



HAL
open science

Mécanique de surface du verre et physico-chimie d'interface

Etienne Barthel

► **To cite this version:**

Etienne Barthel. Mécanique de surface du verre et physico-chimie d'interface. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. tel-00171154

HAL Id: tel-00171154

<https://theses.hal.science/tel-00171154v1>

Submitted on 11 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mécanique de surface du verre et physico-chimie
d'interface

E. Barthel

Habilitation, Université Paris VI

*Charbon, fougère et sable fin,
La forêt donne tout, pour faire
Ce clair et frêle abri du vin :
Le verre.*

A. Theuriet, *La Chanson de la Bouteille*, Le Livre de
la Payse.
Lemerre, 1896

Résumé

[...] *pourquoi ce continuel silence ? Pourquoi n'ai-je pas encore votre
manuscrit ?*

P.-V. Stock à Villiers de l'Isle-Adam, 1886.
*cité dans Bloy, Huysmans et V. de l'I.-A., Lettres,
éditées par Habrekorn, Thot, 1980*

Dans notre ère d'innovation technologique, la surface des matériaux est le terrain d'expression de procédés de fonctionnalisation puissants et souvent peu coûteux. Ces procédés, les propriétés ainsi obtenues, ou souhaitées, suscitent une grande variété de développements de nature fondamentale. Parmi ceux-ci, la mécanique de surface allie physico-chimie de l'interface et réponse mécanique.

Je décris ici un ensemble de projets de recherche que j'ai développés dans ce domaine. Je traite de la question du couplage entre surfaces et de leurs interactions à longue portée, de l'adhésion considérée tant du point de vue macroscopique que microscopique et enfin de la nécessité de comprendre le matériau à l'échelle locale pour maîtriser la réponse mécanique de systèmes de structures complexes.

Table des matières

Curriculum Vitae	1
1 Recherche fondamentale et innovation technologique	3
1.1 Mission du laboratoire	3
1.1.1 Pertinence	4
1.1.2 Dynamique	4
1.1.3 Rayonnement	5
1.2 Le matériau verre – valorisation technologique de la surface	5
1.2.1 Qualités intrinsèques de la surface du verre	5
1.2.2 Fonctionnalisation	6
1.3 Contenu du mémoire	6
2 Surfaces et interfaces – Echelles	9
2.1 Surfaces – Interfaces – Définition et échelles caractéristiques	9
2.1.1 Description à l'échelle macroscopique	9
2.1.2 La surface à l'échelle microscopique	10
2.2 Exemple d'approche multiéchelle – Mesure de l'énergie d'adhésion de multicouches	10
2.2.1 Importance technologique de l'adhésion pour l'application des couches minces	10
2.2.2 Mesure par clivage – Echelle macroscopique	11
2.2.3 A l'échelle atomique	12
2.2.4 Dissipation plastique – Echelle micrométrique	13
2.3 Conclusion	14
3 Surfaces couplées	15
3.1 Couplage d'interfaces planes parallèles	15
3.2 Description sommaire des systèmes	16
3.2.1 Couplage électromagnétique – interactions de van der Waals	16
3.2.2 Couplage élastique – mécanique des couches	16
3.3 Réponse de deux interfaces planes parallèles couplées	17
3.3.1 Fluctuations électromagnétiques du champ confiné	18
3.3.2 Réponse élastique de deux surfaces couplées	19

3.4	Mesure des interactions de van der Waals – limite aux faibles séparations	19
3.4.1	Adhésion, dispersion et longueur de coupure	21
3.4.2	Limite inverse – énergie d’interface	22
3.4.3	Extrapolation à courte distance de l’interaction de van der Waals	22
3.5	Mise en évidence du couplage élastique – limite aux faibles épaisseurs	23
3.5.1	Indentation sur couche	23
3.5.2	A la limite moléculaire	25
3.5.3	Adsorption de tensioactif	25
3.5.4	Caractérisation mécanique de cette couche	25
3.6	Conclusion	27
4	Interactions, contact et adhésion	29
4.1	Contact élastique et modèles	31
4.1.1	Adhésion de la silice	31
4.1.2	Modèles du contact adhésif élastique	32
4.2	Contact viscoélastique adhésif	34
4.2.1	Critère de collage d’un corps viscoélastique	34
4.2.2	Champ local et champ lointain	35
4.3	Conclusion – Comportement mécanique local et structure	38
5	Matériaux, structure et déformation à l’échelle locale	39
5.1	Couplage de la déformation et de la structure	39
5.2	Réponse mécanique de couches de silice mésoporeuse	40
5.2.1	Couches mésoporeuses – fonctionnalité et exigences mécaniques	40
5.2.2	Couches modèles : structure et moyens d’analyse	41
5.3	Etude de la densification des matériaux vitreux autour d’un indent - Loi de comportement	44
5.3.1	Densification et enjeu technologique	44
5.3.2	Analyse locale	44
5.3.3	Identification d’une loi de comportement	47
5.4	Conclusion	47
6	Conclusion	49

Curriculum Vitae

Etienne Barthel
38 ans
Dept. SPM, section 5, CR 1
Unité Mixte CNRS/Saint-Gobain (UMR 125)
"Surface du Verre et Interfaces", dir. : S. Roux
BP 135, 93303 Aubervilliers Cedex
tél : 01 48 39 55 57 fax : 01 48 39 55 62
email : etienne.barthel@saint-gobain.com

1989 Ingénieur de l'Ecole Polytechnique

1993 Docteur en Sciences Physiques

Expérience Professionnelle

1990 - 1993 : Conducteurs organiques : réponse dynamique de l'onde de densité de spin.

Thèse au Laboratoire de Physique des Solides (Orsay, Groupe de D. Jérôme) :

- **Modes d'excitation magnétiques** de l'état fondamental Onde de Densité de Spin dans deux classes de conducteurs organiques : effet de l'incommensurabilité de la modulation mis en évidence par la mesure du temps de relaxation spin-réseau en **résonance magnétique nucléaire** ;
- Propriétés de **conductivité par glissement** de l'Onde de Densité de Spin : densité de courant du mode de conduction non-linéaire déterminée par l'analyse des effets cohérents du glissement de la modulation magnétique sur le spectre de résonance magnétique nucléaire ; mesure simultanée du bruit cohérent dû à la conductivité non-linéaire : développement, mise en oeuvre et interprétation de l'expérience.

1993 Séjour à l'Université de Sherbrooke (Canada ; Pr. C. Bourbonnais)

- Analyse théorique de la **relaxation nucléaire** dans l'état Onde de Densité de Spin incommensurable.

1993 - 1999 : Mesures de forces de surface.

Chargé de Recherche au sein de l'Unité Mixte CNRS/Saint-Gobain (UMR125), dirigée par H. Arribart.

- Développement et mise en oeuvre d'expériences de **mesures de forces de surface** sous atmosphère contrôlée, en milieu liquide et sous ultra-vide afin de mesurer les **interactions et l'adhésion** entre surfaces d'oxydes ou métalliques ;

- **Développement de modèles** pour comprendre les relations entre interactions et force d'adhésion.

1999 - 2005 : Mécanique de Surface.

Chargé de Recherche au sein de l'Unité Mixte CNRS/Saint-Gobain (UMR125), dirigée successivement par H. Arribart et S. Roux.

- Développement et mise en oeuvre d'une approche du **couplage entre physico-chimie de surface et réponse mécanique**. Sont en particulier concernés les phénomènes de contact (adhésion, friction), la résistance à la rupture (ténacité) et la mécanique des couches. Cette approche a pour objet des systèmes modèles, mais pertinents pour la recherche industrielle ;
- **Développement de modèles** pour la compréhension des phénomènes de contact, en particulier adhésif, dans des cas complexes, en particulier pour des systèmes viscoélastiques ou à couches ;
- **Conseil** auprès de Saint-Gobain Recherche dans le domaine des propriétés de contact et d'adhésion ; **interface entre la recherche industrielle et la recherche publique**.

Thèses encadrées

- Sophie Sounilhac (1996-1998, à 50 % avec F. Creuzet)
- Renaud Roquigny (1996-1998)
- Renaud Briard (2002-2004, à 50 % avec C. Heitz)
- Olivier Kerjan (2002-2004, à 33 % avec J. Jupille et E. Sondergard)
- Antoine Perriot (2003-2005, à 50 % avec D. Vandembroucq)
- Laurence Serreau (2003-2005, à 50 % avec C. Heitz)
- Nicolas Chemin (2004, à 25 % avec C. Sanchez et E. Le Bourhis)
- Ramzi Jribi (2005, à 50 % avec E. Sondergard)
- Xuan Geng (2005 à 50 % avec D. Dalmas)

Prix

Rolf Schubert Distinguished Paper Award de l'American Adhesion Society (2004)

Fonctions

- directeur adjoint du GDR DynInter (2004-2007)
- fondateur et animateur d'un réseau "Mécanique de Surface" au sein du groupe Saint-Gobain.
- chairman de la Particle Adhesion Division de l'American Adhesion Society
- membre du comité scientifique de l'Association pour la Prévention et l'Etude de la Contamination (ASPEC) (adhésion particulaire).

Chapitre 1

Recherche fondamentale et innovation technologique

*En pensant aux choses magiques trouvées
par ce siècle comme le phonographe, etc., etc.,
je me demande si les siècles futurs
ne trouveront pas des choses encore plus surnaturelles [...]*
E. de Goncourt, Journal, Lundi 4 août 1890.
Fasquelle et Flammarion (1956)

Ce mémoire d'habilitation est une mise en perspective des travaux que j'ai menés depuis 1993 au sein du laboratoire Surface du Verre et Interfaces, unité mixte CNRS/Saint-Gobain. Au cœur de ces travaux, le couplage de la physico-chimie de surface et de la réponse mécanique, ou *mécanique de surface*. Les aspects fondamentaux de ces travaux, les idées force et les résultats principaux, et pour chacun son contexte technologique et les perspectives ouvertes, feront le corps du mémoire.

Dans cette introduction j'évoquerai brièvement le contexte particulier au laboratoire Surface du Verre et Interfaces, sa mission spécifique et j'esquisserai les lignes de conduite que je préconise dans l'élaboration et la mise en œuvre de nos projets de recherche.

1.1 Mission du laboratoire

Le laboratoire mène des actions de recherche fondamentale pertinentes pour les procédés et les produits du groupe Saint-Gobain. Sa mission est donc de contribuer à la fois à l'innovation technologique et l'accroissement des connaissances.¹

¹Je ne sais pas quand science et technologie ont entamé leurs chemins parallèles, mais on ne niera pas qu'un état d'esprit différent anime souvent les chercheurs selon que la vocation de leurs recherches est plus académique ou plus industrielle. L'histoire et la sociologie de cette divergence, dont on peut espérer qu'elle s'amenuise, sont à étudier.

La réussite d'une telle démarche appelle donc une politique scientifique spécifique qu'on ne trouvera pas dans un laboratoire CNRS plus traditionnel : si les travaux de recherche au sein du laboratoire visent à comprendre des phénomènes fondamentaux, ces efforts de compréhension doivent se prêter à une valorisation technologique dans les domaines d'activité du groupe industriel Saint-Gobain. C'est ce double critère qui est déterminant.

Pour les chercheurs du laboratoire, qu'ils appartiennent au CNRS ou à Saint-Gobain, la mise en œuvre de cette démarche nécessite ouverture d'esprit et imagination. Trois points de réflexion sont à garder à l'esprit : comment affirmer aujourd'hui la double pertinence future, à la fois fondamentale et technologique, d'un projet de recherche ? comment accommoder la disparité entre le temps de maturation d'un projet de recherche fondamentale et la dynamique plus rapide de la recherche et du développement industriels ? comment, au delà des concepts et des résultats eux-mêmes, donner poids et résonance à l'action d'un laboratoire ainsi placé à la croisée des chemins ?

