (1988) 164.

Deux modes d'imagerie sont alors possibles pour imager la surface à partir de ce signal :

- Le mode à hauteur constante : l'image topographique est directement générée à partir du signal d'erreur. En reliant la force mesurée à la déflexion du levier, on obtient directement la topographie de la surface. Ce mode d'imagerie permet d'obtenir des images de hautes qualités mais se limite aux surfaces de faibles rugosités.
- Le mode à déflexion constante ou à force constante¹⁰ : le signal d'erreur est utilisé par la boucle d'asservissement pour maintenir constante la déflexion du levier, et donc la force de rappel du levier, en modulant la dilatation verticale de la céramique piézo-électrique. C'est à partir de la dilatation de la céramique que l'image topographique est réalisée. Ce type d'imagerie est bien adapté à la plupart des surfaces. Dans ce cas, l'erreur de mesure générée par l'asservissement est négligeable devant la topographie de la surface.

2) La spectroscopie de force

La spectroscopie de force consiste à mesurer la position de la pointe en fonction de la dilatation de la céramique¹¹ (Figure 4). A l'origine, la pointe est très loin de la surface, elle n'est soumise à aucune force (partie AB). Lorsqu'on rapproche la surface de la pointe, elle entre dans le champ attractif de van der Waals (BC) pour subir au point C, une forte attraction : la pointe saute au contact (CD). Ensuite on rentre dans le domaine répulsif (DE). Lorsqu'on retire la pointe, la perte de contact se fait lorsque la force de rappel du microlevier est supérieure à la force adhésive (point F). Si on connaît la raideur du levier k_F , il suffit de mesurer la déflexion du microlevier pour obtenir une courbe force déplacement.

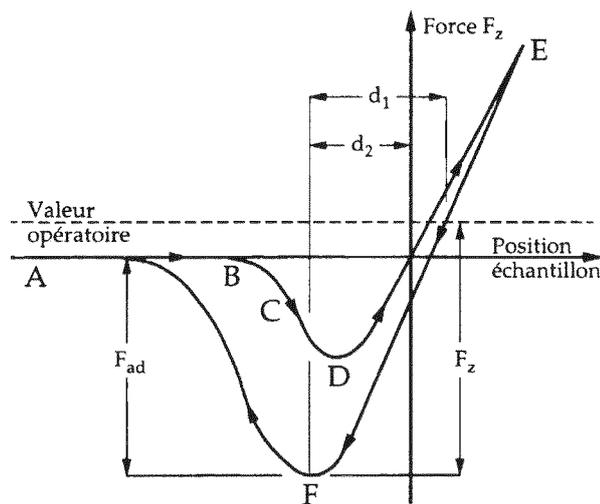


Figure 4 : Spectre de force théorique.

Les forces positives sont des forces répulsives. A l'approche, la pointe subit l'attraction des forces de van der Waals (BC). Au point D, le contact est établi. La perte de contact se fait lorsque la force de rappel du microlevier est supérieure à la force adhésive (F). La déflexion du microlevier donne accès à la force adhésive ($F_{Ad}=k_F d_2$) et à la force appliquée ($F=k_F d_1$).

¹⁰ La force appliquée au niveau du contact est égale à la somme de la force de rappel du levier et de la force adhésive. Le terme déflexion constante est donc plus correct que le terme force constante.

¹¹ N.A. Burham et R.J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (1991) 2548.

3) Microscopie à Force Latérale

Le Microscope à Force Latérale (Lateral Force Microscope LFM ou Friction Force Microscope FFM) a été développé par Mate et al.¹². C'est une évolution du Microscope à Force Atomique qui permet non seulement de mesurer la topographie de la surface mais également la force latérale appliquée sur la pointe au cours du balayage. Ces deux mesures peuvent être obtenues par un ou deux capteurs de mesure indépendants. Dans le cas d'un système de détection optique, le système est composé de quatre photodiodes A B C et D. Ce système permet à la fois de mesurer la flexion et la torsion du levier. Le signal topographique est généré à partir du signal d'erreur ($\text{Erreur} = A + B - C - D$) ou de l'asservissement de la céramique (Figure 5). Le signal LFM est issu de la différence de l'éclairement des photodiodes de droite moins celle de gauche ($\text{LFM} = A + C - B - D$). Elle permettent ainsi d'avoir accès aux forces de frottement.

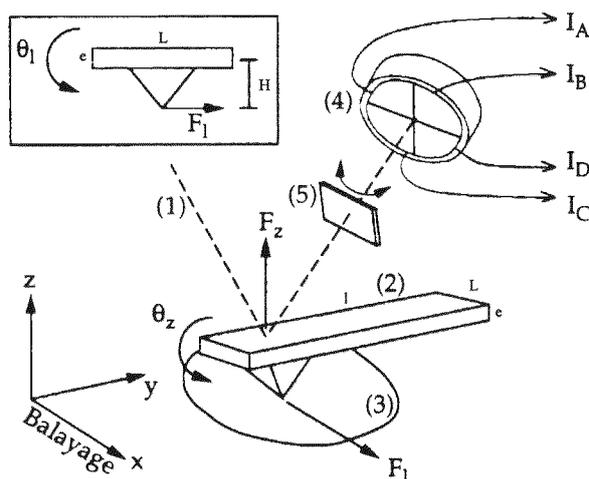


Figure 5 : Microscope à Force Latérale.

Vue 3D du Microscope à Force Latérale à mesure de déflexion optique. Un faisceau laser (1) est focalisé sur le microlevier (2) avec, à son extrémité, une pointe de hauteur H en contact avec l'échantillon (3). Lorsque l'échantillon est déplacé dans la direction X, une force latérale F_L apparaît provoquant la torsion du levier. Le faisceau réfléchi est analysé par un détecteur à quatre cadrans. On mesure simultanément la flexion et la torsion du levier pour avoir accès à la force normale et à la force latérale.

4) Modulation de Force

La technique de modulation de force appelée également modulation de déplacement normal, permet, au dire des précurseurs, d'avoir accès aux propriétés élastiques de la surface¹³. Lorsqu'on applique une force sur la pointe, on va provoquer une indentation de la surface qui est fonction de la raideur du contact et donc des propriétés élasto-plastiques de la surface. Concrètement, on applique une sollicitation harmonique de la surface, de manière à modifier la force appliquée au niveau du contact et on mesure les déplacements de la pointe par l'intermédiaire du signal d'erreur. L'amplitude transmise au microlevier va être diminuée de la variation d'indentation. Dans le cas des matériaux organiques, le déphasage entre le signal de sollicitation et la réponse du microlevier est associé aux propriétés visco-élastiques de la surface¹⁴.

¹² C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson et S. Chiang, Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 1942.

¹³ P. Maivald, H.J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, J.A. Gurley, V.B. Elings et P.K. Hansma, Nanotech. 2 (1991) 103.

¹⁴ M. Radmacher, R.W. Tillmann et H.E. Gaub, Biophys. J. 64 (1993) 735.

5) Autres modes d'imagerie en mode contact

Il existe d'autres modes d'imagerie qui donnent accès aux propriétés conductrices de la surface. La conductivité électrique de la surface, est mesurée par l'intermédiaire du courant électrique qui passe à travers la jonction pointe-surface^{15 16}.

La conductivité thermique nécessite l'emploi d'un microlevier dont la conductivité électrique est fonction de sa température. Le microlevier triangulaire est un thermocouple constitué de fils métalliques sur lequel on dépose une feuille métallique pour réfléchir le faisceau laser¹⁷. Au cours du balayage, le microlevier est maintenu à une température légèrement supérieure à la température de la surface. Il va transmettre une partie de sa chaleur à la surface de manière proportionnelle à la conductivité thermique locale. On détecte ces variations de conductivité thermique, par les variations de la température du microlevier, et donc de la conductivité électrique du microlevier.

6) Le mode non contact

Le mode non contact a été développé pour augmenter la qualité de l'imagerie AFM. En effet, lorsque la pointe est en contact avec la surface, les déformations élasto-plastiques et la force de frottement détériorent la surface et/ou diminuent la qualité de l'imagerie. Cela est particulièrement flagrant dans le cas des polymères et des matériaux biologiques. Le mode non contact consiste à faire vibrer un microlevier, de grande raideur verticale, à une petite amplitude de manière à rester dans le domaine attractif sans saut au contact¹⁸ (Figure 1). Pour ce faire, on fixe, au niveau de l'encastrement d'un microlevier de grande raideur, une petite céramique piézo-électrique. Lorsque la pointe est à une distance d de la surface, la force attractive F_{At} va modifier la raideur apparente du microlevier tel que :

$$K_{Ap} = K_F - \frac{\Delta F_{At}}{\Delta d} \quad [1. 5]$$

Il en résulte que la fréquence de résonance qui est proportionnelle à la racine carré de la raideur apparente f_{Ap} va être décalée vers les basses fréquences. Si on travaille à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier f_v , l'amplitude de vibration va être considérablement affectée par le décalage de la fréquence de résonance f_{Ap} . En asservissant l'amplitude de vibration, on réalise une image à force attractive constante. On réalise ainsi des images topographiques grâce aux forces de van der Waals. Ce mode d'imagerie est surtout réalisé sous vide pour éviter les couches adsorbées d'eau ou d'autres polluants. Il peut être étendu à la mesure des forces magnétiques (à l'aide d'une pointe magnétique) ou de la capacité électrique entre la pointe et la surface (en appliquant un potentiel électrique entre la surface et la pointe).

¹⁵ M.B. Salmeron, MRS Bulletin 18 (1993) 20.

M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomimori, D.F. Ogletree et P. Sautet, Langmuir 9 (1993) 3600.

¹⁶ T. Schimmel, K. Friemelt, M. Lux-Steiner et E. Bucher, Surf. And Interface Ana. 23 (1995) 399.

¹⁷ A. Majumdar, J.P. Carrejo et J. Lai, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2501.

¹⁸ R. Lüthi, E. Meyer, L. Howald, H. Haefke, D. Anselmetti, M. Dreier, M. Rüetschi, T. Bonner, R.M. Overney, J. Frommer et H.J. Güntherdot, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1994) 1673.

7) Les modes contact intermittent et contraste de phase

Le mode contact intermittent plus connu sous le nom de Tapping Mode, a connu un développement considérable ces dernières années¹⁹. Il est particulièrement bien adapté à l'imagerie des polymères et des matériaux biologiques. Le levier AFM est supporté par un piézo-électrique qui lui fournit une sollicitation harmonique par sa base d'encastrement. L'extrémité du levier supportant la pointe rentre en vibration (Figure 6). On choisit généralement de travailler autour de la première fréquence de résonance du levier pour maximiser le rapport signal sur bruit. Ces fréquences se situent autour de 200 à 300 kHz. Les amplitudes de travail choisies sont typiquement de 30 à 100 nm. Le signal utilisé dans l'asservissement du piézo-électrique supportant l'échantillon est le signal d'amplitude de vibration du levier (Figure 3). Il est enregistré via un détecteur RMS qui traite le signal issu de la réflexion du faisceau laser sur le dos du levier via les photo-diodes. Le déphasage entre le signal d'entrée (excitation du piézo-électrique) et le signal de sortie (vibration de l'extrémité du levier) est aussi enregistré. Ainsi typiquement, en Tapping Mode, on enregistre une image topographique acquise à amplitude de travail constante, et simultanément une image dite en contraste de phase qui illustre le déphasage entre le signal d'excitation et le signal de sortie.. En fonction de la distance moyenne pointe-surface, l'amplitude de vibration sera bien sûr différente.

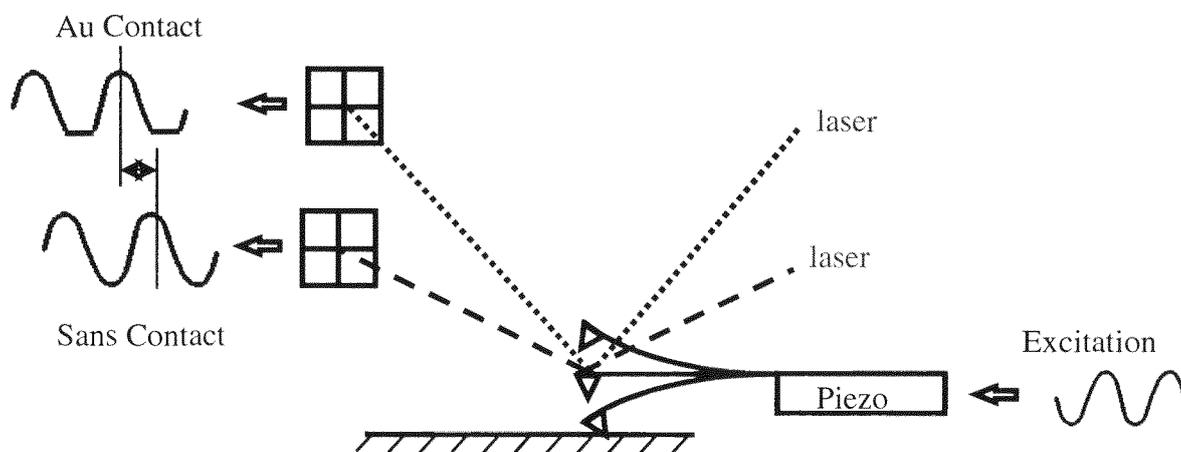


Figure 6 : Schéma de principe du Mode Contact Intermittent ou Tapping Mode.

Le mode contact intermittent est généralement associé au mode contraste de phase. Ce mode d'imagerie consiste à mesurer la différence de phase entre le signal d'excitation et la réponse du levier. Il permet de mettre en évidence des variations des propriétés mécaniques du matériau.

Ces deux modes d'imagerie restent encore mal compris. Plusieurs modélisations ont été proposées^{20 21 22 23}, elles intègrent des paramètres tel que l'adhésion et l'élasticité.

¹⁹ Q. Zhong, D. Inness, K. Kjoller et V.B. Elings, Surf. Sci. 290 (1993) L688

²⁰ J. Tamayo et R. Garcia, Langmuir 12 (1996) 4430.

²¹ J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R.G. Winkler, P. Reineker et O. Marti, Langmuir 13 (1997) 4699.