Ce sont ces trois éléments de politique scientifique que je détaille maintenant.

1.1.1 Pertinence

Le laboratoire Surface du Verre et Interfaces dépend à la fois du CNRS – pour lequel il est une unité mixte – et du groupe industriel Saint-Gobain – au sein duquel il est rattaché à la Direction de la Recherche –. Traduction pratique de cette double tutelle, les locaux du laboratoire sont situés dans le centre de recherche central de Saint-Gobain, Saint-Gobain Recherche à Aubervilliers, un des points névralgiques de la recherche du groupe.

Cette proximité au quotidien a pour effet de favoriser l'acculturation mutuelle. Assimiler ainsi les objectifs, les pratiques, les contraintes des uns et des autres permet l'échange efficace des compétences et des savoir-faire, des idées et des questions.

Pour autant les projets de recherche traités au laboratoire Surface du Verre et Interfaces ne peuvent intégrer les détails des procédés réels : il ne peut être question de résoudre directement un problème technologique. Mais pour être pertinent, il est nécessaire de faire émerger, à partir d'interrogations qui se font jour sur les produits ou les procédés développés au sein du groupe Saint-Gobain, ou d'ambitions technologiques nouvelles, des sujets de recherche à l'aune de la science contemporaine. Ces sujets ne peuvent être traités par une démarche fondamentale qu'en procédant à une simplification des systèmes et des conditions opératoires. Ce procédé d'abstraction sera illustré à plusieurs reprises dans les chapitres suivants.

1.1.2 Dynamique

Tout aussi décisif est le rythme de déroulement du projet : sans vouloir non plus adopter le rythme de renouvellement des sujets d'un laboratoire plus conventionnel du CNRS, un laboratoire de recherche fondamentale ne peut rivaliser, en rapidité, avec un centre de recherche industriel. Il ne le doit pas,

d'ailleurs! Par essence, presque, on sait que la pertinence technologique immédiate de recherches poussées s'évanouira sous la pression de la raison industrielle et ce dès le projet un tant soit peu lancé... Mais pour peu que le choix en ait été judicieux, cette pertinence réapparaîtra peu après, lorsque ces impératifs auront évolué jusqu'à effectuer une révolution complète. Les projets de Surface du Verre et Interfaces doivent donc être conçus pour faire émerger les idées par lesquelles les processus fondamentaux sous-jacents sont au mieux appréhendés, sans vouloir s'attacher aux détails accidentels.

1.1.3 Rayonnement

Surface du Verre et Interfaces est aussi pour Saint-Gobain un lien privilégié vers un faisceau de collaborations avec des laboratoires de la recherche publique, y compris au delà de nos frontières. En outre, le statut mixte de l'unité devrait la rendre également particulièrement attractive pour l'intégration dans les réseaux publics nationaux ou internationaux.

Ainsi la double mission du laboratoire doit elle être valorisée à travers la communication vers ses deux hémisphères extérieurs, fondamental – vers lequel il doit projeter les enjeux scientifiques suscités par les technologies mises en œuvre dans le groupe – et industriel – auquel il aide à faire connaître et à utiliser les développements récents acquis par des laboratoires publics –.

1.2 Le matériau verre – valorisation technologique de la surface

Les sujets de recherche que j'ai développés ont été inspirés par certains aspects des technologies verrières. Voici les propriétés, les comportements du verre et les nécessités technologiques qui les ont façonnés.

1.2.1 Qualités intrinsèques de la surface du verre

Le verre allie transparence, excellente tenue mécanique et faible coût de production. C'est même le seul matériau qui conjugue ces trois caractéristiques : elles lui assurent une place privilégiée dans une large gamme d'applications. Par exemple, il est frappant de constater que le plastique n'a pu gagner qu'une place de marché insignifiante – son atout résidant alors en sa faible densité – du marché des vitrages automobiles.

Cependant le verre est fragile. A peine fabriqué, sa surface se peuple de défauts dont les plus gros se propageront facilement sous l'effet des sollicitations mécaniques, entraînant la rupture. Ces défauts se créent à la surface du verre par la manipulation et le contact. Ironiquement, ils ne sont indifférents à aucune des trois caractéristiques essentielles que nous venons de citer :

1. la tenue mécanique est bien sûr directement menacée par leur présence

2. la transparence souffre aussi des défauts de surface : suffisamment gros – on songe aux rayures des vitres de métro par exemple – ils diffusent la lumière
3. enfin la contrainte de coût de production interdit le soin propre à limiter leur nombre ou leur taille.

Ainsi, la mécanique du contact avec le verre conditionne pour une bonne part les propriétés réelles du produit.

1.2.2 Fonctionnalisation

En outre, le verre est fabriqué et mis en forme à haute température, entre environ 500 et 1500°C. Si une large gamme de propriétés peuvent être ajustées en agissant sur la formulation ou le procédé de fabrication du matériau, les contraintes du procédé de fusion restent parfois limitantes. On a donc également cherché d'autres voies pour conférer au matériau verre des fonctionnalités nouvelles. L'une de ces voies est d'agir à la *surface*.

La variété des effets nouveaux que l'on peut obtenir de cette façon est remarquable. Le vitrage auto-nettoyant, dû aux propriétés exceptionnelles d'une unique couche d'épaisseur nanométrique, marquera peut-être son temps. Le vitrage – dit de contrôle solaire – qui optimise les flux thermiques grâce au dépôt d'un empilement mince de couches a lui désormais marché gagné.

La *vraie* surface du verre n'est donc plus simplement celle du matériau, mais celle du produit, et elle se complexifie à mesure que les fonctions se diversifient. La mécanique qu'il faut considérer n'est plus seulement celle de la surface du verre mais celle du verre modifié, revêtu, fonctionnalisé.

1.3 Contenu du mémoire

Au centre des implications technologiques de mes travaux se trouve donc le rôle majeur de la surface du verre dans le développement de propriétés innovantes.

C'est pourquoi au chapitre 2, je propose une brève description de la notion de surface, qui met en valeur le concept d'échelle pertinente : la présence d'une surface affecte la réponse physique à des échelles diverses. Si l'échelle pertinente pour les propriétés d'usage est généralement celle d'un champ macroscopique, la réponse dépend du détail de la structure locale et ne peut être comprise qu'en considérant l'échelle microscopique. Il est alors nécessaire de considérer la hiérarchie des échelles pertinentes. Une telle approche est ainsi illustrée au chapitre 2 par l'exemple de la mesure d'adhésion d'empilements à fonctions optiques par clivage.

La pertinence d'échelles de taille diverses s'affirme à nouveau lorsque j'aborde la question de l'interaction entre deux surfaces au chapitre 3. A l'échelle macroscopique, le couplage entre surfaces est un problème classique, et j'essayerai de mettre en valeur la forme générique de la réponse de deux interfaces couplés à travers deux exemples empruntés aux domaines du champ électromagnétique

– les interactions de van der Waals – et du couplage mécanique entre surface – l'élasticité de systèmes à couches. Mais la forme générique du couplage entre surfaces par le champ macroscopique perd sa validité lorsque la distance entre surfaces devient comparable aux échelles de la structure du milieu qui les sépare. Ce sont cette limite et les difficultés qui surgissent alors que j'illustre ensuite, en étudiant la limite aux faibles séparations des ces deux mêmes types de couplage entre surfaces.

L'interaction entre surfaces, d'origine physique, et la réponse mécanique se couplent dans le contact adhésif, dont je traite au chapitre 4. Les avancées que j'ai proposées récemment pour la prise en compte dans ce problème de l'interaction physique entre surfaces ont en particulier permis de comprendre le contact adhésif de matériaux viscoélastiques.

Ce type d'approche est cependant limité par les comportements complexes de la matière sous forte sollicitation mécanique, comme dans les zones singulières : pointe de fissure – en traction –, pointe d'un indenteur – en compression–. Ceci amène à vouloir comprendre le comportement mécanique des matériaux à l'échelle locale. La difficulté de ce domaine est l'importance de la structure du matériau dans la compréhension de la réponse aux grandes déformations. Ainsi l'analyse de la structure à l'échelle pertinente, avant voire après déformation, est une nécessité illustrée au chapitre 5 par deux exemples, l'un concernant les couches minces, l'autre la plasticité locale d'un matériau fragile, la silice.

En conclusion ces études de compréhension de la structure du matériau à l'échelle locale, de la réponse mécanique associée, de la structure et du comportement des interfaces sont une première approche vers la maîtrise et la prédiction du comportement de matériaux fortement structurés, qui forment le projet que je propose actuellement pour le laboratoire.

Article reproduit

E. Barthel, M. Beauvais, R. Briard, N. Chemin, D. Dalmas, C. Heitz, M. Klotz, P. Nael, A. Perriot, A. Pinquier, S. Roux, L. Serreau, E. Sondergard, D. Vandembroucq, "The mechanics of glass and functionalised glass surfaces", Verre 11 (2005) 15-24.

Chapitre 2

Surfaces et interfaces – Echelles

*Est namque superficies extrema corporis pars quae non profunditate
aliqua sed latitudine tantum longitudineque atque perinde suis
qualitatibus cognoscatur.*

Leon Batista Alberti, De Pictura, 1435.

Macula Dédale 1992.

2.1 Surfaces – Interfaces – Définition et échelles caractéristiques

Pour le physicien l'*interface* désigne la zone qui joint deux parties distinctes mais contiguës d'un système. Elle est appelée *surface* si l'une des deux parties est un milieu dense et l'autre un milieu dilué.

Définir une interface nécessite donc la donnée d'une grandeur physique caractéristique, qui distingue deux parties, chacune homogène selon cette grandeur. Ainsi un système constitué d'un matériau ferromagnétique, par ailleurs homogène de composition et de structure cristalline, peut présenter des domaines d'aimantation opposée, séparés par des parois magnétiques, qui sont des interfaces.

La grandeur physique spécifiante caractérise l'interface à l'échelle à laquelle elle est elle-même définie. Ainsi, abrupte à une échelle, une interface peut se révéler diffuse à une échelle plus petite...ou l'inverse! Se pose donc la question d'explicitier ces échelles caractéristiques pertinentes.

2.1.1 Description à l'échelle macroscopique

La physique classique utilise des champs qui, tout en étant moyennés à des échelles grandes devant la taille caractéristique de la structure du matériau, sont

finement résolus devant l'extension des systèmes. Le déplacement électrique ou le champ de contrainte élastique en sont deux exemples.

Ces champs macroscopiques sont propres à décrire la plupart des propriétés pratiques dont nous avons la perception directe. En effet si l'on considère le contexte technologique décrit au chapitre précédent, celui de la fonctionnalisation du verre par sa surface, il apparaît que les fonctions recherchées relèvent essentiellement d'effets perceptibles à l'échelle macroscopique. Citons par exemple le mouillage des pare-brise ou la transmission/réflexion optique et infra-rouge des vitrages.

Vis à vis de ces champs macroscopiques, les interfaces, dénuées d'épaisseur, jouent le rôle de surfaces *géométriques* de définition des *conditions aux limites de ces champs*. On leur attache une propriété, définie à l'échelle macroscopique, qui spécifie les conditions de passage des champs (angle de contact, coefficient de friction, coefficient de réflexion).

2.1.2 La surface à l'échelle microscopique

Dans les cas simples, ces conditions de passage découlent de caractéristiques macroscopiques des matériaux. On peut alors imaginer une interface abrupte à l'échelle caractéristique du champ : citons les coefficients de Fresnel en optique ou la loi d'Young pour le mouillage. Mais l'effet d'une structure complexe de l'interface, à cette échelle, est souvent difficile à prendre en compte. En absence de dimension caractéristique du champ macroscopique, et c'est le cas de la réponse mécanique, au contraire de l'optique, alors toutes les échelles de taille peuvent être pertinentes. Il faut développer les techniques qui permettent d'engrener les descriptions aux différentes échelles. C'est cette démarche que nous allons brièvement illustrer dans le contexte de l'adhésion des empilements, par un exemple présentant trois échelles caractéristiques.

2.2 Exemple d'approche multiéchelle – Mesure de l'énergie d'adhésion de multicouches

Notre but est d'illustrer la diversité des effets qui peuvent intervenir dans les relations entre structure de l'interface, à l'échelle microscopique, et réponse mécanique – ici une rupture d'adhésion – à l'échelle macroscopique. Cette compréhension est utile ici soit pour prédire la résistance d'un joint adhésif, connaissant la réponse de l'interface à l'échelle microscopique, soit pour mesurer, à partir d'un test macroscopique, la réponse locale d'une interface.

2.2.1 Importance technologique de l'adhésion pour l'application des couches minces

Industriellement, des empilements complexes de couches nanométriques d'oxydes et de nitrures, contenant en outre une couche d'argent, sont déposés à la surface

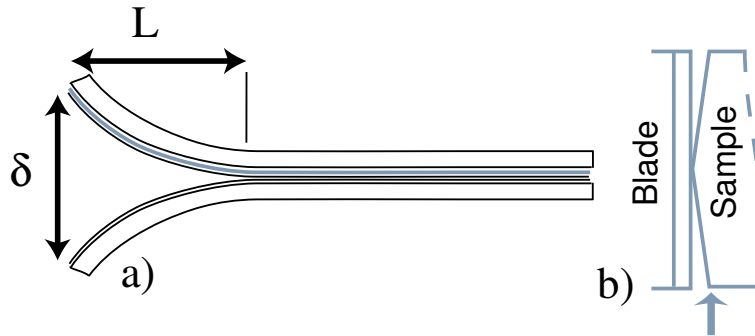


FIG. 2.1 – a) Schéma du sandwich centimétrique de verre servant au clivage et à la mesure d'adhésion d'empilements de couches minces. b) schéma du mode d'amorçage. La flèche indique l'axe de la caméra de mesure optique de l'ouverture.

du verre pour en atténuer la transmission dans le domaine spectral de l'infrarouge tout en maintenant la transmission dans le visible à un niveau élevé. Une telle fonctionnalité optimise le confort thermique.

Durabilité, résistance et aptitude à la mise en forme à chaud – pour le bombage d'un pare-brise par exemple – nécessitent une adhésion optimale. Or, dans le cas de métaux nobles comme l'argent, donc peu réactifs, l'adhésion aux oxydes est médiocre. Il faut donc comprendre les propriétés de ces interfaces.

Par ailleurs, la mesure de l'adhésion de tels empilements est rendue difficile par la faible épaisseur et le caractère rigide et fragile du substrat de verre flotté. Cette question m'a conduit à proposer un montage expérimental original¹ de mesure d'énergie d'adhésion dans ces empilements par clivage instrumenté.

2.2.2 Mesure par clivage – Echelle macroscopique

Résumons ici les caractéristiques du système utilisé. Des empilements d'épaisseur totale inférieure à 100 nm, simplifiés mais présentant cependant les interfaces pertinents, sont déposés sur des lames de verre flotté, d'épaisseur 2,13 mm. Les échantillons, d'environ 7 cm de long, sont construits à partir des lames de verre par collage d'un renfort, également en verre flotté, et de même épaisseur, mais non revêtu (Figure 2.1 a)). L'épaisseur du joint de colle est d'environ 20 μm . La propagation de la fissure est contrôlée en imposant l'ouverture δ grâce à un coin monté sur un vérin. L'ouverture est mesurée grâce à une caméra, et la longueur de la fissure L directement sur l'éprouvette avec une règle.

La réponse mécanique peut être calculée dans le cadre de la flexion de poutres élastiques en petites déformations (Kanninen, 1973). On en tire le taux de restitution de l'énergie élastique G , proportionnel à la ténacité interfaciale du joint.

¹Développé par P. Naël.

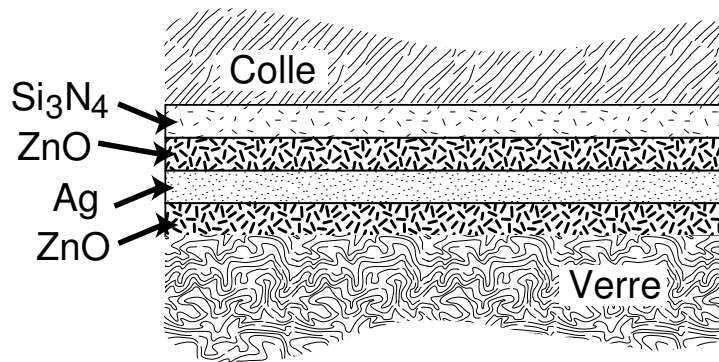


FIG. 2.2 – Description schématique des empilement de couches étudiés. L'épaisseur typique totale d l'empilement est de 50 nm. Le joint de colle est d'environ 20 μm .

2.2.3 A l'échelle atomique

Parmi les plus remarquables de nos observations figure le fait que la rupture se fait de façon parfaitement interfaciale au sein de l'empilement (Figure 2.2) : tant l'observation au microscope AFM que l'analyse de surface par XPS montre que la séparation se fait à une interface bien définie dans l'empilement et l'on en conclut qu'il s'agit de l'interface de plus faible adhésion. La rupture est donc parfaitement interfaciale à l'échelle de ces couches nanométriques.

En outre nous avons observé que dans les empilements de type ZnO/Ag/ZnO l'interface Ag/ZnO présente une énergie d'adhésion de 2,4-2,6 J/m², bien supérieure à celle de l'interface ZnO/Ag (1,4-1,6 J/m²). Cette asymétrie remarquable semble en désaccord avec la notion même d'énergie d'adhésion.

En fait c'est la structure microscopique de l'interface qui donne lieu à ce phénomène. Deux structures différentes pour les deux interfaces ZnO/Ag et Ag/ZnO sont tout à fait envisageables car le dépôt par pulvérisation cathodique est très énergétique et laisse donc le matériau hors d'équilibre. On peut penser que ZnO/Ag est moins adhérent que Ag/ZnO car l'Ag mouille mal ZnO (et donc ZnO mouille bien l'argent) : la structure d'interface pourrait refléter ce phénomène.

L'effet prononcé de la structure sur l'adhésion suggère :

1. d'identifier et comprendre ces structures, ce qui pour des interfaces enterrées, nécessite des outils adaptés : spectroscopie *in situ* pendant le dépôt ou *ex situ* par microscopie électronique à transmission ;
2. de maîtriser l'élaboration de l'interface à travers le contrôle des conditions de dépôt (flux, environnement, température du substrat).

Cette combinaison de méthodes de dépôt et d'analyse adaptées doit permettre de mieux comprendre ces matériaux complexes et leur réponse mécanique

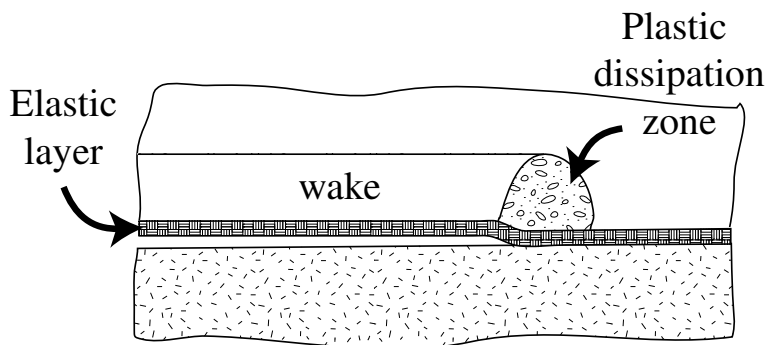


FIG. 2.3 – Description schématique de la zone plastique de taille micrométrique qui se développe en fond de fissure lors du clivage. L’empilement, nanométrique, n’est pas représenté à l’échelle. Le champ de déformation plastique est écranté par une fine couche élastique. Cette configuration est celle du modèle de Suo, Shih et Varias (Suo et al., 1993).

et – peut-être – d’optimiser l’adhésion des couches déposées par les procédés industriels.

2.2.4 Dissipation plastique – Echelle micrométrique

Comme mentionné précédemment, on voudrait assimiler le taux de restitution de l’énergie élastique G à l’adhésion w entre les deux couches les plus faibles de l’empilement. C’est incorrect : les valeurs obtenues sont bien supérieures aux valeurs attendues. Ainsi la valeur 0.7 à 0.9 J/m² obtenue pour l’adhésion d’une interface Si₃N₄/Ag, semble environ trois fois supérieure aux valeurs mesurées par les techniques de goutte sessile pour des interfaces peu adhésifs.

Le système présente donc une dissipation additionnelle, dont l’origine est la réponse plastique de la couche de colle ². Ce mécanisme est largement discuté dans la littérature (Wei et Hutchinson, 1999; Suo et al., 1993; Tvergaard et Hutchinson, 1992). Nous mesurons donc en fait l’adhérence du joint adhésif, c’est à dire l’adhésion amplifiée par la dissipation additionnelle qu’elle suscite.

La taille de la zone de déformation plastique R (Figure 2.3) est de l’ordre de

$$R = \frac{EG}{\sigma_y^2} \quad (2.1)$$

où E et σ_y sont le module et la contrainte d’écoulement plastique du polymère. En prenant $E \simeq 2$ GPa et $\sigma_y \simeq 30$ MPa, on obtient une taille de la zone plastique R de l’ordre du micron.

²Nous considérons la contribution viscoélastique négligeable car l’expérience est conduite de façon quasistatique.

La grandeur à estimer est bien sûr l'amplification de l'adhésion G/w . Elle dépend de façon sensible des détails du comportement physique et mécanique du système en pointe de fissure : épaisseur de la couche élastique écrantant le champ de déformation plastique, limite élastique et détails de la loi de comportement plastique du polymère, confinement du joint. En l'absence de données plus précises sur la loi de comportement, il est impossible d'estimer ce facteur et nous faisons donc simplement l'hypothèse qu'il est constant sous réserve que le joint de colle soit appliqué de façon reproductible : les valeurs de taux de restitution de l'énergie mesurées, et donc d'adhérence, seront donc *proportionnelles* à l'adhésion, avec un coefficient inconnu.

Il serait intéressant d'approfondir la compréhension de ces mécanismes de dissipation plastique. Pour ce faire, le clivage serait un bon système d'étude car les différents paramètres pertinents sont ajustables :

1. l'adhésion w ;
2. les propriétés mécaniques du joint polymérique et en particulier le module élastique et le seuil de plasticité ;
3. la configuration du joint et en particulier l'épaisseur de la couche élastique au dessus de l'interface de rupture.

2.3 Conclusion

Grâce aux échelles de taille bien différenciées de son architecture, notre test de clivage illustre comment l'effet de la structure interfaciale, à l'échelle atomique, se propage et s'amplifie à travers la dissipation mécanique plastique, à l'échelle micrométrique, pour affecter les grandeurs macroscopiques telles que force de rupture adhésive d'un système de taille centimétrique. Cet exemple illustre comment le détail de la structure à chaque échelle de taille affecte de façon spécifique la réponse macroscopique.