Néanmoins ces modèles restent encore insuffisants pour comprendre l'origine du contraste notamment sur les images en phase²⁴.

C. Les différents éléments du microscope

1) La céramique piézo-électrique

Le système de positionnement utilise une céramique piézo-électrique. Elle permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace avec des résolutions inférieures au nanomètre et possède l'avantage de se dilater quasiment proportionnellement à la différence de potentiel qui leur est appliquée. Sa tension est contrôlée verticalement pour l'asservissement et horizontalement pour le balayage.

Binnig et Smith²⁵ ont développé des tubes piézo-électriques mobiles dans les trois directions de l'espace composés de cinq électrodes piézo-électriques. Leur principe consiste à appliquer sélectivement des différences de potentiel aux cinq électrodes constituant le tube piézo. Ils permettent des débattements horizontaux de plusieurs dizaines de micromètres et des dilatations verticales d'une dizaine de micromètres. Les fréquences de résonance du tube piézo sont suffisamment élevées (de l'ordre de la dizaine de kHz) pour ne pas perturber la mesure.

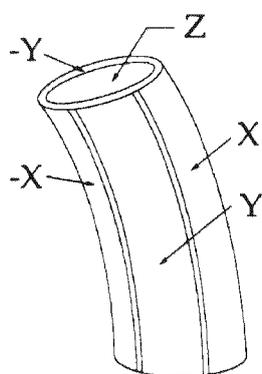


Figure 7 : Tube piézo.

Le tube est composé de quatre céramiques piézo-électriques distinctes (X,Y). Si une tension est appliquée à l'un de ces quatre éléments, la céramique va se courber et provoquer un déplacement horizontal de la surface. Une cinquième céramique (Z) est fixée au dessus du tube. Elle assure les déplacements verticaux de la surface.

Ce type de céramique présente quatre défauts majeurs :

- Pour des grandes sollicitations, la réponse de la céramique est rarement linéaire. De ce fait la résolution absolue est mauvaise comparée à la résolution relative.
- La réponse de la céramique est marqué par une forte hystérésis.
- La dilatation dans une direction s'accompagne toujours de déplacements dans les deux autres directions.
- La réponse de la céramique varie en fonction de la fréquence de sollicitation.

²² S.N. Magonov, V. Elings et M.H. Whango, Surf. Sci. (1997) sous presse.

²³ N.A. Burham, O.P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P.J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A.J. Kulik, H.M. Pollock et G.A.D. Briggs, Nanotechnology, (1997) sous presse.

²⁴ Récemment, l'influence de la courbure de la surface sur le contraste en phase a été mis en évidence. L. Odoni et J.L. Loubet, résultats non publiés.

²⁵ G. Binnig et D.P.E. Smith, Rev. Sci. Instrum., 57 (1986) 1688.

- Leurs réponses varient dans le temps et sont sensibles à la chaleur et à l'humidité.

Ces problèmes peuvent être limités en calibrant la réponse de la céramique. On corrige la non-linéarité de la céramique en appliquant une tension non-linéaire à la céramique. Malheureusement, ce type de correction n'est valide que dans un domaine de déplacements et de fréquences donnés. Une autre solution consiste à fixer des capteurs de déplacement sur la céramique. On peut ainsi asservir la position X Y de la céramique mais cela baisse la résolution relative de l'appareil.

2) Le microlevier à pointe intégrée

Pour atteindre des hautes résolutions, la pointe doit être suffisamment dure pour ne pas se déformer plastiquement et avoir à l'extrémité une courbure la plus faible possible. En mode contact, le levier doit avoir une faible raideur verticale, pour avoir un bon contrôle de la force normale, et de grandes raideurs horizontales pour limiter l'influence des forces latérales. La fréquence de résonance du levier doit être suffisamment haute pour être peu sensible au balayage piézo-électrique et aux vibrations extérieures²⁶. Pour les modes oscillants, le levier doit avoir une grande raideur normale pour éviter les sauts au contact, dans le cas du mode non-contact, et pouvoir traverser la barrière de potentiel dans le cas du mode intermittent.

Un levier de raideur verticale de 1 N.m^{-1} permet d'appliquer une variation de force d'un nanonewton grâce à une déflexion d'un nanomètre. Dans le cas d'un levier rectangulaire la raideur verticale k_F est égale à :

$$K_F = \frac{E L e^3}{4 I^3} \quad [1.6]$$

où E est le module d'élasticité, L la largeur du levier, e son épaisseur et I sa longueur. La fréquence de résonance est égale à :

$$f_L = 0,162 \frac{e}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad [1.7]$$

où ρ est la masse volumique du microlevier. La miniaturisation du levier permet de baisser la raideur et d'augmenter la fréquence de résonance du levier. Au début de la Microscopie à Force Atomique, on utilisait des leviers métalliques^{27 28} ou des fibres de quelques microns^{29 30} sur lesquels on collait une pointe. Les techniques de micro usinage du silicium³¹ ont permis de réaliser des microleviers en série de bonne reproductibilité^{32 33 34}. Il

²⁶ Par exemple, les sons audibles sont généralement dans la gamme de fréquence 15 à 20 000 Hz, il est donc préférable d'utiliser un levier dont la fréquence est supérieure à 20 kHz.

²⁷ O. Marti, B. Drake, S. Gould et P.K. Hansma, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 2089.

²⁸ N.A. Burnham et R.J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2906.

²⁹ H. Schmidt, J. Heil, J. Wesner et W. Grill, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 388.

³⁰ N.A. Burnham et R.J. Colton. *Chapter 7: Force Microscopy* dans *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, D.A. Bonnell, VCH, New York, Etats-Unis (1993) 191.

³¹ K.E. Petersen, Proc. of the IEEE 70 (1982) 420.

³² G. Binnig, C. Gerner, E. Stoll, T.R. Albrecht et C.F. Quate, Europhys. Lett. 3 (1987) 1281.

existe plusieurs méthodes de fabrication de microleviers. Dans le cas des microleviers à pointe pyramidale en nitrure de silicium la procédure de fabrication est la suivante³³ (Figure 8) :

- La première étape consiste à réaliser un moule de la pointe. Sur un wafer de silicium, on réalise une couche protectrice de silice thermique. A l'intérieur de cette couche d'oxyde, on réalise des trous de forme carré suivant les plans cristallographiques de la surface. L'attaque par une solution de potasse va se propager dans les plans caractéristiques (100) et former un trou de forme pyramidale quasiment parfaite (étape 1).
- La seconde étape permet de fabriquer le microlevier et la pointe. On dépose un masque de la forme du microlevier en faisant coïncider l'extrémité du masque avec le moule de la pointe. Un dépôt de nitrure de silicium prenant la forme du masque est réalisé sur la surface (étape 2).
- On fixe ensuite sur le microlevier un support en verre, appelé chip, pour pouvoir le manipuler facilement (étape 3). A ce stade de la fabrication, on peut déposer une fine couche de métal (généralement de l'or) pour augmenter sa réflectivité (étape 4).
- Enfin, on détruit le moule devenu inutile avec une solution de potasse (étape 5).

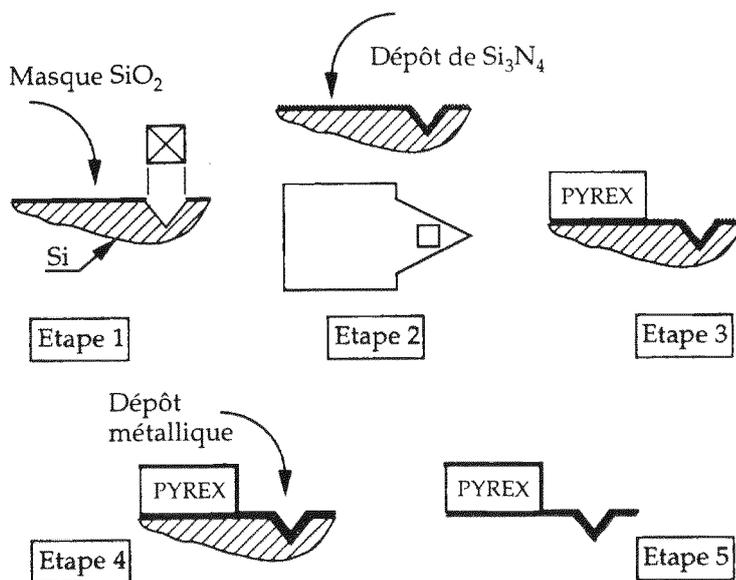


Figure 8 : Fabrication des microleviers AFM en nitrure de silicium.

Etape 1 : Un trou de forme pyramidale est réalisé par attaque anisotropique de la surface d'un wafer de silicium par une solution de potasse.

Etape 2 : Un film de nitrure de silicium est déposé sur la surface.

Etape 3 : On fixe un chip de pyrex sur le microlevier pour pouvoir le manipuler.

Etape 4 : On réalise un dépôt métallique sur le microlevier dans le but d'augmenter la réflexion du faisceau laser.

Etape 5 : Enfin, on procède à l'élimination du silicium par attaque d'une solution de potasse.

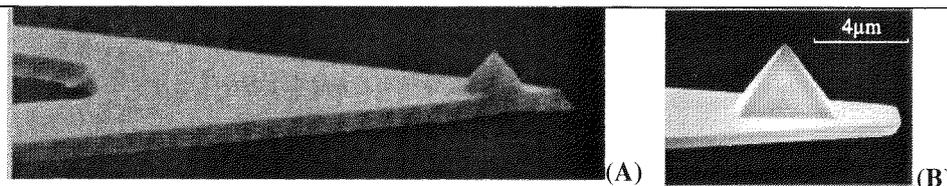
Cette opération est réalisée sur un wafer de 10 cm de diamètre et permet de réaliser simultanément plusieurs centaines de chips (300) qui ont chacun entre 2 et 6 microleviers avec des caractéristiques mécaniques connues (Figure 9). Ces microleviers diffèrent néanmoins par les tolérances de fabrication. Labardi et al.³⁵ montrent, que pour des leviers fabriqués dans les mêmes conditions, les raideurs verticales et en torsion peuvent varier du simple au double. Seule la mesure des raideurs propres du microlevier garantit d'excellentes

³³ T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver et C.F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 3386.

³⁴ O. Wolter, T. Bayer et J. Greschner, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 1353.

³⁵ M. Labardi, M. Alleggrini, M. Salerno, C. Frediani et C. Ascoli, Appl. Phys. A 59 (1994) 3.

valeurs. Nous reviendrons en détail sur la mesure des propriétés du microlevier dans le Chapitre 2.



50 μm pleine échelle

Figure 9 : Le microlevier AFM à pointe intégrée.

(A) Microlevier en nitrure de silicium³³.

(B) Pointe pyramidale en nitrure de silicium

3) Les modes de mesure de la déflexion du microlevier

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de la déflexion du microlevier (Figure 10). Un certain nombre d'entre elles sont tombées en désuétude. Actuellement la méthode optique présentée au paragraphe II.B.1. est la méthode employée dans la quasi totalité des Microscopes à Force Atomique commerciaux. Elle possède l'intérêt d'être simple d'emploi et de pouvoir travailler en milieu liquide. Si sa résolution est excellente, cette technique possède deux défauts. La focalisation du faisceau laser sur le microlevier conduit à une dérive thermique. Le second défaut est qu'on ne mesure pas directement les déplacements verticaux de la pointe mais la flexion du microlevier. Le signal est donc sensible aux forces exercées verticalement et horizontalement dans l'axe du levier³⁶.

La première méthode utilisée pour mesurer la déflexion du levier consiste à mesurer le courant tunnel entre l'extrémité du levier et une pointe tunnel fixe¹. Bien que la résolution atomique ait été obtenue³⁷, ce type de détection présente plusieurs inconvénients. Ils sont liés à la contamination de la jonction tunnel : la surface du microlevier doit être recouverte d'une couche d'or 'fraîche' de manière à assurer une bonne stabilité du courant tunnel (Figure 10).

La méthode capacitive mesure le changement de capacité électrique, entre le microlevier et un capteur fixe, induite par la flexion du levier³⁸. La méthode consiste à appliquer une tension sinusoïdale à la capacité capteur/microlevier et à mesurer le courant résultant (Figure 10). Elle permet de mesurer les déplacements du levier dans les deux directions de l'espace et donner ainsi accès aux forces de frottement³⁹. Cette méthode donne de moins bon résultats que la méthode tunnel. La bonne sensibilité et l'aspect pratique de la méthode optique ont limité le développement de cette technique.

La méthode interférométrique a été développée avec des systèmes homodynes⁴⁰ et hétérodes^{41 42}. La principale avancée de cette technique est liée à l'utilisation d'une fibre

³⁶ J.A. Ruan et B. Bhushan, Trans. of the ASME, 116 (1994) 378.

³⁷ T.R. Albrecht et C.F. Quate, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2599.

³⁸ G. Naubauer, S.R. Cohen, G.M. McClelland, D. Horne, C. Mathew, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 2296.

³⁹ T. Göddenhenrich H. Lemke, U. Hartmann et C. Heiden, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 383.

⁴⁰ R. Erlandsson, G.M. McClelland, C.M. Mate et S. Chiang, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 266.

⁴¹ Y. Martin et H.K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1455.

Y. Martin, C.C. Williams et H.K. Wickramasinghe, Scanning Microsc. 2 (1988) 3.

⁴² Un phénomène d'interférence est homodyne si les deux ondes interagissant ont la même fréquence et hétérodyne si les fréquences sont différentes mais voisines.

optique⁴³ (Figure 10). La mesure de la déflexion est la mesure de l'interférence entre la cavité formée par le dos du levier et l'extrémité de la fibre. Une autre méthode est basée sur l'utilisation de deux faisceaux lasers⁴⁴. Le premier est focalisé au niveau de l'encastrement et le second à l'extrémité du microlevier. La déflexion est mesurée en terme de phase relative entre les deux faisceaux lasers. L'intérêt de cette technique est de pouvoir mesurer de manière très précise les déplacements verticaux du microlevier. Elle permet également de détecter les mouvements de la pointe à très hautes fréquences.