Outre la mesure d'adhésion de couches, ce dispositif expérimental se prête à des expériences bien contrôlées sur la propagation de fissures, par exemple pour comprendre le rôle de la plasticité en pointe de fissure – ici par la déformation de la colle – ou la propagation dans des milieux hétérogènes (D. Dalmas et D. Vandembroucq).

Au chapitre suivant, nous abordons la question du couplage entre interfaces : la question qui émergera sera celle de la limite des faibles distances de couplage et des problèmes suscités par le passage d'une échelle macroscopique à une échelle proche de la structure du matériau.

Article reproduit

E. Barthel, O Kerjan, P. Nael and N. Nadaud, "Asymmetric Silver to Oxide Adhesion in Multilayers Deposited on Glass by Sputtering", *Thin Solid Films*, 473 (2005) 272-7.

Chapitre 3

Surfaces couplées

*En général, si les fourches de nos pouces et de nos index s'adaptent
et s'entrecroisent avec netteté, je me sens à l'aise pour la soirée.*

J. Renard, L'Ecornifleur

Ollendorf, 1892.

3.1 Couplage d'interfaces planes parallèles

L'interface, telle que nous l'avons définie précédemment, est perçue par les champs macroscopiques à travers les conditions aux limites qu'elle impose. Il en résulte que deux interfaces, séparées d'une distance comparable à la portée de ces champs, interagissent.

C'est là un cadre extrêmement général. Par exemple l'interaction capillaire latérale entre deux corps flottants résulte de la déformation de la surface de l'eau mouillant ces corps. L'énergie associée est minimale si ces corps viennent au contact, ce qui amène deux bougies flottant dans un bac d'eau à se mettre à couple (Dushkin et al., 1995).

Le couplage de deux interfaces par de tels champs macroscopiques conduit à une forme générale de la réponse. C'est elle qui nous intéresse ici et que nous mettons en évidence à travers un parallèle entre l'interaction de van der Waals d'une part et le contact élastique sur un système à couche d'autre part (Barthel et al., à paraître). Les calculs deviennent vite complexes : c'est pourquoi nous nous attachons au cas le plus simple, celui des interfaces planes parallèles.

Nous montrons ensuite comment, dans la limite des faibles distances, la description macroscopique est perdue, ce qui impose de réintroduire les détails de la structure du système. En poursuivant l'étude de nos deux exemples, nous ferons ainsi apparaître la difficulté qu'il y a à décrire précisément la limite faible distance – pourtant pertinente pour l'adhésion – de l'interaction de van der Waals : il est alors nécessaire de tenir compte de la *dépendance spatiale* de la réponse diélectrique. De même, nous verrons la *structure* sous-jacente de la couche confinée entre deux surfaces mettre en défaut la théorie macroscopique

du couplage élastique entre interfaces, dans la limite des faibles distances.

3.2 Description sommaire des systèmes

3.2.1 Couplage électromagnétique – interactions de van der Waals

Comprendre la contamination particulaire, le comportement des matériaux granulaires, la stabilité des dispersions colloïdales, le fonctionnement des systèmes micromécaniques, c'est comprendre les interactions entre *surfaces* (Israelachvili, 1992), cet ensemble assez disparate de forces – électromagnétiques, entropiques, capillaires – qui face à l'inertie et la gravité s'expriment aux tailles caractéristiques submicroniques.

Dans le contexte de l'adhésion des couches minces, on a déjà mentionné que l'adhésion entre les oxydes et les métaux nobles est faible (par. 2.2). En effet ils ne se prêtent pas à la formation d'une interphase réactive. Il en résulte que la contribution de l'*interaction de van der Waals* à l'énergie d'adhésion peut ne pas être négligeable : c'est le concept qu'ont en particulier défendu F. Didier et J. Jupille dans leurs études des interfaces métal/oxyde (Didier et Jupille, 1993). Or les interactions de van der Waals résultent de la perturbation, par la surface en regard, du champ électromagnétique rayonné par les fluctuations de densité électronique. Elles se décrivent donc à partir des modes propres d'un champ macroscopique harmonique couplant deux interfaces planes parallèles.

3.2.2 Couplage élastique – mécanique des couches

Le couplage élastique est bien connu dans le domaine de la mécanique des solides : citons par exemple le cas classique du couplage élastique entre dislocations. De même, la perturbation du champ élastique par une interface résulte en une interaction : par exemple, l'interaction d'une dislocation avec une surface.

Le cas qui nous intéresse ici est la compréhension de la réponse mécanique d'une couche adhérente à un substrat déformable. Le contexte technologique est celui de la réponse mécanique de couches fonctionnalisantes au cours du procédé industriel de transformation ou durant la vie du produit : protection du substrat, résistance de la couche à la rayure, à la fissuration et au délaminage pendant déformation ou traitement thermique.

J'ai déjà mentionné l'importance des phénomènes de contact dans l'endommagement superficiel des verres (par. 1.2) et les systèmes revêtus ne font pas exception. Du point de vue mécanique, il est donc nécessaire de discerner les paramètres qui gouvernent la stabilité des couches lors de telles sollicitations, et donc de comprendre le contact sur un substrat revêtu. Le cadre le plus simple, celui des déformations purement élastiques, que je considère ici, est utile pour comprendre la réponse des matériaux fragiles (Lawn et al., 1994), et touche en outre directement, à travers la méthode d'Oliver et Pharr (Oliver et Pharr,

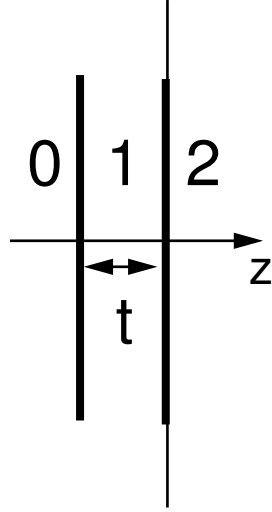


FIG. 3.1 – Schéma du couplage entre interfaces 0/1 et 1/2 à travers le milieu 1 d'épaisseur t .

1992) à l'analyse des mesures du module et de la dureté de couches minces par nanoindentation.

Ce problème axisymétrique et donc d'élasticité bi-dimensionnelle fait apparaître un potentiel biharmonique et sa solution est déterminée par les conditions aux limites sur les interfaces planes parallèles.

3.3 Réponse de deux interfaces planes parallèles couplées

La symétrie du système de la figure 3.1 selon les plans parallèles à x, y appelle une transformée de Fourier¹ de vecteur d'onde k dans ce plan. Alors la réponse à une sollicitation d'amplitude $A(k)$ placée en z' , en tenant compte du couplage entre deux interfaces, par un champ D de laplacien ($n = 1$) ou bilaplacien ($n = 2$) nul, se traite en résolvant un système du type

$$\left(w_0^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right)^n D(k, z) = 0 \text{ pour } z < -t \quad (3.1)$$

$$\left(w_1^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right)^n D(k, z) = A(k)\delta(z - z') \text{ pour } -t < z < 0 \quad (3.2)$$

¹ou équivalente, selon la symétrie.

$$\left(w_2^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right)^n D(k, z) = 0 \text{ pour } 0 < z \quad (3.3)$$

et en appliquant les conditions aux limites définies par la nature du problème sur les interfaces et à $z = \pm\infty$.

Nous abordons ici successivement le cas de l'interaction de van der Waals qui se calcule à partir de l'énergie des modes propres du système couplé, puis le cas du couplage élastique à travers une couche adhérente à son substrat et présentant une surface sans frottement.

3.3.1 Fluctuations électromagnétiques du champ confiné

Le calcul de l'énergie électromagnétique d'un système hétérogène constitué de deux interfaces planes parallèles distantes de t délimitant des milieux de constantes diélectriques ϵ_i a fait l'objet d'approches diverses, plus ou moins simples ou plus ou moins générales (Chan et Richmond, 1975; Dzyaloshinskii et Kats, 2004). Toutes font appel à la fonction de réponse électromagnétique couplant les deux interfaces parallèles. Les modes de fluctuations de vecteur d'onde k dans le plan parallèle et de fréquence ω_j obéissent aux équations 3.1-3.3 où $n = 1$ et

$$w_i = \sqrt{\epsilon_i \omega_j^2 + k^2} \quad (3.4)$$

On peut alors calculer la réponse en tout point de l'espace. Par exemple, la réponse locale à une sollicitation de vecteur d'onde k localisée à l'interface s'écrit

$$D_{(0,0)}(k, t) = -\frac{2\pi}{w_1} \frac{1}{\mathcal{D}et} \quad (3.5)$$

avec

$$\mathcal{D}et = 1 - \exp(-2w_1 t) \Delta_{01} \Delta_{12} \quad (3.6)$$

et

$$\Delta_{ij} = \frac{w_i - w_j}{w_i + w_j} \quad (3.7)$$

La forme de cette fonction de Green D est caractéristique de problèmes d'interfaces couplées par des champs macroscopiques. On reconnaît en particulier dans $\mathcal{D}et$ le déterminant provenant de la résolution du système linéaire d'équation 3.1-3.3, qui couple le facteur de propagation exponentiellement décroissant $\exp(-2w_1 t)$ issu de la forme en laplacien avec les coefficients de contraste de propriété Δ_{ij} qui traduisent les conditions de passage aux interfaces².

²L'équation séculaire $\mathcal{D}et = 0$ en annulant ce déterminant, permet alors de calculer les fréquences propres de ces modes de plasmons de surface couplés, et l'énergie du système \mathcal{F} est obtenue par la somme des énergies des modes propres soit

$$\mathcal{F} = kT \sum_k k^2 \sum_{j=0}^{\text{inf}'} \ln \Delta(i\omega_j, k) \quad (3.8)$$

avec $\omega_j = 2\pi j k T / \hbar$ et le terme $j = 0$ affecté d'un poids 1/2.

3.3.2 Réponse élastique de deux surfaces couplées

La solution au problème de la réponse élastique statique d'un système axisymétrique soumis en surface à un chargement normal se calcule à partir d'un potentiel de bilaplacien nul (Huguet et Barthel, 2000). Dans le cas d'un système à couche, ce potentiel obéit à 3.1-3.3 avec $n = 2$ et $w = k$.

Outre le bilaplacien, la solution du problème de contact sur couche est également plus complexe de par ses conditions aux limites :

1. adhésion parfaite à l'interface soit continuité des déplacements et de la contrainte selon la normale à l'interface ;
2. contact sans frottement soit contrainte de cisaillement nulle à la surface.

Cependant la forme de la solution, issue du couplage entre les surfaces, est à nouveau proche de l'équation 3.5.

Comme en 3.3.1 écrivons la fonction de réponse locale à la surface (Li et Chou, 1997)

$$\mathcal{C}_{(0,0)}(kt) = \frac{2}{E_1^*} \frac{1 + 4bkt e^{-2kt} - ab e^{-4kt}}{1 - (a + b + 4b(kt)^2)e^{-2kt} + ab e^{-4kt}} \quad (3.9)$$

avec $a = \frac{\alpha\gamma_3 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_3}$, $b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1}$, $\alpha = \frac{E_1(1 + \nu_0)}{E_0(1 + \nu_1)}$, $\gamma_1 = 3 - 4\nu_1$ and $\gamma_3 = 3 - 4\nu_0$ où E_1^* est le module réduit de la couche $E_1/(1 - \nu_1^2)$. Cette fonction de réponse possède une forme semblable à la précédente tant par l'expression du dénominateur que par celle des coefficients, communs à la réponse macroscopique d'interfaces couplés.

3.4 Mesure des interactions de van der Waals – limite aux faibles séparations

L'intérêt porté aux interactions de van der Waals a trois causes :

1. elles sont toujours présentes, quoique pas toujours prédominantes, car tout matériau est polarisable ;
2. on sait la *calculer* de façon précise (Chan et Richmond, 1975; Dzyaloshinskii et Kats, 2004), grâce aux approches illustrées au paragraphe 3.3.1 ;
3. on a développé les outils qui permettent de *mesurer* directement les forces de surface, donc également les forces de van der Waals (Israelachvili, 1992).

En 1995, au cours de la thèse de S. Sounilhac, co-encadrée par F. Creuzet et moi-même, un mode vibrant de mesure de forces sous ultra-vide a été développé au laboratoire par D. Abriou. L'analyse des courbes de force obtenues entre pointe de tungstène et substrat oxyde sous UHV fait apparaître deux contributions (Fig. 3.2) : à plus longue distance, une interaction électrostatique, plus importante lorsque l'oxyde est très isolant³ ; à courte distance, une interaction

³A grande distance, la forme de cette interaction n'a pu être reproduite par les modèles les plus simples, qui supposent une densité de charge uniforme en surface et tiennent compte des polarisabilités de la pointe et du substrat. Des hypothèses différentes semblent nécessaire, par exemple une distribution de *dipôles* de surface.

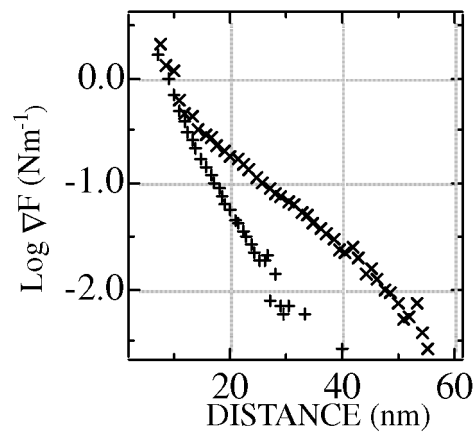


FIG. 3.2 – Gradient de la force d'interaction entre pointe de tungstène et surfaces de rutile stoechiométrique (*) et non stoechiométrique (+). Le comportement à courte portée reflète une interaction de van der Waals tandis que l'épaulement à longue distance est de nature électrostatique : il disparaît lorsque l'échantillon devient bon conducteur à cause de la présence de lacunes d'oxygène (Sounilhac et al., 1999).

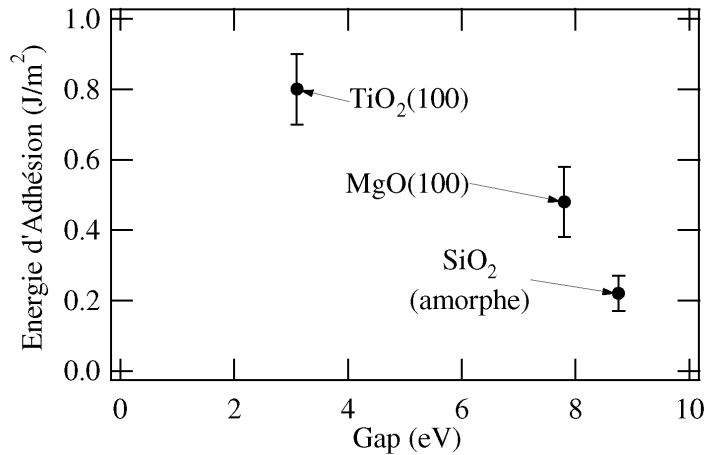


FIG. 3.3 – Energie d’adhésion entre pointe de tungstène et surfaces d’oxydes mesurées par AFM sous ultra-vide (Sounilhac, thèse, 1998).

de type van der Waals :

$$V(d) = \frac{A}{d^2} \quad (3.10)$$

où A est la constante dite de Hamaker. La décroissance du potentiel en $1/d^2$ est caractéristique des interactions de van der Waals et conforme tant aux prédictions qu’aux mesures antérieures (Israelachvili, 1992).

La mesure de l’interaction, à longue distance, est donc possible. Cependant notre but est d’estimer la contribution des interactions de van der Waals à l’énergie d’adhésion (Fig. 3.3). Or cette extrapolation à courte distance pose problème.

3.4.1 Adhésion, dispersion et longueur de coupure

Il est usuel, pour calculer l’énergie d’adhésion résultant des interactions de van der Waals, d’extrapoler le potentiel d’interaction 3.10. Bien sûr, la divergence aux courtes distances d est supprimée par l’introduction d’une longueur de coupure (Oss, 1994; Israelachvili, 1992).

Il semble assez naturel de prendre comme longueur de coupure la distance de contact. On n’a pas suffisamment dit que cette grandeur est très mal définie : des modèles très sophistiqués ont été introduits parfois, qui prennent en compte de façon élaborée les paramètres géométriques de la surface afin de calculer précisément la distance d’approche minimale (Lipkin et al., 1997). En fait, cette approche géométrique est erronée et ses limites peu discutées dans la littérature.

En effet, en considérant à nouveau l’interaction de van der Waals sous la forme de l’équation 3.10, il est nécessaire de réaliser que la forme en $1/d^2$ et l’ex-

pression classique de la constante de Hamaker A résultent d'une approximation à *longue distance* (Dzyaloshinskii et al., 1961), ce qui autorise à faire l'hypothèse d'une réponse diélectrique locale. On s'affranchit bien ainsi des effets de dispersion dans la réponse diélectrique, mais il est alors illusoire de tenter d'extrapoler *cette expression* de l'interaction de van der Waals jusqu'aux distances interatomiques. On pourrait suggérer un parallèle entre les limites de cette approche – qui néglige la dispersion – et les limites de l'approche de Hamaker (1937) à l'interaction de van der Waals – qui néglige les corrélations–.

3.4.2 Limite inverse – énergie d'interface

Pour prendre en compte de façon correcte les effets à courte distance, une approche tenant compte de la dispersion, qui exprime le fait que l'amplitude des fluctuations diélectriques diminue et enfin s'annule pour des fluctuations de période de plus en plus petite, a été formulée par Chan et Richmond (1975). La décroissance de la "constante" de Hamaker à des distances de l'ordre de la longueur de coupure de la constante diélectrique a été ainsi mise en évidence.

Pour le calcul de l'énergie d'adhésion, il est également instructif de considérer l'approche très différente suggérée par Barrera et Duke (1976) et mise en oeuvre par Didier et Jupille (1993). Au lieu de considérer deux interfaces, pour passer ensuite à la limite des distances nulles, ils calculent directement la contribution des fluctuations de charge à l'énergie d'adhésion d'une seule interface. Sous l'hypothèse d'une réponse locale, ils obtiennent alors pour l'énergie interfaciale métal/oxyde

$$\gamma = \frac{\hbar^2}{16\pi} q_c^2 \left[2 \left(\sum \omega_{p,int} \right) - \omega_{p,M} - \omega_{p,O} - \omega_{t,M} - \omega_{t,O} \right] \quad (3.11)$$

où les ω_p et ω_t sont les fréquences de plasmons et des modes transverses de surface et les $\omega_{p,int}$ les modes d'interface solutions de

$$\epsilon_M(\omega_{p,int}) + \epsilon_O(\omega_{p,int}) = 0 \quad (3.12)$$

Il apparaît bien à nouveau une coupure q_c , qui tronque l'intégration sur le vecteur d'onde des fluctuations, ce qui revient à introduire de façon très frustrée et *a posteriori* la dispersion dans un calcul de nature locale. Mais cette autre forme de la coupure fait intervenir l'écrantage de la réponse diélectrique et sa nature est donc très différente de la distance de contact prise en compte en 3.4.1.

En résumé, la prise en compte correcte des effets de dispersion dans la contribution des interactions de van der Waals à l'adhésion est encore à faire. Le gain conceptuel de ce paragraphe en effet ne débouche pas sur un gain pratique : l'écrantage dans les isolants est encore trop mal compris.

3.4.3 Extrapolation à courte distance de l'interaction de van der Waals

S'il est probablement impossible d'extrapoler au contact de façon convaincante les interactions à longue portée et en déduire une adhésion, on peut tout

au moins les mesurer : ce peut être une voie praticable pour départager *expérimentalement* les interactions à très courte portée des interactions à plus longue portée. Un exemple simple, concernant un système tout différent, est explicité plus loin (par. 4.1). Cependant les conditions expérimentales sont particulièrement exigeantes. Il faut en effet que l'instrument de mesure soit suffisamment raide pour éviter les sauts en déplacement lors de l'approche et de la rupture du contact. Cette condition impose donc une excellente sensibilité de détection. Les techniques de mesure ont progressé (Jarvis et al., 1996; Lantz et al., 2001) : ce type d'expérience, toujours très délicate, est désormais accessible. Elles mériteraient attention car seuls quelques résultats de faisabilité ont été jusqu'à présent rapportés.

Notons enfin que les échantillons qui se prêteraient à cette difficile approche expérimentale ne pourraient que rarement rendre compte de la richesse de structure des matériaux déposés par les procédés industriels : stœchiométrie variable, structure des interfaces, contraintes. C'est pourquoi des techniques spécifiques doivent être développées pour s'adresser à ces matériaux (par. 2.2).

3.5 Mise en évidence du couplage élastique – limite aux faibles épaisseurs

3.5.1 Indentation sur couche

Expérimentalement, le couplage élastique entre surface et substrat tel que décrit au paragraphe 3.3.2, et plus en détail par Perriot et Barthel (2004), est bien mis en évidence par des mesures d'indentation sur couches minces (Fig. 3.4), en particulier dans des conditions de bonne adhésion de la couche qui permettent de prévenir la délamination. A la limite des distances caractéristiques $1/k$ petites devant l'épaisseur de la couche t , soit $kt \gg 1$, C tend vers $2/E_1^*$, ce qui veut dire qu'aux faibles pénétrations, la réponse est celle de la couche seule : le champ élastique n'est pas sensiblement affecté par l'interface film-substrat. A l'inverse, on calcule à partir de l'Eq. 3.9 qu'aux grandes tailles de contact $kt \ll 1$, C tend vers $2/E_0^*$, c'est à dire qu'aux grandes pénétrations, la réponse est celle du substrat, l'effet du film étant alors négligeable. L'ordre suivant en kt , fait apparaître le module oedométrique du film, dont la pertinence résulte de la géométrie de confinement. Ce résultat a permis à Gacoin et al. (à paraître) de proposer un modèle analytique simple du contact.

Le cas intermédiaire, où $k \simeq 1/t$ est le plus intéressant : les effets de couplage sont non triviaux. La transition apparaît par exemple dans les expériences de nanoindentation (Figure 3.4). En particulier, le contraste de module E_1/E_0 pilote la pénétration caractéristique à partir de laquelle l'effet du substrat est notable. Pour une couche constituée d'un matériau presque incompressible, l'effet du coefficient de Poisson, à travers le module oedométrique est également particulièrement notable (Barthel et al., à paraître).