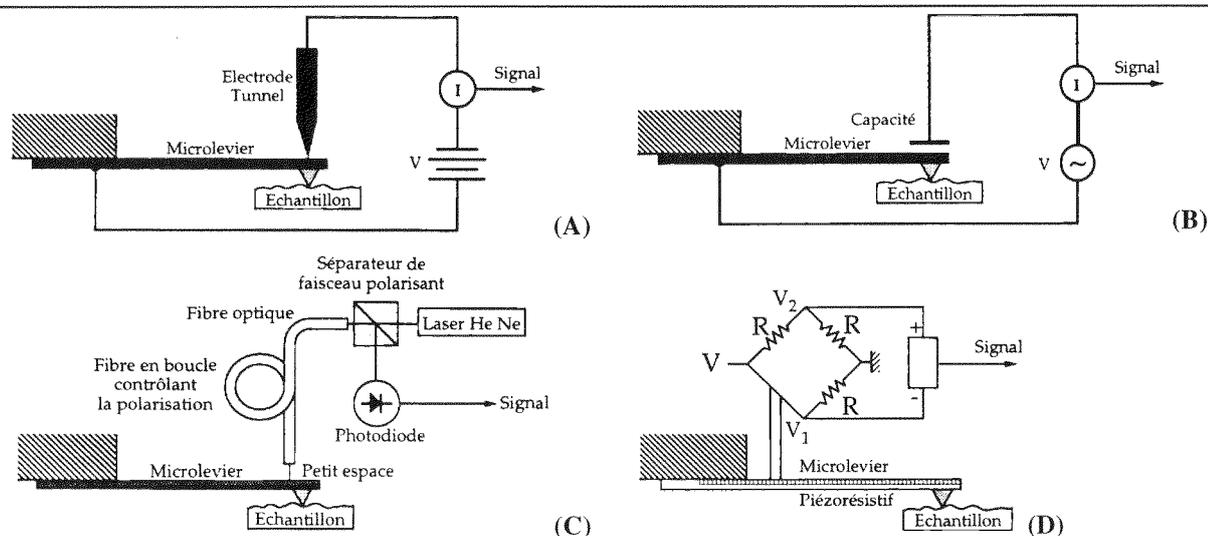


Figure 10 : Les différents modes de mesure de la déflexion du levier.

(A) Par effet tunnel. On mesure directement le courant tunnel entre une pointe fixe et l'extrémité du microlevier.

(B) Par effet capacitif. On applique une tension sinusoïdale et on mesure le courant de la capacité microlevier-capteur.

(C) Par interférométrie homodyne. Un faisceau laser se réfléchit au bout de la fibre et sur le dos du microlevier. L'interférence de ces deux signaux permet de mesurer la déflexion du microlevier.

(D) Par effet piézorésistif. La flexion du levier va modifier la résistance électrique à l'intérieur du microlevier. Un pont de résistance permet de mesurer cette variation de résistance.

La mesure de la flexion du levier peut également se faire par effet piézo-électrique. Le silicium étant piézorésistif, lorsqu'un microlevier avec un canal conducteur implanté est soumis à des contraintes, sa résistance électrique change (Figure 10). Ce changement de résistance est détecté par un pont de résistance (pont de Wheatstone)⁴⁵. Cette technique permet d'obtenir la résolution atomique⁴⁶. On peut également utiliser des microleviers piézo-électriques et mesurer directement la tension induite par la flexion du microlevier^{47 48}.

⁴³ D. Rugar, H.J. Mamin, R. Erlandsson, J.E. Stern et B.D. Terris, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 2337.
D. Rugar, H.J. Mamin et P. Guethner, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2588.

⁴⁴ C. Schönenberger et S.F. Alavradio, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989) 3131.

⁴⁵ M. Tortonese, H. Yamada, R.C. Barrett et C.F. Quate, *Proc. Of Transducers 1991*, IEEE, New-York, Etats unis (1991) 448.

⁴⁶ M. Tortonese, R.C. Barrett et C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 834.

⁴⁷ M. Anders et C. Heiden, *J. Microsc.* 152 (1988) 643.

⁴⁸ T. Itoh et T. Suga, *Proc. 7^{ème} Int. Conf. Sol. Stat. Sens. Act.* (1993) 610.

L'intérêt de ces deux systèmes de détection est de réduire considérablement la taille du système de détection et de supprimer les problèmes d'alignement dans la méthode de détection optique. Il est particulièrement bien adapté pour les études sous ultravide ou à basse température.

Annexe 4

*Caractérisation des Interactions
Hydrophobes / Hydrophiles en milieu
aqueux par des pointes fonctionnalisées en
Microscopie à Force Atomique*

HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC INTERACTIONS IN WATER DIRECTLY PROBED BY ATOMIC FORCE MICROSCOPE WITH FUNCTIONALIZED TIPS.

Hydrophilic(Hi) / Hydrophobic (Ho) interactions play a central role in numerous fundamental surface processes : wettability of solid surfaces, adhesion, lubrication, micelle formation, surfactant chemistry, protein conformation, biological membrane structure, etc . The understanding of those interactions is thus fundamental since water is one of the most important medium on earth.

Intermolecular interactions in water represent very unusual and special cases which behaviour is believed to be due to the acting of hydrogen bonding between the water molecules and the associated hydrophobic and hydrophilic surfaces (1). To date, no satisfactory theory of the hydrophilic/hydrophobic interactions is available and very few direct measurements of these forces have been published as well. However The interpretation in term of "Entropy effect" related to configurational rearrangements of water molecules network provide a most general framework for describing the hydrophilic/hydrophobic interactions. This means that at the vicinity of a solid surface (in the range of 1 to 10 nm) or when closely confined between two surfaces, water molecules are reordering, disrupting the bulk liquid hydrogen-bond tetrahedral network and adopting new ordered structures around the surfaces. This theory implies that the forces induced in that way are repulsive between hydrophilic surfaces meaning that the two surfaces are likely to repulse each other due to an ordered water layer covering both of them. In the other way, the forces between hydrophobic surfaces are attractive since water is repelled so that the two surfaces may stick together in the range of their surface energies..

Israelachvili et al (5) have investigated directly the hydrophobic forces between macroscopic surfaces in water using surface force apparatus (SFA). However this technique is lacking of

lateral resolution and thus does not enable an accurate mapping of microscopic zones. The intermolecular forces between atomic tips and molecular groups on solid surface in the single asperity model as measured by Atomic Force Microscope (AFM) provide a unique mean for mapping not only the topography but also the frictional, chemical and physical properties of surfaces at molecular scale. Indeed, AFM is currently used for measuring forces of many kinds in different media (6,7), for instance frictional (8), solvation and hydration forces (9-12). Welland et al. have been able to detect solvation oscillatory forces near graphite surfaces by AFM in different solvents and water (12). By functionalizing AFM tips with determined chemical groups, specific molecular interactions can also be directly measured and spatially mapped providing in that way an actual chemical force microscope. Molecular recognition forces based on the interactions between the ligand-receptor pair (streptavidin-biotin) (13, 14) and complementary DNA strands (15) have also been measured. Directional hydrogen-bonding have been measured between tips coated by DNA nucleotide base pairs (16).

Hydrophobic attractive forces between silanated silica surfaces and glass spheres glued to an AFM tip have also been monitored in water (13). More recently, Frisbie et al reported AFM measurements **in the air** by using functionalized tips with either CH₃ (hydrophobic) or COOH (hydrophilic) functions directly evidencing that the adhesive forces and in correlation the friction forces as well between Hi/Ho, Ho/Ho and Hi/Hi surfaces are ranked in the following order : Ho/Ho > Hi/Hi > Hi/Ho ≈ Ho/Hi for friction and Ho/Ho > Hi/Hi > Hi/Ho ≈ Ho/Hi (4). According to this behaviour they were able to map hydrophilic and hydrophobic domains of a lithographic pattern in friction images by using well defined functionalized tips. That is to say that the image contrast monitored by the friction forces for instance is higher for hydrophilic than for hydrophobic domains when scanned by a

hydrophilic tip and conversely higher for hydrophobic domains than for hydrophilic domains using the hydrophobic tip.

These results prompted us to report AFM experiments addressing the measurement and mapping at molecular scale of hydrophilic and hydrophobic interactions **in water** by using chemically functionalised tips. It seems an unique way to discover how Hydrophobic and Hydrophilic interactions may take place in water environment.

The functionalisation process we used was different from the one of Frisbie et al (4). It consists in functionalising Si_3N_4 tips by means of oxygen plasma activation and then in realising a silanation process using dimethyl dicholoro silane $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. The chemical coverage of the tip is controlled by surface analysis with Xray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Moreover the hydrophilicity of either neutral tips (unmodified but cleaned), oxygen plasma treated tips and plasma treated and silanated tips was controlled by Contact Angle Measurements. As a second hydrophilicity checking, the measurements of the forces between these tips and hydrophilic mica surfaces and hydrophobic Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) surfaces were used as controls.

Knowing thus the physical and chemical properties of our surfaces, both friction and adhesive mapping were performed on hydrophilic and hydrophobic domains of Langmuir Blodgett phospholipid bilayer deposited on mica in water. This kind of surface was chosen due to their unique ability to remain stable in form of incomplete bilayer in water. This means that there are an homogeneous hydrophobic layer covering the mica surface and some incomplete hydrophilic second layer upon it.

In contrast with the results in the air of Frisbie et al. (4), we found that the corresponding adhesive and friction forces in water are ranked in the following order : $\text{Ho/Hi} \approx \text{Hi/Ho} > \text{Hi/Hi} > \text{Ho/Ho}$ for friction and $\text{Ho/Ho} > \text{Ho/Hi} \approx \text{Hi/Ho} > \text{Hi/Hi}$ for adhesion. Adhesive measurements are in good correlation with theory of hydration forces : Hydrophilic surfaces

strongly repel each other in water in contrast with the commonly observed attraction in air mainly due to meniscus formation. Water molecules are strongly binding to hydrophilic surface groups and repulsive hydration forces arise when two hydrophilic surfaces approach each other due to the energy needed for disrupting the water H-bonding network and to deshydrate the surfaces. Conversely we experienced a strong attraction between hydrophobic surfaces in water. Indeed when water molecules come into contact with a hydrophobic surface, as they cannot bind to the hydrophobic surface groups, they have to reorient themselves, disrupting the bulk water H-bonding network and inducing a more ordered structure. In this process the entropy is decreasing. So when two hydrophobic surfaces are approaching each other in water this solvation structure is rearranging back to the water bulk structure in an entropically favoured process. The total free energy is reducing and the interaction is attractive.

The frictional behaviour was found very reproducible but is exactly reverse in water than the one in the air observed by Frisbie et al. It is interesting to note that even if the Ho/Hi interactions are the less adhesive they exhibit the highest friction. **We can see here that friction force is not directly related to adhesive force.** Indeed adhesive force between two surfaces is the direct consequence of surface force interactions whereas friction force is an energy dissipative phenomenon. This means that if the contact occurs in a reversible way, a low friction will be observed. In the other it means that if the contact results from the formation and breaking of many bonds it will be necessary dissipative. [9], [11]

Experimental

We used microfabricated Si₃N₄ cantilevers with square pyramidal tips commercialised by Nanoprobe, Digital Instruments, Santa Barbara, Ca. USA. The functionalization process was achieved altogether on the cantilever holder and the four different cantilevers ending it. They

were first cleaned, then treated by a dry air, nitrogen / oxygen (80 / 20), microwave plasma in discharge state and finally covalently grafted with dimethyl dicholoro silane $(\text{CH}_3)_2 \text{Si Cl}_2$ (20). At each stage of the process corresponding respectively to unmodified (but cleaned), plasma treated and dimethyl silanated tips, the surface composition was controlled by XPS on the cantilever holder. Hydrophilicity or hydrophobicity were controlled by contact angle measurement. The Si/N/C/O stoichiometry was measured for respectively unmodified, plasma treated and silanated and is presented in table below.

| | Si | N | C | O |
|----------------|------|------|------|------|
| Unmodified | 0.48 | 0.38 | 0.06 | 0.05 |
| Plasma treated | 0.40 | 0.35 | 0.06 | 0.19 |
| Silanated | 0.32 | 0.11 | 0.32 | 0.25 |

These XPS data evidence that the cleaning procedure is efficient. Indeed the C and O contamination (and oxidation) amounts are very low and the Si 2p peak is located at binding energy of 101.8 eV in good agreement with Si_3N_4 (24,25). The plasma treatment incorporate a large amount of oxygen ($\text{O/Si} = 0.5$) with a shift of Si 2p towards 102.3 eV corresponding to silicon oxinitride with a stoichiometry $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (26,27). Moreover an exchange ratio of oxygen by silicon of 1 to 5 may be calculated (26,27). The tip surface is believed to be grafted with hydrophilic Si O₂ and SiOH functions. The large amount of C detected after the silanation process is mainly due to C 1s component (80%) at a binding energy of 285.0 eV corresponding to alliphatic carbon. In the meantime the N intensity is decreasing by a factor 3 by contrast the Si intensity is very slightly attenuated (25%), this is interpreted as due to the attenuation of N signal of silicon nitride by a coverage of a monolayer of $(\text{CH}_3)_2 \text{Si}$ with a thickness about 0.4 nm. The tip surface chemical structure are summarized in fig. . Contact

angle measurement on unmodified, plasma treated and silanated tip surfaces gave values of 60° , 20° and 120° clearly evidencing that they are respectively neutral, hydrophilic and hydrophobic.

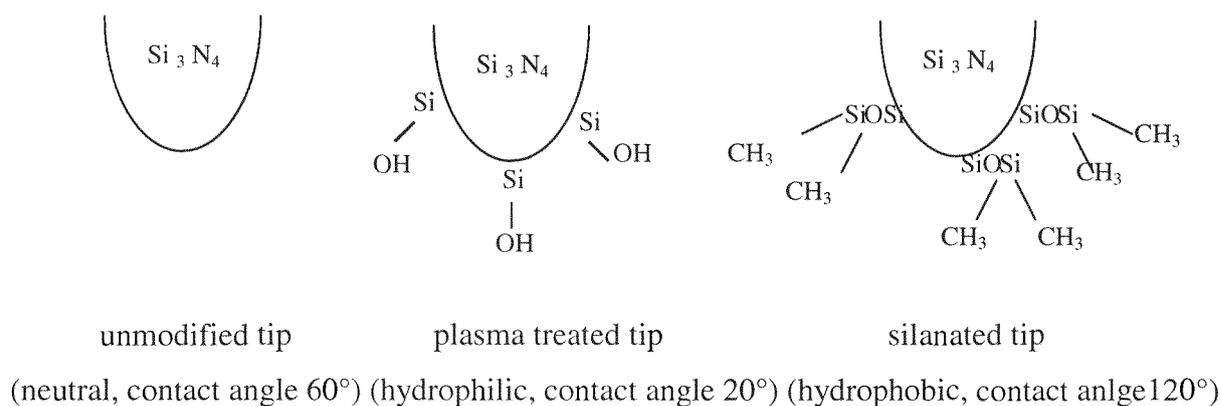


Fig.1 : Schemes of the functionalization of the tips with neutral, hydrophilic and hydrophobic surfaces.