Lors d'un essai d'indentation, on n'a accès qu'à la charge appliquée, à la pénétration et à la raideur de contact du matériau. L'utilisation de la méthode

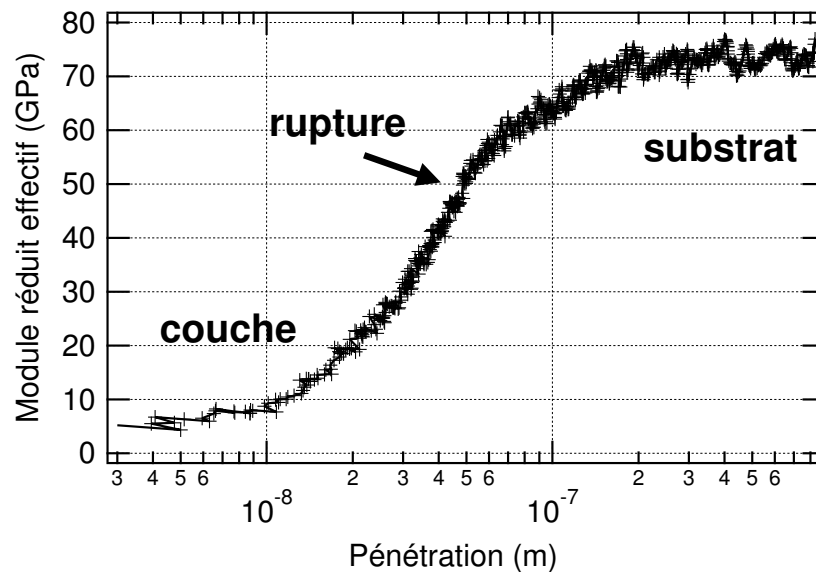


FIG. 3.4 – Module élastique effectif mesuré par nanoindentation sur une couche fragile d'environ 100 nm d'épaisseur (d'après (Briard et al., 2005)). L'évolution du module traduit la transition entre un contact dominé par la couche et un contact dominé par la réponse du substrat. Le couplage élastique entre surface et interface se manifeste par l'augmentation du module réduit effectif avec la pénétration. Un changement de régime apparaît avec la fracturation de la couche.

désormais classique d'analyse, celle d' Oliver et Pharr (1992), conduit à traiter le système comme un demi-espace homogène dont les propriétés mécaniques varient avec la pénétration. Cette approche peut être erronée pour des systèmes à fort contraste élastique et conduire à des erreurs systématiques sur les valeurs de rayon de contact déduites.

Nos travaux actuels visent à mettre en œuvre notre technique de calcul pour mieux analyser l'indentation de couches. En outre, nos résultats peuvent s'étendre au chargement tangentiel (C. Fréty, en cours). Un développement particulièrement pertinent mais difficile prendrait en compte le délaminage de la couche, selon l'approche de Gao et al. (1992) par exemple, afin de proposer une approche simple et des critères qualitatifs dans les problèmes de rayure.

3.5.2 A la limite moléculaire

La couche sollicitée mécaniquement peut avoir une épaisseur comparable à la taille caractéristique de la structure microscopique du matériau. Un cas d'importance technologique est celui des tensioactifs adsorbés aux surfaces pour apporter un effet lubrifiant.

Le contrôle du frottement, la lubrification permettent de limiter l'endommagement des surfaces de verre, par exemple de fibres de verre de renforcement. En effet, constituées de quelques centaines à quelques milliers de filaments de verre dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de microns, les fibres sont, au cours du fibrage, et ce dès que les fibres sont à température ambiante, enduites d'une dispersion aqueuse, appelée ensimage, qui confère à la fibre un ensemble de propriétés spécifiques : cohésion (par un agent liant), compatibilité avec une matrice organique (silanes), résistance mécanique (lubrification, renforcement des défauts). En particulier un effet lubrifiant peut être apporté aux verres silicatés par un composé appartenant à une famille de tensioactifs spécifiques, les tensioactifs cationiques bichaîne. C'est le comportement de ces tensioactifs vis-à-vis de la surface de la fibre et les propriétés mécaniques qui en résultent que nous décrivons ici. Pour ce faire, une expérience spécifique de mesure de forces de surface a été mise au point (thèse de R. Roquigny).

3.5.3 Adsorption de tensioactif

Le tensioactif utilisé était le 1-méthyl-2-noroleyl-3-oleylamidoethyl imidazolium methosulfate (DOAIM), en dispersion aqueuse. Par ellipsométrie (coll. R. Denoyel, Marseille) et mesure d'absorption infra-rouge en réflexion totale atténuée, nous avons caractérisé l'adsorption de cette dispersion sur la surface de la silice. La bicouche formée d'épaisseur environ 3,2 nm est ordonnée et stable.

3.5.4 Caractérisation mécanique de cette couche

Dans une solution à 10^{-2} M de tensioactif, la courbe d'approche observée par mesure de forces de surface présente une répulsion marquée à courte distance, suivie d'un saut (Fig. 3.5). L'amplitude de la répulsion excède de beaucoup les

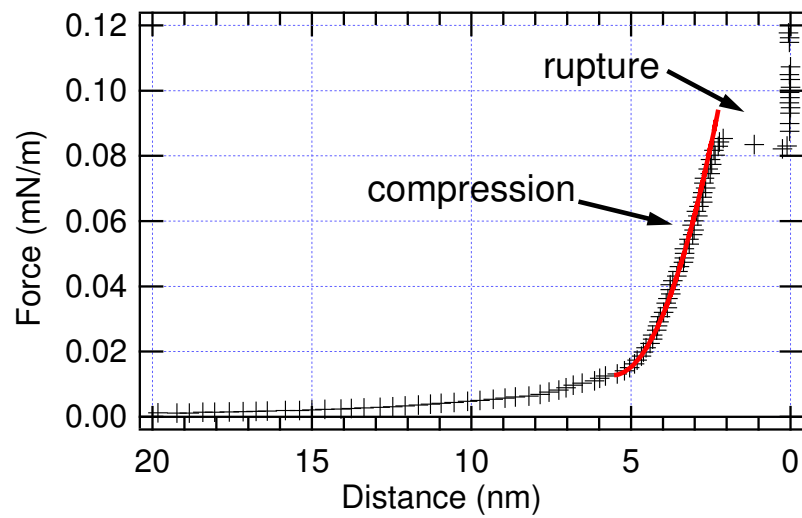


FIG. 3.5 – Compression de deux bicouches de tensioactif adsorbé sur surfaces de silice. L’ajustement quadratique, issu d’un modèle de milieu continu, fait apparaître un module élastique de l’ordre de 20 MPa. En revanche, la rupture brutale, due à l’expulsion d’une bicouche de tensioactif, doit être décrite à l’échelle moléculaire : la distance à laquelle l’enfoncement se produit est déterminé par la taille moléculaire ; l’énergie de rupture par la cohésion intermoléculaire (d’après Barthel et al. (2000)).

amplitudes typiques des forces de surface en milieu aqueux : elle est attribuée à un effet mécanique.

La compression d'une telle couche peut être apparemment décrite initialement par une forme quadratique issue d'un calcul de milieu continu (Richetti et al., 1995; Barthel et al., 2000), et conduit à un module d'élasticité B mesuré ici de l'ordre de 20 MPa.

En l'absence de mesure indépendante d'autres caractéristiques de la réponse mécanique de la couche, on ne peut donc pas affirmer que le comportement microscopique diffère du comportement attendu dans une approche macroscopique. C'est lors de la rupture que la réponse de la couche de tensioactif présente des caractéristiques originales : la rupture est brutale, accompagnée d'un saut de déplacement, qui provient de l'expulsion soudaine d'une bicouche de tensioactif, et diffère notablement du comportement d'endommagement graduel d'une couche macroscopique (Fig. 3.4). En outre on peut dans le même cadre élastique macroscopique calculer l'énergie élastique moyenne stockée par molécule : on trouve alors environ 2,5 kT, qui de façon remarquable, est proche de l'énergie d'interaction entre molécules déduite des isothermes d'adsorption (Roquigny, 2000).

Cette expérience, et la comparaison des comportements aux échelles macroscopiques et microscopiques des figures 3.4 et 3.5 illustrent à nouveau les limitations de l'extension abrupte à l'échelle microscopique d'approches macroscopiques. Cette extension phénoménologique peut fonctionner partiellement, en particulier dans le domaine linéaire, où la forme des distributions de champ subsiste souvent, sans que les paramètres physiques puissent être explicitement mis en rapport avec les constantes matérielles. Mais on ne peut pas rendre compte par une telle extrapolation de comportements plus complexes, fortement non linéaires, comme la rupture de la couche, qui nécessite de prendre en considération la structure aux échelles caractéristiques considérées ⁴.

3.6 Conclusion

La description par le milieu continu est séduisante car elle se prête à des formes génériques – ainsi pour le couplage entre interfaces – et autorise des calculs poussés. Cependant, aux petites échelles, la taille caractéristique de la structure du matériau rend souvent l'hypothèse du champ macroscopique caduque. Une approche à l'échelle adaptée pour comprendre l'origine physique des coefficients de couplage effectifs aux interfaces devient nécessaire. Elle est souvent difficile et une simple extension du résultat du milieu continu peut servir de guide de pensée, sans garantie de validité, en particulier pour les phénomènes non linéaires.

⁴Le cas plus complexe de la contribution de ces couches à la lubrification en présence d'agents à adsorption compétitive comme les silanes est étudiée actuellement (thèse de L. Serreau).

Articles reproduits

A. Perriot et E. Barthel "Contact to a Coated Half-Space : Effective Elastic Modulus and Real Penetration" *Journal of Materials Research* 19 (2004) 600-608.

S. Sounilhac, E. Barthel and F. Creuzet "Long Range Forces and Adhesion Energy between Tungsten and TiO₂(100) Surfaces under Ultra High Vacuum" *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 222-227.

Chapitre 4

Interactions, contact et adhésion

Roméo et Baucis.

J. Renard, Journal, 3 Février 1902.

La Pléïade, 1969

Les phénomènes de contact adhésif ont des implications technologiques multiples, depuis les techniques d'impression et de reprographie à la floraison des vitrages auto-nettoyants en passant par le contrôle de la contamination particulaire en microélectronique. Or la part relative des interactions dont la surface est le siège croît au fur et à mesure que la taille caractéristique des particules décroît et les effets inertiels et gravitationnels avec elle (par. 3.2.1).

Dans les approches expérimentales du contact, cependant, ce ne sont pas ces interactions mais des grandeurs macroscopiques qui sont mesurées, à savoir (Fig. 4.1)¹

1. la force appliquée
2. la pénétration
3. le rayon de contact

De même la propriété technologique – la particule ne colle pas, par exemple, sur un vitrage autonettoyant – se caractérise à l'échelle macroscopique et en pratique, la force d'adhésion, la force minimale à appliquer pour atteindre la rupture du contact, est la grandeur déterminante. C'est le cas par exemple lorsque l'adhésion de particules est estimée par la mesure qualitative de la colonisation en fonction des conditions de nettoyage.

La compréhension des phénomènes déterminants de l'adhésion, pour des systèmes donnés, demande donc qu'on décrive les liens entre grandeurs macroscopiques et phénomènes interfaciaux.

¹Dans la quasi-totalité des dispositifs expérimentaux, deux seulement de ces grandeurs sont mesurées, la troisième devant être déduite sur la base de modèles du contact tels que ceux que nous décrivons ici, ce qui ne facilite pas la *vérification* préalable de ces modèles.

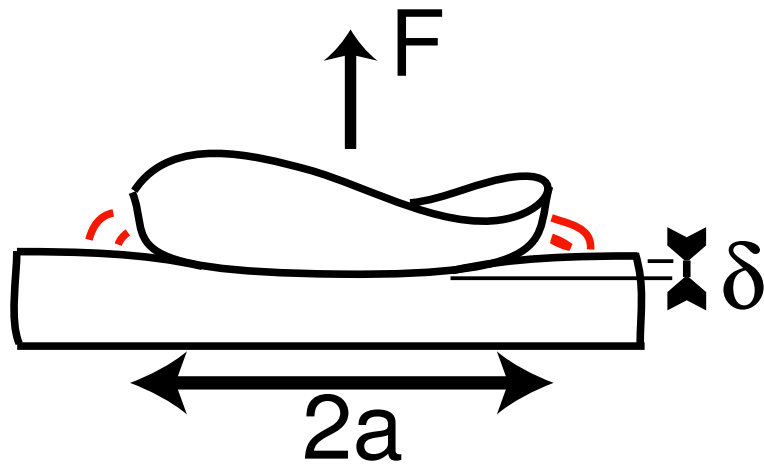


FIG. 4.1 – Variables macroscopiques du contact : force F , pénétration δ et rayon de contact a .

Comme au paragraphe 2.1, où une description à trois échelles de taille nous a permis de rendre compte de l'effet des interfaces à l'échelle atomique sur la force – macroscopique – de clivage, il est nécessaire de trouver des concepts adaptés pour prendre en compte les phénomènes pertinents aux différentes échelles de taille.

Notre but est ici de montrer comment établir un lien entre la physico-chimie des interactions entre surfaces, comme les forces de van der Waals du paragraphe 3.2.1, et la description macroscopique du contact (Fig. 4.1). L'approche mécanique est minimaliste : élasticité linéaire, absence de friction. Le problème central est en effet d'introduire la physique de l'interaction dans la description mécanique. Une clé apportée par Maugis (1992) est le recours à un modèle de zone cohésive, emprunté aux théories de la fracture.

S'appuyant sur ces résultats, notre approche a donc une ambition limitée mais du coup se prête à des développements divers. Sans s'étendre sur les systèmes stratifiés (par. 3.3.2), où l'hétérogénéité du matériau fait apparaître un ensemble de phénomènes nouveaux, dont nous étudions actuellement les effets (Barthel et al., à paraître), mon propos est ici l'adhésion de matériaux à comportement viscoélastique. Ce type de contacts, dans lequel la dépendance temporelle s'est révélée difficile à introduire jusqu'alors, peut en fait être traité par le même formalisme, ce qui montre combien la démarche initiale est simple et puissante.

Les modèles résultant permettront peut-être de mieux comprendre le contact des polymères dans un état fondu ou du verre chaud avec les moules. Une application que l'on a en particulier à l'esprit est celle de la transition brutale, en fonction de la température, d'un état non collant du verre vers un état collant.

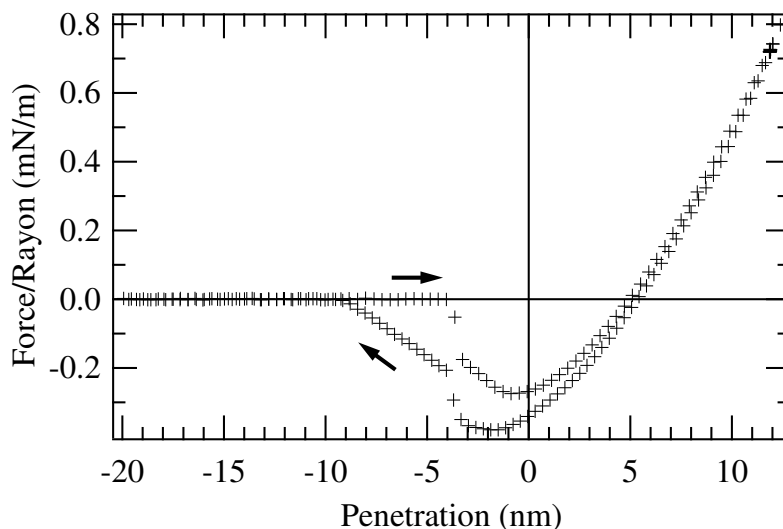


FIG. 4.2 – Interaction, contact et adhésion entre deux surfaces de silice dans une atmosphère d’air desséché. D’après Barthel et al. (1996)

4.1 Contact élastique et modèles

Sur la rupture du contact adhésif, les résultats expérimentaux sont légions. On mentionnera d’abord le test JKR, qui connaît une seconde vie après les travaux de Chaudhury et Whitesides (1992), ainsi que les expériences assez faciles de microscopie à force atomique. Mais la question étant celle du passage de l’interaction à l’adhésion, il est nécessaire de mesurer simultanément les variables macroscopiques du contact *et* les interactions entre ces mêmes surfaces juste avant (ou après) le contact. De tels résultats expérimentaux, eux, restent rares.

4.1.1 Adhésion de la silice

L’un d’eux a été obtenu par J.L. Loubet en 1994. En effet, grâce à l’utilisation d’un appareil de grande raideur, développé par A. Tonck à l’Ecole Centrale de Lyon, il pouvait obtenir des informations d’une qualité incomparable sur le contact entre surfaces. En particulier, la stabilité mécanique de l’instrument de mesure, rendue possible par un excellent rapport signal sur bruit dans la détection de la force, a permis la mesure du "profil" force-distance complet, sans instabilité mécanique², du contact entre une sphère et un plan de silice sous atmosphère desséchée (Barthel et al., 1996).

²Sans mentionner d’innombrables *gags* expérimentaux, l’intérêt d’utiliser un système de mesure *rigide* est déjà apparu dans la description de la méthode de clivage par insertion de coin (par. 2.2.2).

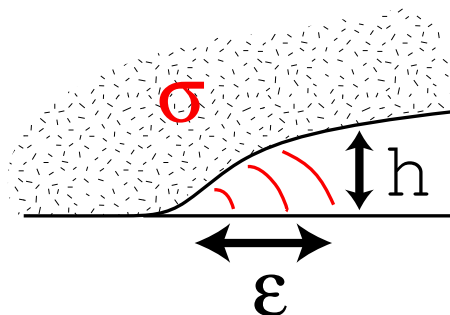


FIG. 4.3 – Le couplage physique entre surfaces est représenté par une zone dite "cohésive" (ici d'extension ϵ et d'ouverture maximale h) en périphérie du contact où la contrainte de surface σ dépend de la distance entre celles-ci. On essaye de représenter cette dépendance de façon aussi physique que possible.

C'est pour comprendre ces courbes originales (Fig. 4.2) et ainsi analyser le rôle des interactions entre surfaces dans le contact adhésif que j'ai développé le modèle qui suit.

4.1.2 Modèles du contact adhésif élastique

Contexte et besoins

Le contact adhésif élastique a fait l'objet de nombreux modèles. La nécessité – et la difficulté – d'inclure l'effet sur l'adhésion de corps mécaniquement complaisants des interactions à longue portée, telles que celles décrites au paragraphe 3.2.1, a été exposée dès 1934 par Derjaguin (1934). Un historique succinct des vicissitudes de la question peut être trouvé dans Maugis (1992). Une version plus complète, cocktail de géopolitique et de rebondissements scientifiques, mériterait d'être écrite.

S'inspirant de développements proposés dans le domaine de la fracture, Maugis (1992) propose d'ajouter l'interaction adhésive à un contact de type hertzien par un modèle de zone cohésive (schéma 4.3) : l'interaction entre les surfaces est donc injectée sous forme de conditions aux limites dans le problème mécanique du contact élastique. Si de nombreux calculs numériques avaient été menés dans des cadres conceptuels proches, l'originalité du modèle de D. Maugis est d'apporter une solution analytique très simple au problème.

De façon remarquable, ce modèle permet de rendre compte en détail de toutes les caractéristiques mesurées du contact entre sphères de silice (Fig. 4.2, y compris, au prix d'une généralisation simple (Barthel, 1998b; Kim et al., 1998), dans la configuration où les surfaces ne sont plus au contact mais encore en interaction ; de toutes les caractéristiques sauf une : la présence d'un saut³

³de force, bien sûr...

à la rupture du contact, juste avant le segment linéaire caractéristique d'une interaction de pont capillaire. En effet, notre analyse montre que le modèle de D. Maugis, pour les valeurs de contraintes d'interactions présentes ici, prévoit une courbe continue. Il faudrait une interaction décroissant bien plus rapidement pour donner lieu à une instabilité mécanique (de la surface) et un tel saut. On peut en fait en conclure que *deux* types d'interactions agissent ici : l'une, à très courte portée, engendre le saut en force; l'autre, due à un pont capillaire, est mesurable à "grande" distance. Ainsi l'interaction à longue distance entre deux surfaces de silice en atmosphère desséchée est certes due à la présence d'un ménisque d'eau adsorbée, mais elle ne peut expliquer la totalité de l'adhésion mesurée. Ce résultat implique l'existence, en outre, d'une interaction à plus courte portée, par exemple de nature chimique (Vigil et al., 1994)⁴.

Modèles

Pour rationaliser ces observations, il fallait être capable de considérer des natures d'interaction arbitraires dans un modèle de contact adhésif élastique. La difficulté, pour intégrer l'interaction entre surfaces au problème mécanique, est la suivante :

1. les conditions aux limites du problème mécanique sont imposées par la distribution de contraintes de surface;
2. à travers la réponse mécanique, cette distribution de contrainte conditionne les déplacements de surface;
3. les déplacements de surface, à travers le potentiel d'interaction, déterminent les contraintes de surface.

Par construction, la difficulté suscitée par la nécessaire autocohérence du modèle est gommée dans le modèle de Maugis. En effet l'usage d'une contrainte indépendante de la distance entre surfaces (soit un potentiel linéaire) supprime la condition 3 et simplifie l'approche.

Pour traiter le problème dans sa généralité, j'ai développé des modèles de contact qui intègrent explicitement la zone cohésive de façon autocohérente. La méthode adoptée généralise celle développée par Sneddon (1965). En bref, un choix judicieux de la base utilisée pour décrire les champs de contrainte et de déformation en surface diagonalise la relation entre ces deux champs et permet simultanément de les exprimer en fonction des conditions aux limites du contact (Huguet et Barthel, 2000).

Dans ce cadre, plusieurs résultats ont été obtenus (Barthel, 1998a) :

1. on peut établir un ensemble de modèles autocohérents exacts du contact adhésif élastique avec des descriptions arbitraires du potentiel d'interaction entre les surfaces;

⁴C'est parce que ce type d'expérience permet de séparer la contribution des interactions à longue distance de la contribution des interactions à courte distance qu'elles peuvent être mises en œuvre dans le cadre du problème de l'adhésion métal/oxide (par. 3.4).

2. on peut imposer la forme de la distribution spatiale de la contrainte au lieu d'imposer le potentiel d'interaction : on obtient un modèle approché avec une formulation faible qui limite les difficultés numériques ;
3. ces différents modèles font tous apparaître que pour une adhésion donnée w , seule est pertinente – pour des variations maximales de l'ordre de 10% – la longueur caractéristique de décroissance λ de l'interaction entre les surfaces : elle est imposée par la relation $w \simeq \lambda\sigma$, où σ est la contrainte d'interaction caractéristique. Les autres variables telles que la forme du potentiel d'interaction jouent un rôle mineur.

En conclusion, une description plus fine du contact adhésif élastique est inutile : il est seulement nécessaire, à adhésion donnée, de faire apparaître les distances caractéristiques d'interaction, tout autre paramètre ayant un effet modéré sur le résultat. Cette observation découle de ce que pour des potentiels d'interaction raisonnables, ce sont simplement la résultante et le moment des efforts adhésifs qui déterminent le résultat.