Freshly cleaved mica surfaces and HOPG were then used as models of respectively hydrophilic and hydrophobic surfaces in order to probe the different interactions discussed above in water with those functionalized tips. AFM experiments were conducted with a Nanoscope III Extended Multimode model from Digital Instrument, Santa Barbara, Ca, USA. We used so called “Force curve” to discuss of the different interaction in water. Force curve is obtained by plotting the variation of cantilever deflection while the sample is move toward and backward from the non contact region up to the maximal deflection chosen in the experiment. Force is converted from deflection by multiplying deflection by the spring constant of the lever (typically 0.12 N/m). This value is only indicative and accurate to 20%. These curves present the well known hysteresis behaviour with two instabilities, a jump to contact at the advancing and a pull off at the receding (21, Fig 2).

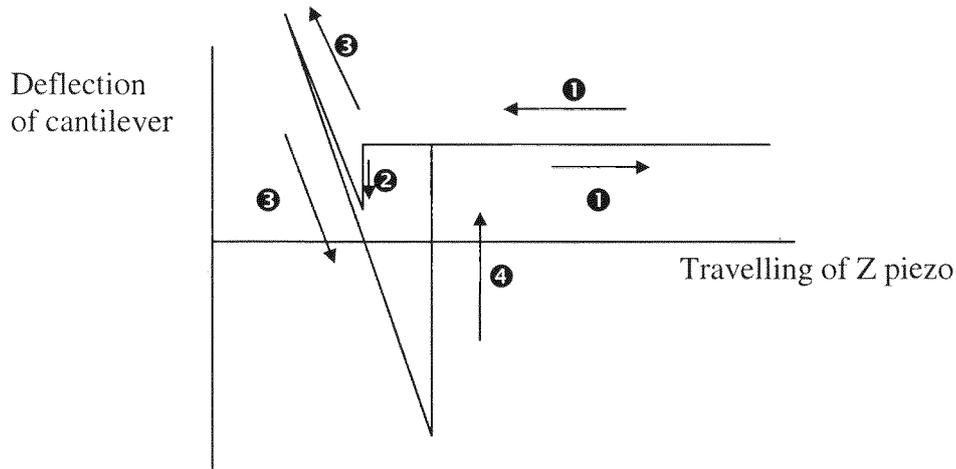


Figure 5: Schematic of Force curve experiment. : The force curve consist in a plot of the deflection of the cantilever vs. the travelling distance of the Z piezo of the AFM. It is composed of several zone :

① A non-contact zone were tip and sample are not in contact which means that the deflection of the cantilever is constant.

② A jump to contact zone where the tip is attracted by the sample due to short range interaction forces (Van der Waals). This jump to contact corresponds to the moment when Lenard-Jones force gradient corresponding to the tip-sample interaction becomes superior to the spring constant of the cantilever.

③ A loading and unloading zone up to the value of the deflection fixed by user by adjusting the setpoint and the travelling range of the Z piezo.

④ And finally the pull-off force zone were the interaction of the two surfaces is not sufficient anymore to keep the contact between the two bodies. At this particular point, the spring constant of the cantilever becomes superior to the Lenard-Jones force gradient.

The curves obtained with the unmodified tip for mica and HOPG are presented in fig.3a and 3b -respectively. The general trend displayed by these curves is that at the advancing the interaction with mica is repulsive and with HOPG very slightly attractive with a shallow jump to contact. The pull off force is much higher with HOPG than with mica and is indicative of a higher adhesion force with HOPG. By considering that in water hydrophilic/hydrophilic interaction in water is lower than hydrophilic / hydrophobic interaction, these results suggest that the unmodified tip is rather slightly hydrophilic. This hydrophilic behaviour is surly due to the ionization in water of Si_3N_4 (28).

Fig.4a and 4b display force curves between respectively mica and HOPG surfaces and plasma treated tip.-The interactions of these hydrophilic tips were demonstrated to be repulsive with low pull off force regarding mica and attractive with large pull off force regarding HOPG. Finally the force curves 5a and 5b obtained for silanated tip with mica and HOPG show very strong hydrophobic interaction which means a very large pull off force against HOPG..

The general conclusion drawn from this set of force curves can be summarized in table I comparing the pull off forces measured for the different surface-tip pairs. These forces are tracking the strength of the interaction between the different fonctionnalized tips and mica and HOPG. A low pull-off force will correspond to a weak interaction and a large one to a significant attraction between the tip and the sample. The conclusion is that the interaction in water between hydrophobic surfaces (silanated tip - HOPG pair) is the strongest. The interaction between respectively a hydrophobic and a hydrophilic surface is lower. The values measured between HOPG and hydrophillic tips are found to be larger than between mica and silanated tip. This may suggest that HOPG is more hydrophobic than silanated surfaces. Finally the interaction between hydrophillic surfaces in water is found to be nearly zero. These findings fit well to the general scheme of hydrophilic and hydrophobic interactions in water and suggest that these fonctionnalized tips can be used as chemical probes for hydrophilic and hydrophobic surfaces in water .

| | Unmodified tip | Plasma treated | Silanated |
|------|----------------|----------------|---------------|
| Mica | 1 ± 1 nN | < 0.1 nN | 3 ± 1 nN |
| HOPG | 20 ± 2 nN | 16 ± 3 nN | 61 ± 4 nN |

Table 1: Pull off force measurements (mean value of 30 different experiments)

between pairs combining fonctionnalized tips with mica and HOPG.

Langmuir Blodgett films of L- α -DiPalmitoyl Phosphatidyl Ethanolamine (DPPE) bilayer (22) in water imaged by tapping mode AFM present domains with different heights as shown in figure 5. (23) . The morphological model represented in the insert of figure 5 suggests that these films are formed by domains of monolayers of bilayers. Monolayer surfaces are accordingly hydrophobic and bilayer surfaces hydrophilic.



Figure 6 : AFM image in tapping mode of DPPE bilayer LB films in water showing hydrophobic monolayer domains and hydrophilic bilayer domains

To verify the validity of this model we were probing the hydrophilic and hydrophobic characters of these topographic domains with functionalized tips. Further we were mapping the pull off forces on these films (24) correlating the topographical structure with the hydrophilic/hydrophobic domains.

| | Untreated | Plasma treated | Silanated |
|---------------|----------------|------------------|---------------|
| upper domains | < 0.5 nN | < 0.5 nN | 14 \pm 3 nN |
| lower domains | 3.2 \pm 1 nN | 1.6 \pm 0.6 nN | 82 \pm 8 nN |

Table 2: Pull off force measurements in water on the upper and lower domains of DPPE bilayer LB films by using differently functionalized tips.

Figures 7 - 9 (a,b,c) present the adhesive mapping on the DPPE bilayer, (a) is the morphological mapping, (b) presents the force curve on the upper layer (i.e. the expectedly hydrophilic domain) and (c) presents the force curve on the lower layer (i.e. the hydrophobic domain) using respectfully unmodified tip (Fig 7), plasma treated tip (Fig 8) and silanated tip (Fig 9).

Table 2 sums up the pull-off force values measured on respectively the upper and lower domains in water with differently fonctionnalizes tips. The results obtained clearly evidenced within the above scheme of the strength of hydrophilic and hydrophobic interactions that the upper domains are hydrophilic and lower domains hydrophobic. So hydrophobic silanated tips demonstrated the strongest interaction with the hydrophobic lower domains (82 ± 8 nN) with an intermediate force for hydrophilic upper domains (14 ± 3 nN). Correspondly the hydrophilic tips present very low pull off forces with the upper domains (<0.5 nN) and intermediate ones with the hydrophobic domains.

Since adhesive pull off force is demonstrated to be largely different closely depending upon the nature of the respective tip surface pair, this can be used to spatially resolve hydrophilic and hydrophobic domains by using different fonctionnalized tips in AFM friction image. Frisbie et al (4) have indeed exploited this concept to successfully image hydrophilic and hydrophobic domains in the air.

Topographical and frictional images were recorded simultaneously on DPPE bilayer LB films in water . The friction image is the difference between the trace and retrace friction images. In fact in each scan direction the friction signal is due to conjugated effect of surface slope and friction force. During trace and then retrace the surface slope of the scanned line

remains the same whereas the friction force exhibited during scanning is reversed. By subtracting the Trace and Retrace friction images, the contribution of surface slope to friction image is thus cancelled and the image obtained is thus equal to two times the real friction signal (24).

Fig 10-12 present the topographical image in contact mode and the correspondent friction image for the DPPE films probed respectively with unmodified, plasma treated and silanated tips. When scanned with any tip, the topographical image remains similar showing an incomplete DPPE bilayer in water. The height difference is quite constant and equal = 2.5 ± 0.2 nm and corresponds to the theoretical 2.6 nm height of a DPPE monolayer. This is consistent with results presented elsewhere (29).

However one may notice a loss of resolution using the hydrophobic silanated tip which may be due to the very strong interaction of the tip with the hydrophobic domains of LB films inducing possible deformation of the shape of these domains. It is also interesting to note that the more hydrophilic the tip is the more parcelled the upper domains seem to be. This may let us to wonder about occurrence of modifying effect due to tip chemistry upon the surface in continuous contact mode.

For friction measurement, it is clearly shown that the chemical functionality of the different tips exhibits different behaviour on DPPE bilayer. Using plasma treated or unmodified tips we remind to be hydrophilic, the hydrophobic region is more frictional than the hydrophilic one as expected from their higher pull-off energy. On the opposite hand using the silanated tip, the hydrophilic region is more frictional than the hydrophobic.

As exposed before, friction is related to energy dissipation during the contact whereas adhesion is directly linked to surface force interaction. Both may be interconnected but

friction is mostly related to the evolution of contact during the scan. In our case it seems that the Hi/Ho pairs are the most dissipative followed by the Hi/Hi pair. This can be understood as contact between these pairs is experienced through H-bonded water molecule. While scanning water molecules bond and unbind with other water molecule. This is a purely dissipative effect. We can understand as well that the Hi/Ho pairs are the most dissipative since water is faced with both water "loving" (Hi) and water "repellent" (Ho) surfaces. The system is thus simultaneously trying to get rid of H-bonded water molecules on the Ho surface and in the opposite way to adopt a new water H-bonded network including the Hi surface. This is energetically highly unfavourable and highly dissipative since an energetically stable position should be found on each step of the sliding process. Hi/Hi contact is less dissipative since the only change during sliding is the formation and breaking of H-bond which is not very energetic (10-40 kJ/mol). The Ho/Ho frictional interaction is experienced to be the less dissipative. This can be easily believed since the Ho/Ho contact is entropically favourable and thus energetically more stable. The evolution of this Ho/Ho structure during the sliding will not result in any dramatical change in the water bulk network. This type of contact is thus the most ordered and then the less dissipative

In conclusion, chemical functionalization using plasma activation and then post graft by immersion into a reactive reagent enables a very simple way to render chemically sensitive the standard AFM tips.

The functionalized tips have been successfully used to probe topography, friction and pull-off force on phospholipid LB film with two chemically different hydrophilic and hydrophobic domains. These experiments are demonstrating the possibility to transform an AFM tip into a chemical sensor to test hydrophobicity and hydrophilicity on a surface, in our

case. It also has demonstrated that the chemical state of the AFM probe can play an important role both on friction and pull-off force mapping. These measurement are also showing that one must be very careful by choosing the chemically sensitive species to graft onto the cantilever since it could have ambiguous behaviour in Friction and Pull-off Force mapping.

The pull-off Force mapping was also demonstrated to be a very useful tool to characterise samples in a new way related to adhesion between two bodies. This may give very interesting results when topography and friction can not be conclusive to distinguish the different components on a sample surface.

This simple way of rendering chemically sensitive AFM probes may be used for various application depending on the chemical specie grafted at the end of the cantilever. This may really lead to an new characterisation tool : the Chemical Force Microscope.

REFERENCES AND NOTES

1. J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, (Academic Press, New York, 1992)
- 2.
- 3.
4. C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton, C.M. Lieber, *Science*, 265,2071 (1994)
5. J. Israelachvili and R. Pashley, *Nature* **300**, 341, (1982)
6. W. Ducker and T. Sendin, *Langmuir* **8**, 1831, (1992)
7. A. Weisenhorn, P. Maiwald, P. Butt and P. Hansma, *Phys. Rev. B* **45**, (1992)
8. A. Marti, G. Haener and N. Spencer, *Langmuir* **10**, (1995)
9. L. Odoni, M. Boehm and B. Bhusnan, *Langmuir* **11**, 3189, (1995)
10. A. Schumacher, E. Meyer and G. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1264, (1996)
11. L. Scandella, E. Meyer and G. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1255, (1996)
12. O'Shea M. Welland, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2356, (1992)
13. Y. Rabinovich and R. Yoon, *Langmuir* **9**, 637, (1993)
14. Lea, J. Andrade and V. Hlady, *American Chem. Soc.* , Chapter 20, 268, (1993)
15. Yi Hua Tsao, D. Evans and H. Wennerström, *Science* **262**, 547, (1993)
16. E. Florin, V. Moy and H. Gaub, *Science* **264**, 415, (1994)
17. G. Lee, D. Kidwell and R. Colton, *Langmuir* **10**, 354, (1994)
18. G. Lee, D. Kidwell and R. Colton, *Science* **266**, 771, (1994)
19. T. Boland and B. Ratner, *Proc. Acad. Sci. USA* **92**, 5297, (1995)
20. The functionalisation procedure is as following. First the cleaning procedure consists in immersing the tips in successively ethanol, chloroform, acetone and then n-hexane with **agitation** 1 min. each. The organic contaminants are thus dissolved. Afterwards the tips are hold in a solution of fluorhydric acid in deionized water (HF/DI H₂O, **30%**) during an additional min. to remove the native Si O₂ oxide, note a longer etching time may damage the gold layer on the back of the cantilever and thus impede a proper focus of the deflection laser beam. Rinsing follows by DI H₂O (Milli Q water, Millipore, resistivity 18 MΩ.cm). The tips are introduced in the plasma reactor, a quartz 2.5 cm diameter tube, at a distance of 25 cm down stream from the discharge produced by a microwawe generator (2.45 GHz, 300 W). The gas flow was maintained at 500 sccm (standard cubic centimeter per second) at a pressure of 2.5 mb with a residual vacuum of 10⁻⁶ Pa. Treatment time is 10 min. The tips are dipped in

pure dimethyl dichlorosilane at a temperature of 0°C for one hour and then heated at 40°C for 12 hours under dry air. The following graft reaction occurs ()

21. *Ref courbe de force*

22. DPPE (L- α -DiPalmitoyl Phosphatidyl Ethanolamine (16:0)) was obtained from Sigma Chemical Co. For LB deposition, it was dissolved in chloroform/methanol (9:1) solution. Mica was used as substrate for deposition and a fresh surface was obtained by cleaving. The elaboration of the LB film was performed using a KSV 5000 Langmuir Blodgett trough in a clean glovebox at constant temperature (22 ± 1 °C). The trough is isolated from the surrounding vibrations by an antivibration table. The DPPE solution was spread onto the DI water surface of the LB trough via a microsyringe. Films were compressed to close packed two dimensional solid conditions and then deposited in two successive layers on the mica substrate. A full description of the experimental procedure has been fully explained elsewhere (23). The resulting DPPE bilayer on mica is kept in water and transferred in the Liquid Cell of the AFM by keeping a water droplet on it.

(23bis). The Pull-off Force mapping was done using the Digital Instrument Software version 4.22 β 3. The adhesive mapping is done by recording 64 points by 64 points a force curve up to a chosen deflection which is kept constant for all force curve measurement. The drift of the piezoelectric scanner in Z direction is compensated by a trigger which always keep the force curve measurement at the same setpoint. All mappings were made at the frequency of 26 Hz for advancing and receding of the piezoelectric towards the cantilever. Its speed motion depends on the Scan Range which was changed from one tip to the other in order to be very accurate on the pull-off force measured. Simultaneously a morphological image (128 points x 128 points) was recorded (this image is consequently in constant force mode because deflection of the cantilever is kept constant).

24. WADAYAMA, SUETAKA; Metastable Surface Layer of a Silicon Nitride Thin Film Growing by Photo-Chemical Vapor Deposition; *J Surface Science*; vol.218, pp L490-L496; 1989

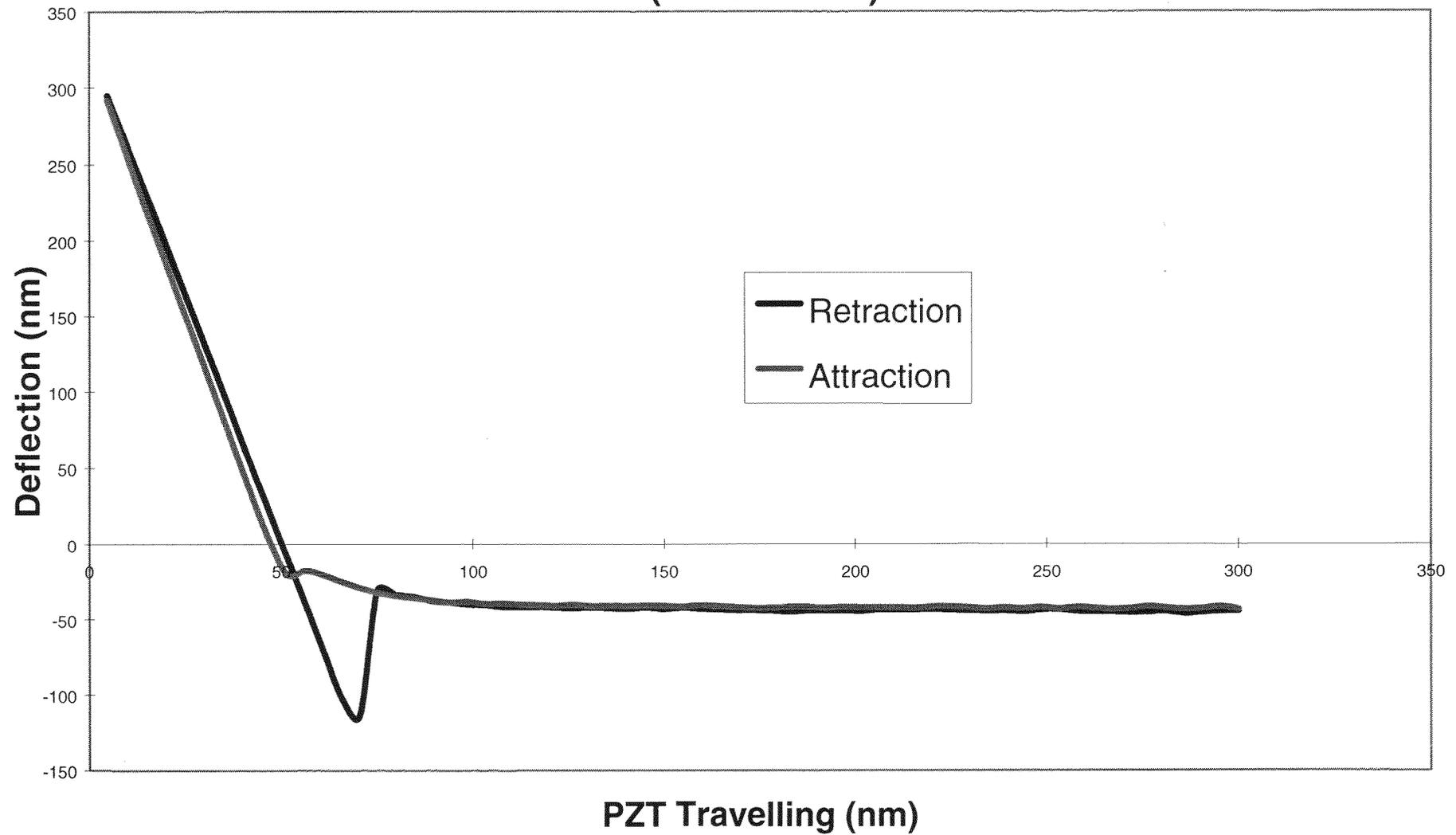
25. Honghua DU, E. TRESSLER, E. SPEAR, G. PANTANO; Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride; *Electrochemical Society*; vol.136, n°5, pp 1527-1536, May 1989; **1989** ; L0014 : SiNO 005 - 08 02 96

26. KARCHER, L. LEY, R. L. JOHNSON; Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x /*J Physical Review B*; vol.30, n°4, pp1896-1910, 15 August 1984; 1984;

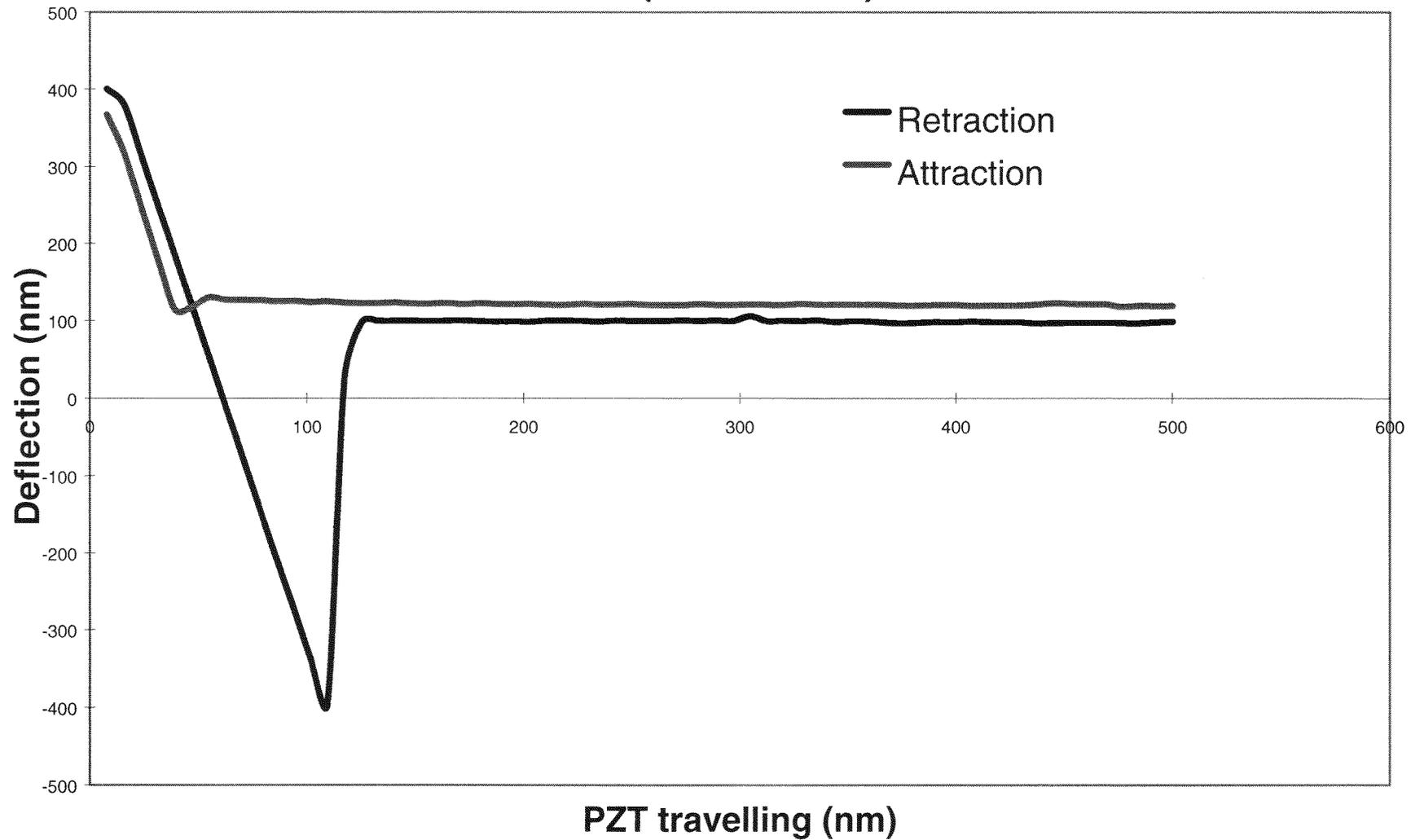
27. SAOUDI, G. HOLLINGER, A. STRABONI; Ordre local dans les oxynitrides de silicium étudié par spectroscopie de photoélectrons XPS; *J. Phys. III France*; vol.4, pp 881-897, May 1994; **1994** ; L0016 : SiNO 007 - 08 02 96

28. T.J. SENDEN, C.J. DRUMMOND; Surface Chemistry and Tip-sample interactions in Atomic Force Microscopy; *Colloids and Surfaces A*; 94, 29-51; **1995**
29. J.M. SOLETTI, M. BOTREAU, F. SOMMER, TRAN MINH DUC, M. CELIO; Characterization of mixed miscible and non miscible phospholipid Langmuir Blodgett Films by AFM; *Langmuir*; **1996** ;

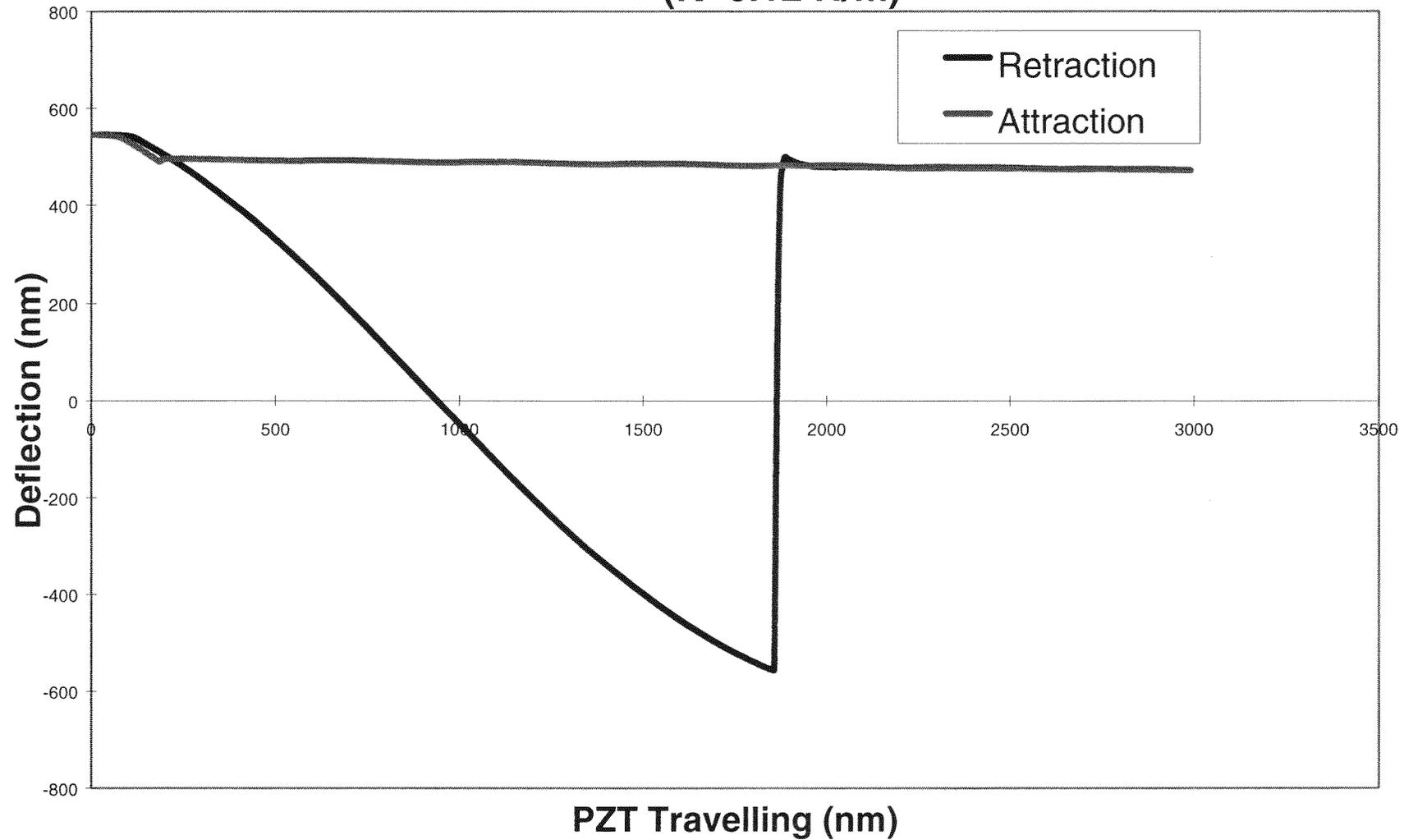
**Fig 3 a : Force Curve using unmodified probe against Mica
($K \sim 0.12$ N/m)**



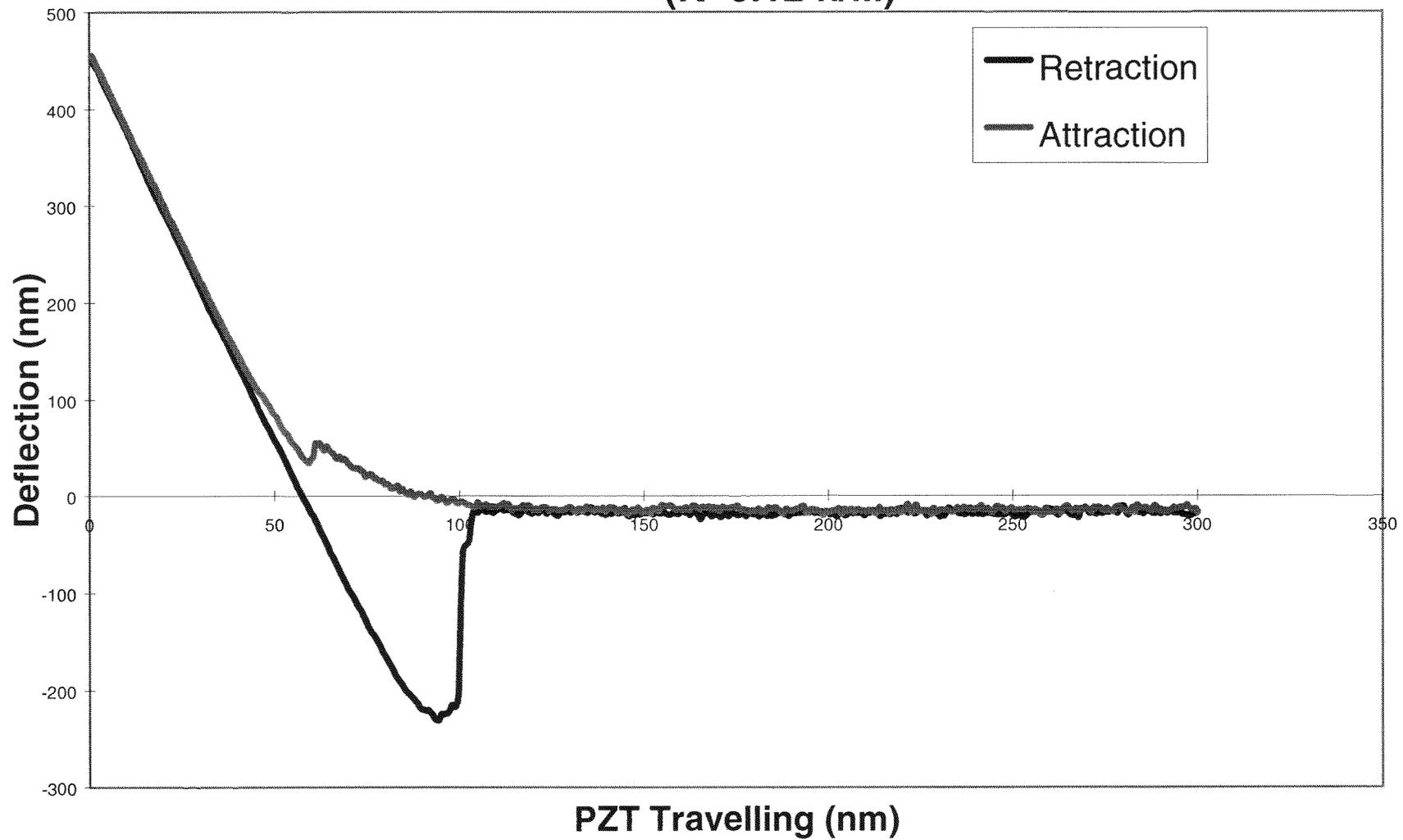
**Fig 3b : Force curve using unmodified probe against HOPG
($K \sim 0.12$ N/m)**



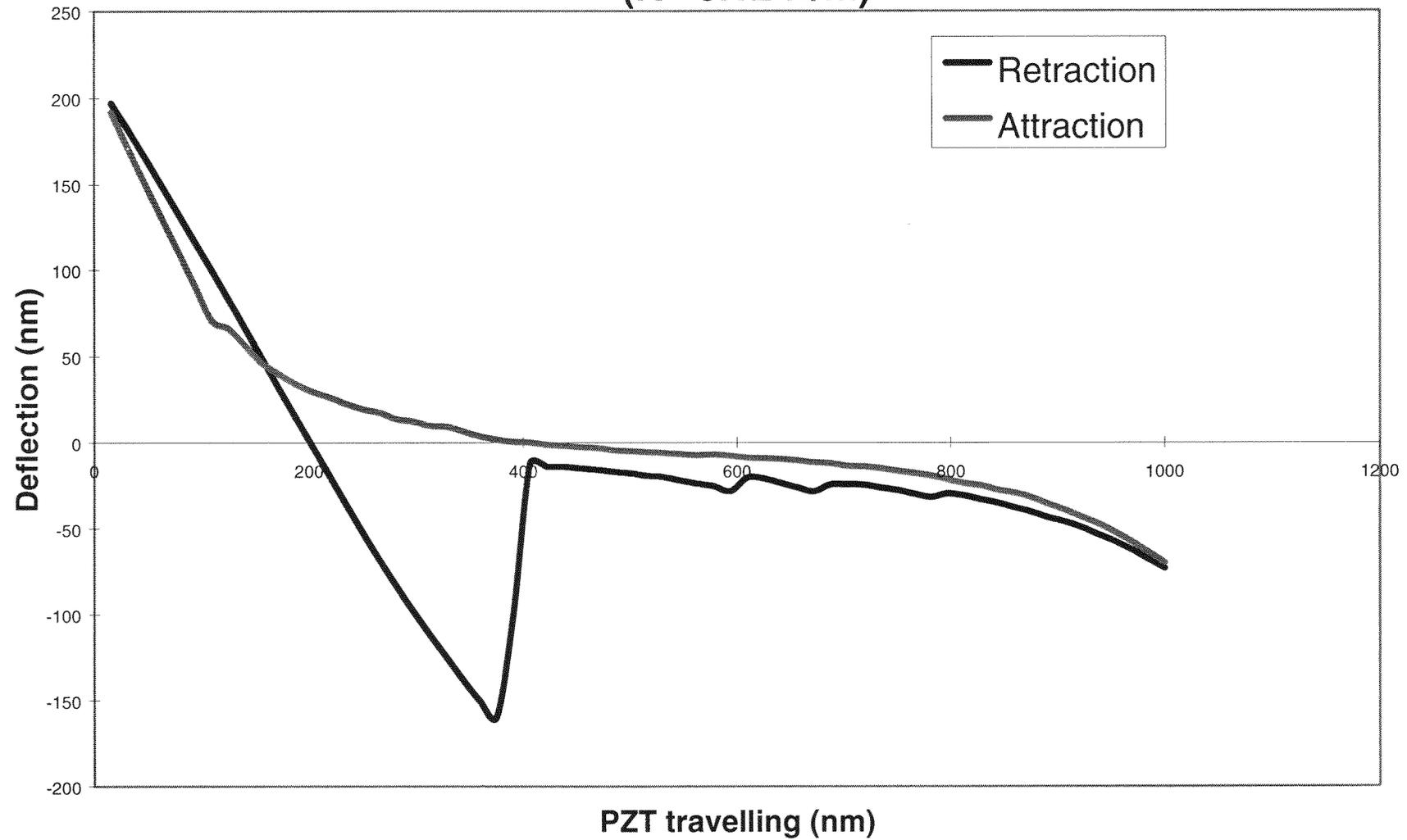
**Fig 5b : Force Curve using silanated probe against HOPG
(K~0.12 N/m)**



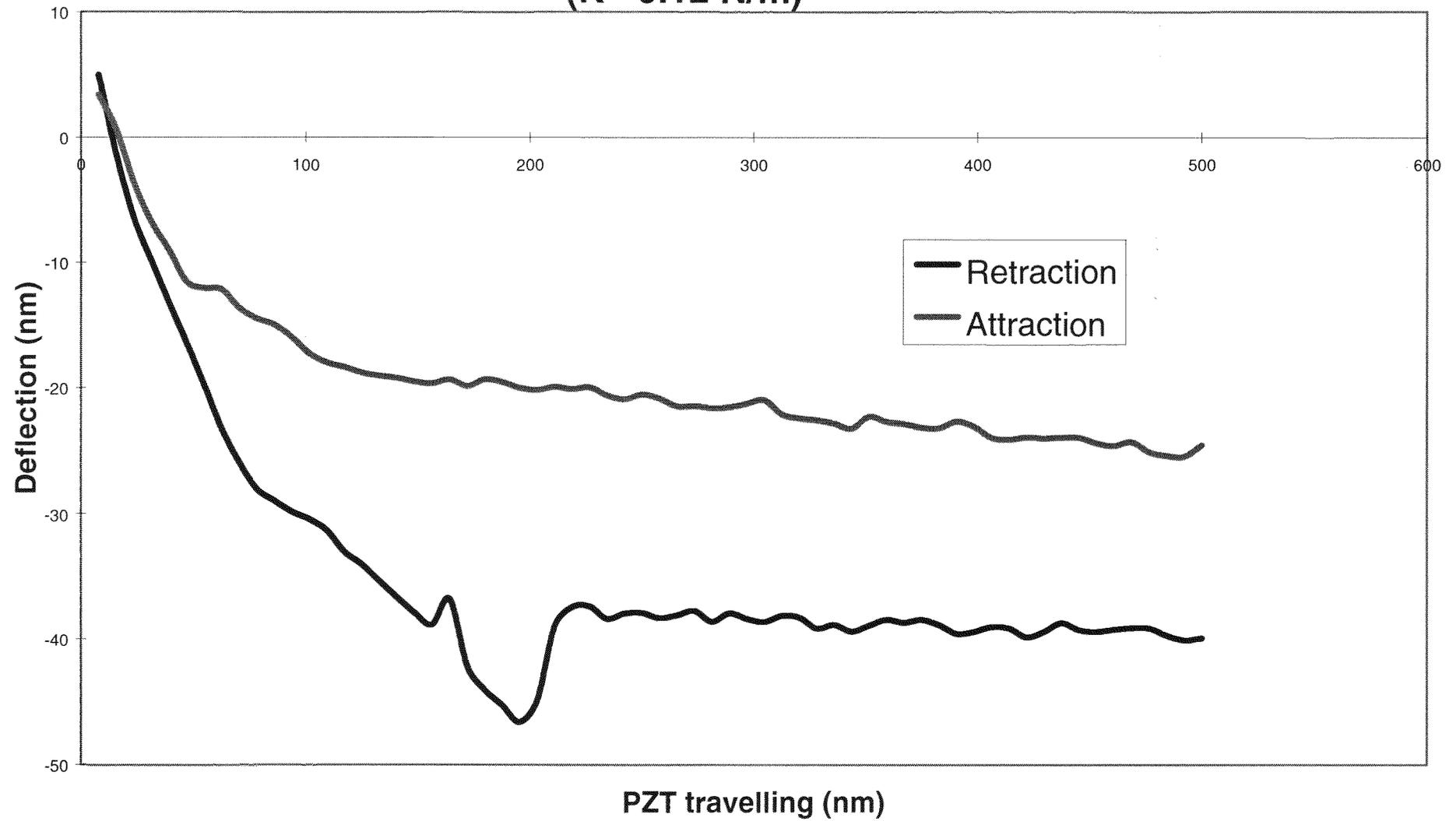
**Fig 5a : Force Curve using silanated probe against MICA
(K~0.12 n/M)**



**Fig 4b : Force curve using plasma etched probe against HOPG
($K \sim 0.12$ N/m)**



**Fig 4a : Force Curve using plasma etched probe against Mica
($K \sim 0.12 \text{ N/m}$)**



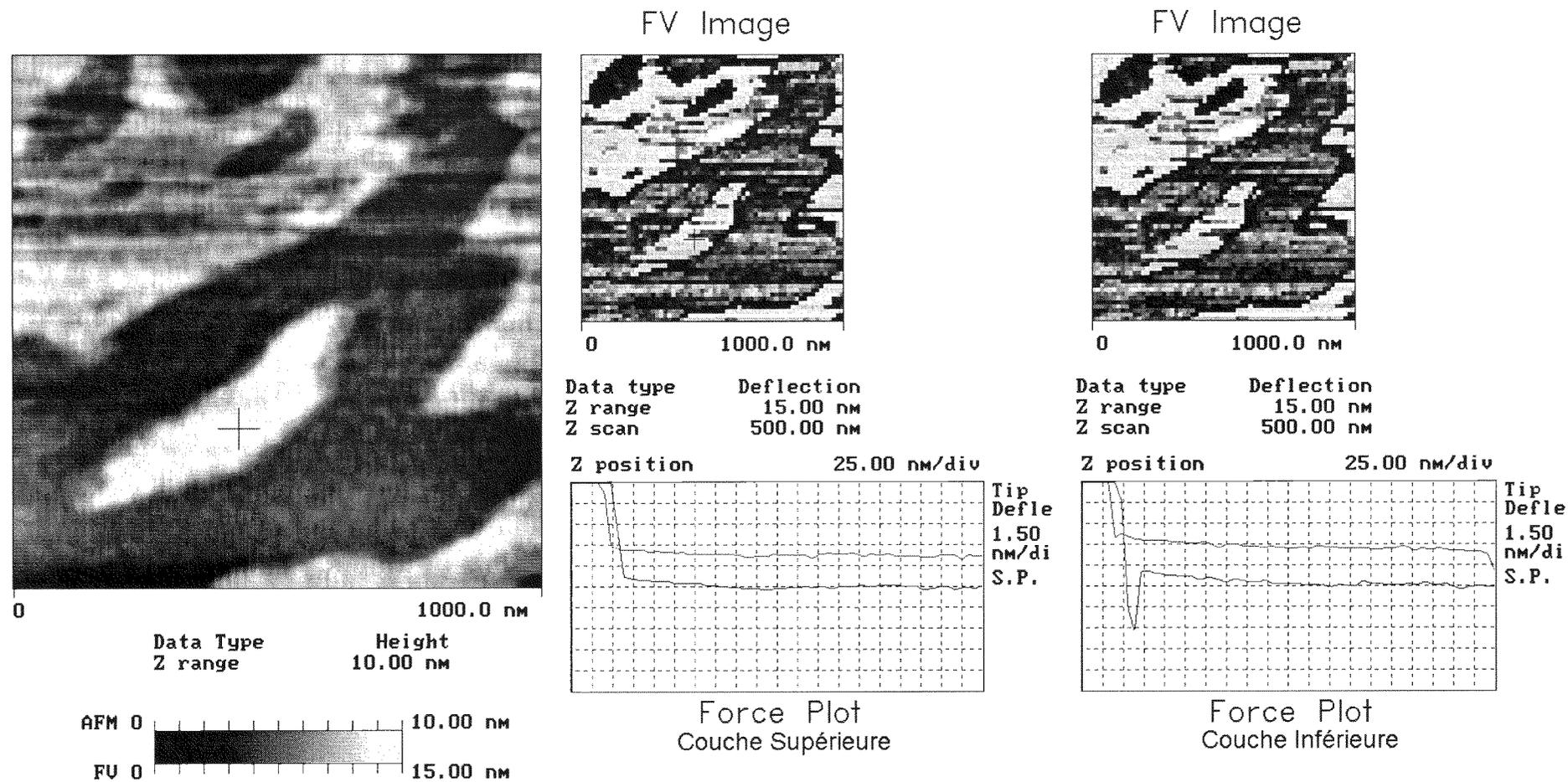


Fig 7 : Pull-Off force mapping of DPPE bilayer using normal probe.

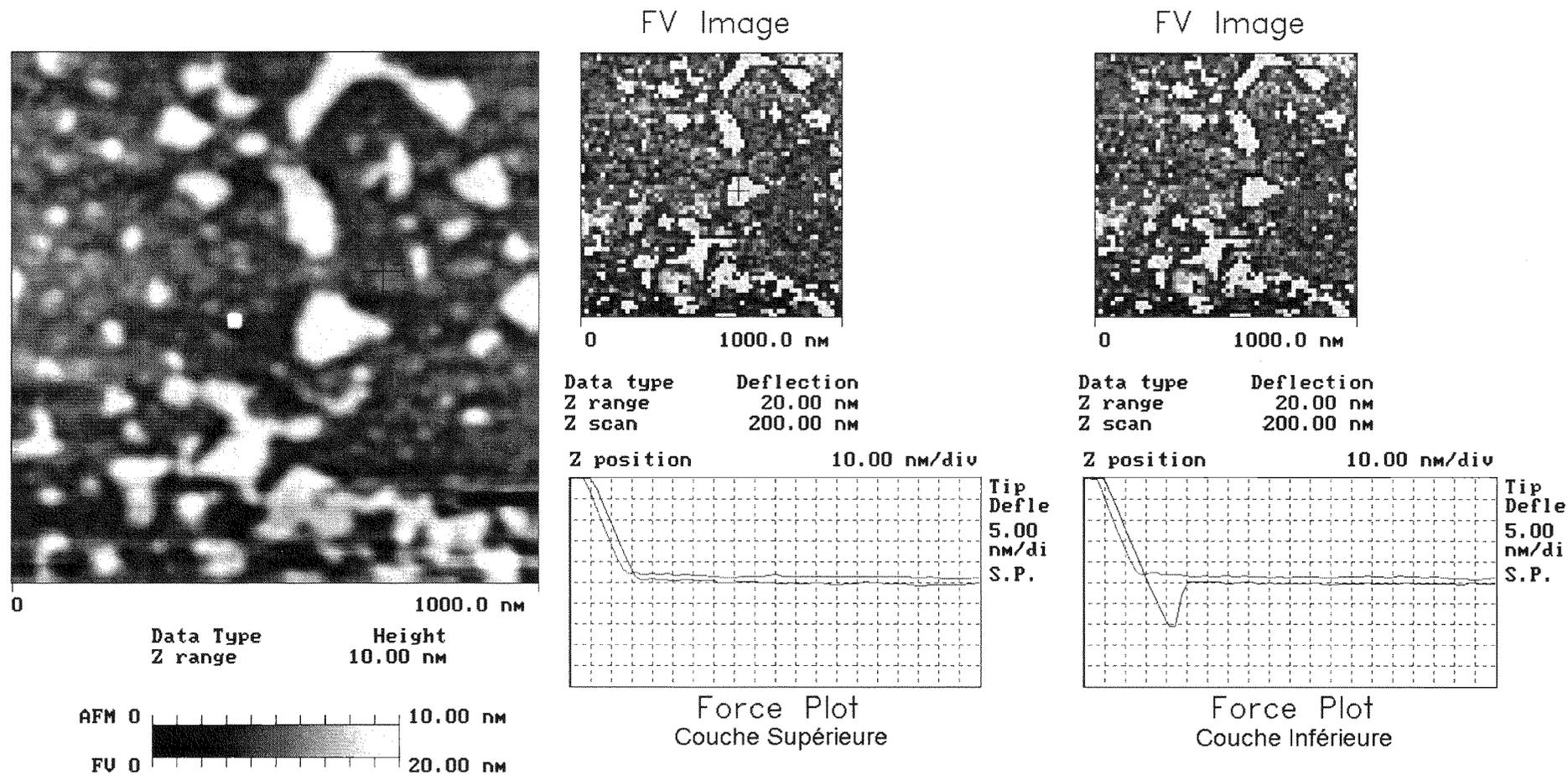


Fig 8 : Pull-Off force mapping of DPPE bilayer using plasma etched probe.

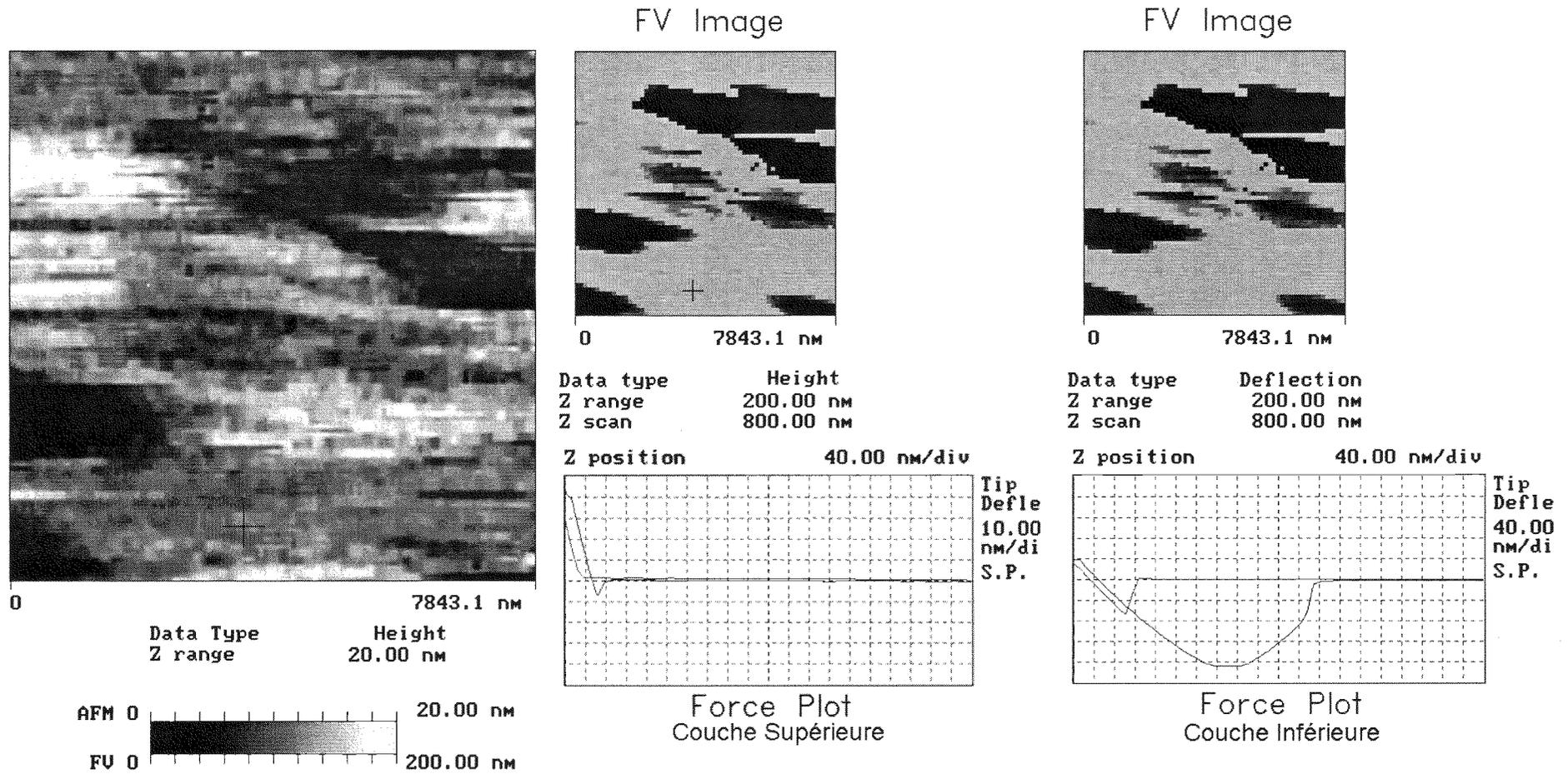


Fig 9 : Pull-Off force mapping of DPPE bilayer using silanated probe.

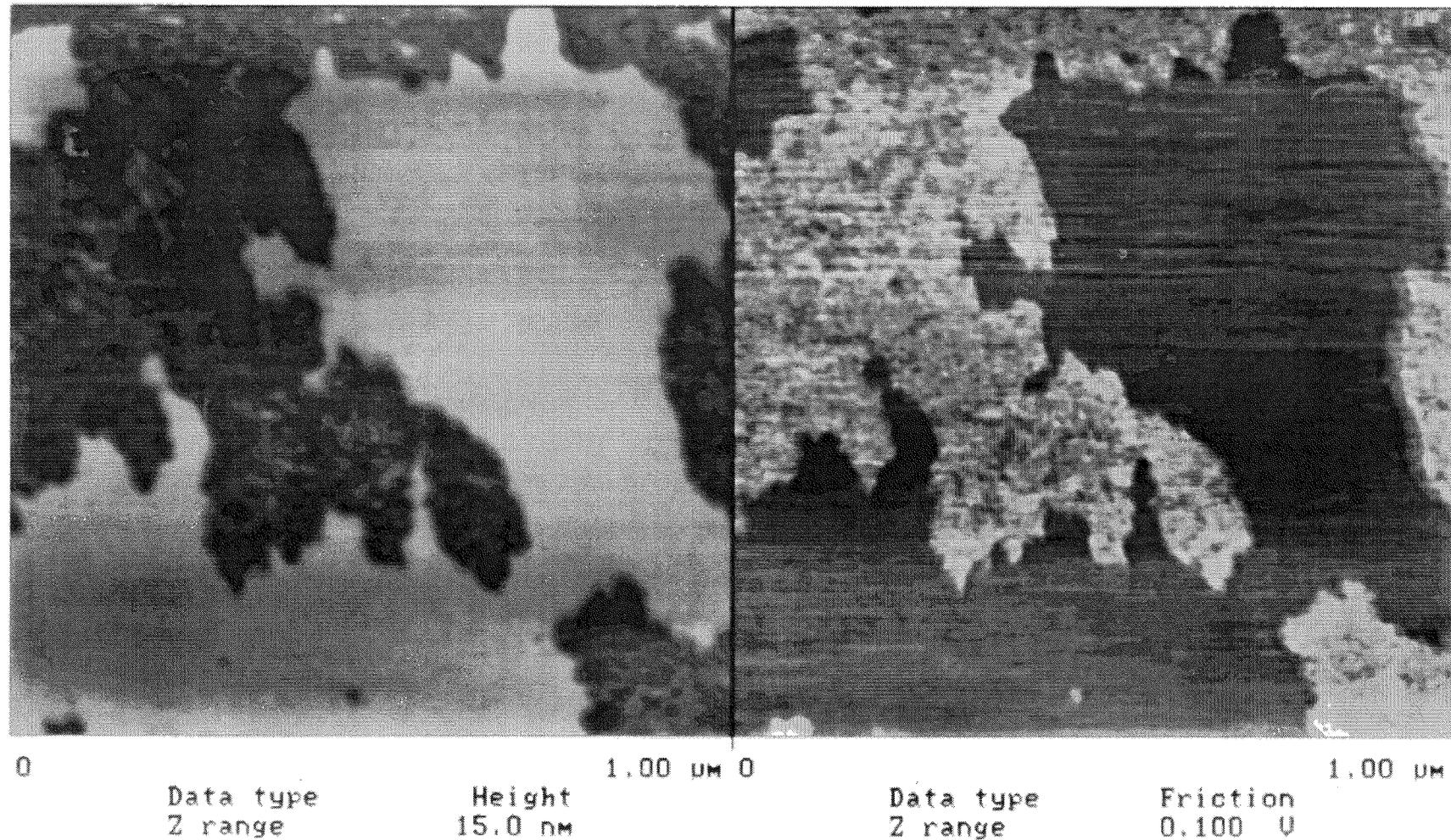


Fig 10 : Topographical and Friction image of DPPE bilayer using normal probe. Friction image is obtained by subtracting trace and retrace image.

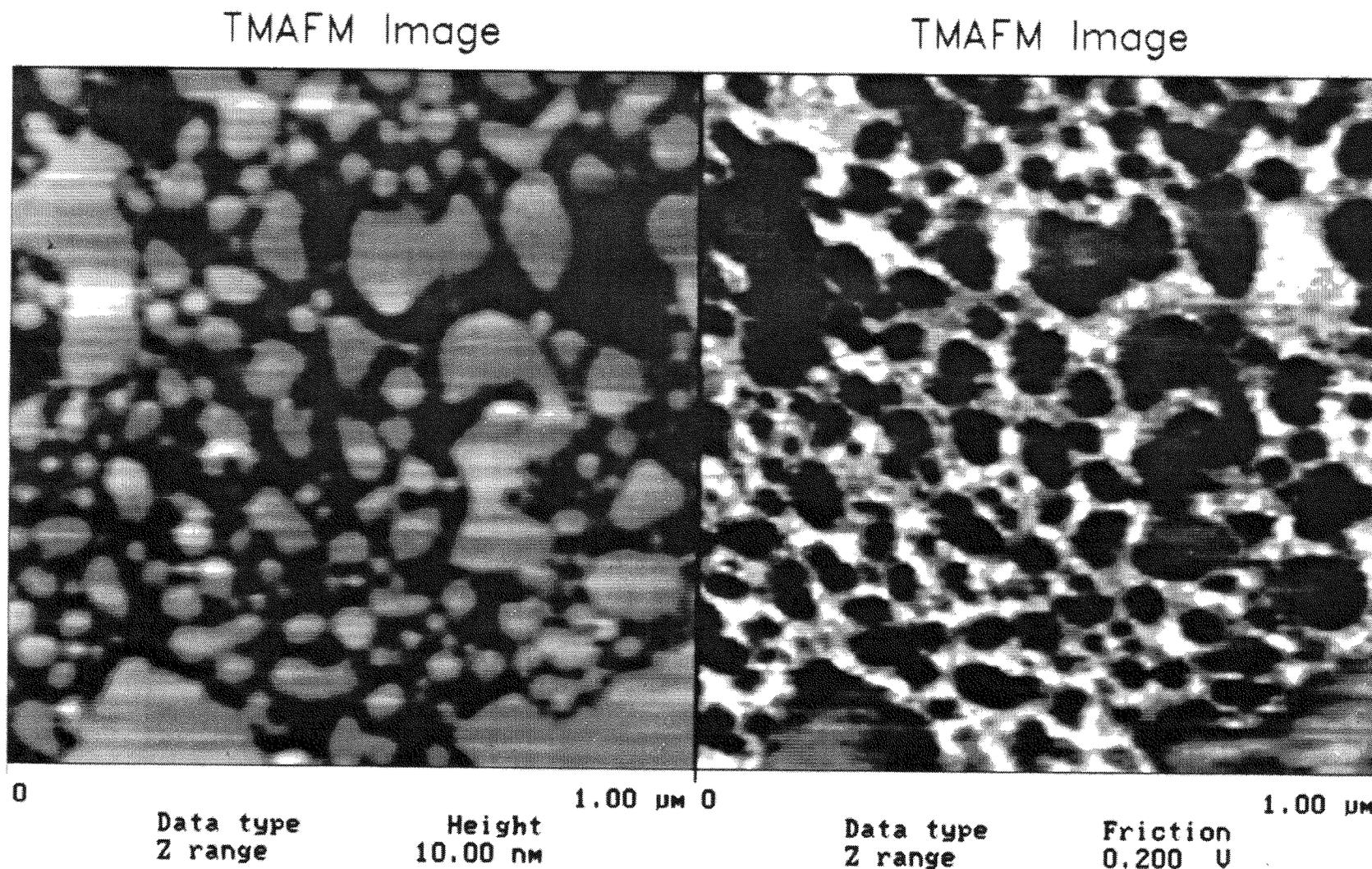


Fig 11 : Topographical and Friction image of DPPE bilayer using plasma etched probe. Friction image is obtained by subtracting trace and retrace image.

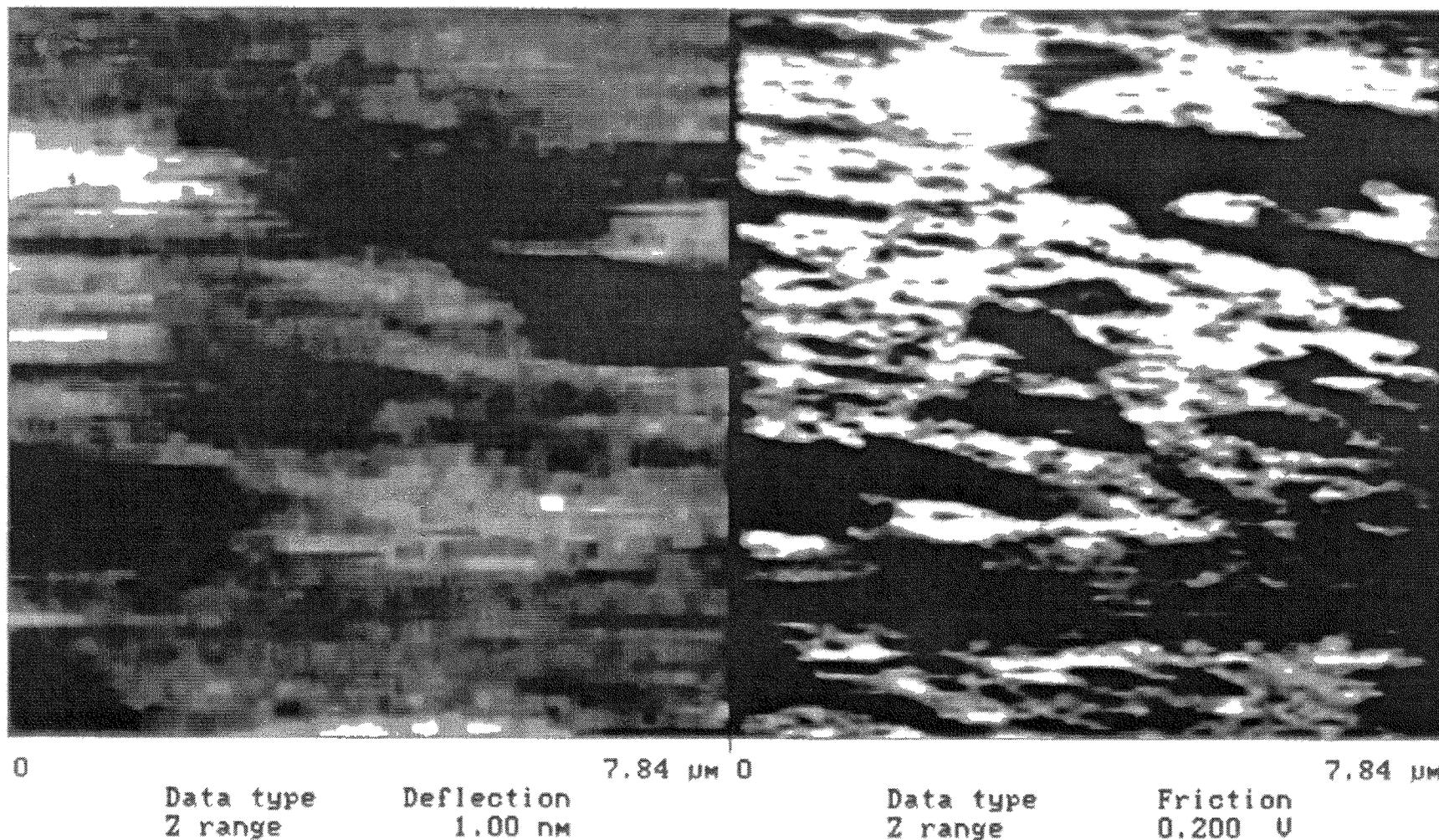


Fig 12 : Topographical and Friction image of DPPE bilayer using silanated probe. Friction image is obtained by subtracting trace and retrace image.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur J.L. LOUBET

et les rapports de

Monsieur J. PETHICA

Dept. of Materials - University of Oxford - Parks Rd. - OXFORD OX1 3PH (UK)

et de

Monsieur R. SCHIRRER

Directeur de Recherche CNRS - Institut Charles Sadron - 6, rue Boussingault - 67083 STRASBOURG
Cedex

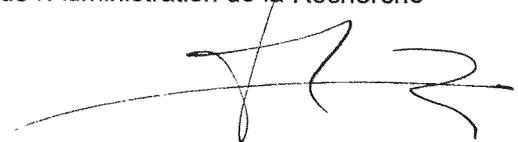
Monsieur ODONI Ludovic

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Spécialité : **Mécanique**

Fait à Ecully, le 25 mars 1999

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur
de l'Administration de la Recherche



F. LEBOEUF

RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans l'effort de compréhension et de mesure des propriétés mécaniques des solides aux échelles nanométrique et micrométrique. Les questions sous-jacentes sont d'une part de cerner la limite des propriétés volumiques (limite de la mécanique des milieux continus) lors de la diminution de la fenêtre d'analyse et d'autre part, de décrire les nouvelles propriétés, si elles existent, liées à cette réduction d'échelle.

L'analyse mécanique non-linéaire du mode Contact Intermittent en AFM, donne accès à la mesure des propriétés mécaniques locales de polymère comme les modules de restitution et de perte, l'adhérence. Le résultat surprenant de cette analyse concerne le module de perte dont la valeur mesurée est supérieure d'un ordre de grandeur à celle issue d'essais volumiques macroscopiques. Les essais de nano-indentation, menés à vitesse de déformation constante, confirment et enrichissent ce résultat. Nous proposons d'introduire la notion de longueur caractéristique d'hétérogénéité, qui définit la dimension pour un matériau, en dessous de laquelle la réponse mécanique diffère de celle de la matière "homogène". Cette notion canonique pour un matériau hétérogène est étendue aux matériaux homogènes en composition. En deçà de cette dimension, le matériau ne peut plus être décrit qu'à l'aide d'outils statistiques. Un autre axe de ce travail est la description macroscopique des matériaux à l'aide des lois de comportement volumique. Un effort particulier est mené sur la description à l'aide des lois de comportement viscoplastique de matériaux polymères vitreux (PMMA et PS). Les données viscoplastiques obtenues par indentation et par le test de résistance à la rayure peuvent s'interpréter dans le cadre d'une théorie moléculaire d'activation de Eyring. Les résultats issus des essais menés à petite vitesse de déformation (< 0.1 Hz) permettent de définir un volume d'activation du matériau polymère (1nm^3 pour le PMMA et 0.4nm^3 pour le PS). Les données issues des tests de résistance à la rayure montrent qu'à grande vitesse de déformation (> 0.1 Hz), la dissipation viscoélastique augmente dans le contact et que le volume d'activation déduit diminue. Ce phénomène est interprété comme une transition vers une relaxation de type β du matériau polymère. L'origine de la longueur caractéristique d'hétérogénéité reste à éclaircir. S'agit-il bien d'une évolution des propriétés mécaniques, liée à la diminution de la fenêtre d'analyse? S'agit-il d'une longueur liée aux propriétés intrinsèques de la surface? Cette dernière rendrait, par conséquent, les propriétés mécaniques d'une surface hétérogènes.

Mots clés : Nano Indentation, Microscope à Force Atomique, contact intermittent, test à la rayure, vitesse de déformation, surface, viscoélasticité, viscoplasticité, mécanique non linéaire, volume d'activation, relaxation β , longueur caractéristique d'hétérogénéité.

ABSTRACT

This dissertation tries to conjugate the comprehension and measurement work to decrypt mechanical properties of solids at micrometric and nanometric scales. The underlying questions are both to locate the limits of bulk properties (frontier of continuous medium mechanic) when the analysis window is narrowed and furthermore to describe new properties related to the decrease in measurement scale, if any. The non-linear mechanical analysis of Intermittent Contact Mode in AFM enables the monitoring of local mechanical properties of polymer such as storage and loss modulus or adherence. The surprising result of this analysis concerns the loss modulus whose measured value is greater than the macroscopic bulk one by one order of magnitude. The nanoindentation tests operated at a constant strain rate confirm and enrich this result : a 'characteristic heterogeneity length' has been introduced to define for this material the dimension under which the mechanical response differs from the one of homogeneous matter. This concept is canonical for heterogeneous materials at micrometer scale (i.e. polymer blends) and is extended to material which are homogeneous in composition. Beyond this characteristic length, materials can only be described through statistical means. Another development of this study concerns the macroscopic description of materials using bulk constitutive equations. A particular effort has been held to describe viscoplastic behavior of glassy polymers (PMMA and PS). The viscoplastic data obtained by nanoindentation experiments and scratch tests may be interpreted with the help of Eyring molecular theory of activation energy. The results obtained at small strain rate (< 0.1 Hz) enables the computation of an activation volume of the polymeric material (1nm^3 for PMMA et 0.4nm^3 for PS). These activation volumes are in good agreement with the theoretical ones and those obtained by macroscopic analysis. The scratch test experimental data are showing that at high strain rate ($> 0.1\text{Hz}$) the viscoelasticity in contact increases and the calculated activation volume decreases. The phenomenon is interpreted as a transition to a β type relaxation of the polymeric material. The origin of the characteristic homogeneity length will be enlightened. This length should be understood as an evolution of the mechanical properties due to the narrowing of the analysis window. Is this length related to intrinsic properties of surface? In this case, surface mechanical properties would be heterogeneous.

Keywords : Nano Indentation, Atomic Force Microscopy, Tapping mode, scratch test, strain rate, surface, viscoelasticity, viscoplasticity, non linear mechanic, activation volume, characteristic heterogeneity length.