4.2 Contact viscoélastique adhésif

En traitant la viscoélasticité comme une élasticité différée, le modèle précédent se prête à une généralisation au cas du comportement viscoélastique linéaire. Cette généralisation est directe – au moins en principe – si l'on suppose, de façon naturelle à l'échelle macroscopique, le découplage entre dépendance spatiale et dépendance temporelle de la réponse mécanique⁵. Le calcul peut se dérouler de façon systématique à partir de l'approche développée précédemment. Il faut cependant admettre que les expressions résultantes sont *un peu lourdes* (Haiat et al., 2002).

Heureusement, sous l'hypothèse que la zone cohésive est d'extension petite comparée à la zone de contact, la solution se simplifie considérablement car l'intégrale exprimant le couplage entre les champs de déformation intérieur et extérieur au contact s'établit directement en fonction de la valeur du champ pertinent *à la limite du contact* (Barthel et Haiat, 2002).

La solution se scinde alors en deux solutions couplées par ce simple scalaire :

1. celle de la fissure viscoélastique linéaire qui relie la dissipation viscoélastique consécutive à la propagation de la fissure à l'énergie d'adhésion ;
2. celle du contact viscoélastique qui doit en particulier rendre compte de la relaxation viscoélastique de la contrainte dans la zone de contact.

ce qui permet de lui donner une forme simple.

4.2.1 Critère de collage d'un corps viscoélastique

Pour simplifier, en s'appuyant sur les idées du paragraphe 4.1.2, nous introduisons une formulation affaiblie de l'autocohérence dans la zone d'interac-

⁵Ce découplage signifie qu'à notre échelle de description, chaque partie du système se décrit par une loi de comportement identique. Cette hypothèse va devenir graduellement inexacte à mesure que l'on se rapproche d'une taille caractéristique du matériau.

tion (Haiat et al., 2002). Soit alors w l'énergie d'adhésion, a le rayon de la zone de contact, ϵ et σ l'extension et la contrainte caractéristique dans la zone cohésive (Fig. 4.3) et ϕ et ψ les fonctions de réponse viscoélastique de fluage et de relaxation respectivement.

Supposons, après contact, une vitesse de retrait du poinçon $d\delta/dt$. La continuité de la contrainte normale en $r = a$ impose alors⁶

$$\int_0^t \psi^*(t - \tau) \frac{d\delta}{d\tau} d\tau = g(a(t)) \quad (4.1)$$

Le membre de gauche exprime la relaxation des contraintes sous le poinçon – c'est notre problème intérieur – tandis que $g(a(t))$ couple cette solution au problème extérieur, celui de la fissure viscoélastique. Dans notre solution un traitement autocohérent semblable à celui de Schapery (1989) apparaît naturellement et on obtient

$$g(a) = -\frac{\pi}{4} \sigma \sqrt{2a\epsilon} \quad (4.2)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{\epsilon}{t_r} \quad (4.3)$$

$$w = \frac{2g(a)^2}{\pi a} \phi_1^*(t_r) \quad (4.4)$$

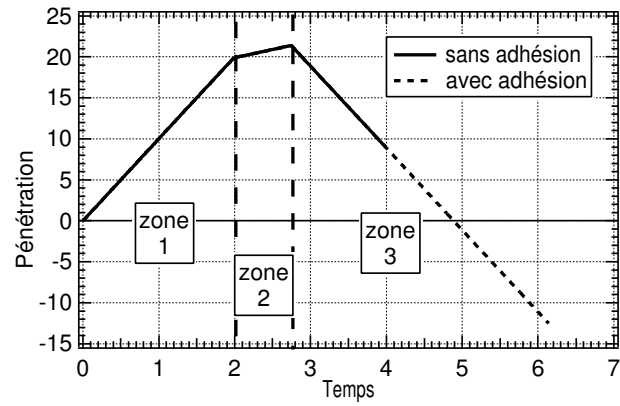
où $\phi_1^*(t) = \frac{2}{t_r^2} \int_0^t \tau \phi^*(t - \tau) d\tau$, t_r est le temps de résidence de la zone d'interaction et da/dt la vitesse de la fissure. Les trois équations 4.2-4.4 déterminent ϵ , t_r et surtout $g(a(t))$ en fonction de la vitesse de la fissure da/dt . Couplées à l'équation 4.1, elles permettent de résoudre complètement le problème du contact adhésif sur un massif viscoélastique.

Si l'on recherche une interprétation simple, ces résultats permettent en particulier de définir un critère de collage, valable bien sûr dans ce cadre viscoélastique linéaire uniquement. La quantité $2g(a)/\sqrt{\pi a}$ a ici le rôle d'un facteur d'intensité de contrainte effectif, comme le montrent les équations 4.2 et 4.4. Alors l'équation 4.1 a pour conséquence un retard entre l'amorce du mouvement de retrait de la sphère et le moment où la zone de contact recule (Figure 4.4). Pour une vitesse de retrait de la sphère $d\delta/dt$ donnée, si la relaxation est trop rapide, la concentration de contraintes au bord du contact est insuffisante pour le restreindre : les matériaux ont collé.

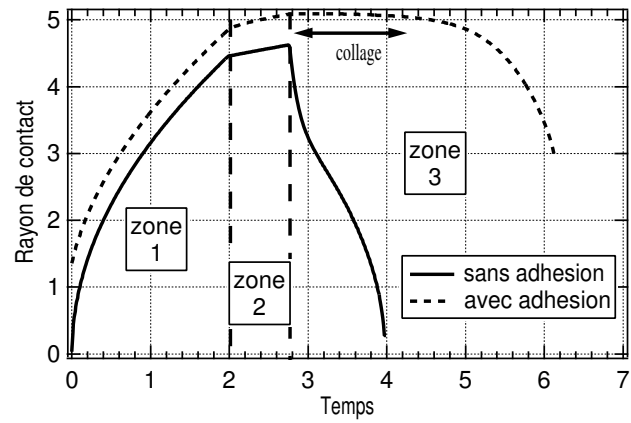
4.2.2 Champ local et champ lointain

Pour mieux comprendre les déformations en pointe de fissure et leur effet, il est nécessaire d'y appréhender la distribution des contraintes. Dans un cadre linéaire comme celui que nous avons considéré, le facteur d'intensité des

⁶La valeur exacte de la borne inférieure de l'intégrale, définie précisément dans les articles cités et remplacée ici par 0, dépend de l'histoire du système avant collage. Elle est généralement de peu de conséquence sur le résultat.



a)



b)

FIG. 4.4 – Effet de l'adhésion sur l'histoire du rayon de contact (b) pour un chargement simple (a). La réponse viscoélastique est supposée exponentielle avec un rapport 10 entre les modules instantanés et les modules au repos. L'adhésion introduit principalement une "période de collage" où le rayon de contact ne diminue pas bien que la séparation entre les corps soit augmentée.

contraintes est le paramètre pertinent dont il convient de préciser la relation avec les grandeurs macroscopiques mesurées.

Dans le cas viscoélastique cette relation est établie par l'équation 4.1. En comparant celle-ci avec les équations 4.2-4.4, on constate que le problème du contact viscoélastique adhésif est régi par deux temps caractéristiques, l'un t_r déterminé à l'échelle locale par le comportement du matériau en rupture – notre problème extérieur –, l'autre t à l'échelle macroscopique par le contact – notre problème intérieur –. A ces deux échelles de temps sont associés deux modules d'élasticité effectifs $\phi_1^*(t_r)^{-1}$ et $\psi^*(t)$ qui peuvent différer notablement lors de la rupture d'adhésion.

Un autre cas semblable : celui du contact avec un système inhomogène tel qu'un matériau stratifié. En effet, pour un contact adhésif élastique quelconque, de rayon a , et en introduisant δ_0 la pénétration dans le cas non adhésif, δ la pénétration dans le cas adhésif, et S la raideur de contact, un bilan énergétique montre que de façon exacte

$$\frac{1}{2}(\delta_0 - \delta)^2 \left(\frac{dS}{da} \right) = 2\pi a w \quad (4.5)$$

Par ailleurs, le problème de la zone cohésive peut être traité de façon autocohérente par

$$g(a) = -\frac{\pi}{4} \sigma \sqrt{2a\epsilon} \quad (4.6)$$

$$w = \frac{2g(a)^2}{\pi E_{loc} a} \quad (4.7)$$

où E_{loc} est un module effectif local à l'échelle de la taille de la zone cohésive ϵ . Ainsi, on relie les variables macroscopiques telles que la pénétration δ (Eq. 4.5) aux caractéristiques locales de la zone de décohésion (Eqs 4.6 et 4.7). En particulier, dans le cas d'un système à couche, le module effectif macroscopique $dS/2da$, du fait de l'interaction élastique avec le substrat, peut différer notablement du module effectif local E_{loc} (Perriot et Barthel, 2004).

Dans ces deux cas apparaît une relation non triviale entre le facteur d'intensité des contraintes $g(a)$, qui décrit le champ local et les grandeurs macroscopiques telle que la pénétration δ : deux élasticités effectives sont associées à chacune de ces échelles de taille soit parce que le système est hétérogène, soit parce que les temps caractéristiques pertinents sont différents.

De ce fait les relations qui décrivent habituellement le contact avec un substrat élastique homogènes sont modifiées. Notre perception des équations du contact adhésif telles que celles du modèle JKR *stricto sensu* où par accident la force d'arrachement est indépendante des paramètres du comportement mécanique tels que le module élastique est inexacte. Comme pour l'analyse de données d'indentation (Barthel et al., à paraître) (par. 3.5.1), ces nouvelles descriptions doivent être prises en compte pour comprendre l'adhésion de ces systèmes complexes (Tardivat et al., 2001).

4.3 Conclusion – Comportement mécanique local et structure

Les modèles de zone cohésive permettent d'aborder, dans le cadre de l'élasticité linéaire et de ses variantes, les problèmes de contact adhésif d'une manière efficace. Les cas complexes des matériaux dépendants du temps ou, comme décrit succinctement, stratifiés apportent une richesse nouvelle au comportement de ces contacts. La relation entre variable macroscopique et description locale du champ de déformation en pointe de fissure, caractérisée par le facteur d'intensité des contraintes, est non triviale car les temps ou les échelles caractéristiques régissant chacune de ces deux parties du problème sont alors différents.

La rançon de la simplicité : une évaluation correcte du facteur d'intensité des contraintes par une théorie *linéaire en petites déformations*, même dans ces systèmes plus complexes, est-elle utile ? si l'on considère des matériaux réels, une telle rupture purement fragile est en fait peu courante, et les modèles élastiques linéaires sont alors limités dans leurs capacités prédictives.

En effet, considérons par exemple un système élastique mais de faible module, comme un élastomère de PDMS de module 100 MPa : une contrainte de van der Waals est alors de l'ordre de grandeur du module ce qui suppose localement de grandes déformations et des écarts à l'élasticité. De même, pour une adhésion usuelle de l'ordre de (0.1 J/m²), la taille de la zone cohésive qui apparaît est

$$a \simeq \frac{2Ew}{\pi\sigma^2}. \quad (4.8)$$

de l'ordre de 10⁻⁹ m ce qui est également trop petit pour préserver une approche de milieu continu.

Il est donc nécessaire d'intégrer dans de tels modèles une description pertinente du comportement en pointe de fissure. Cependant, la démonstration expérimentale de ces insuffisances est elle même limitée, en particulier parce que les valeurs indépendantes de l'énergie d'adhésion sont difficiles à obtenir. Alors, le calcul linéaire est utile sous réserve que la zone non-linéaire soit de petite taille, le raccordement à un modèle par ailleurs élastique restant alors efficace, en introduisant alors une énergie d'adhésion effective ou adhérence.

Articles reproduits

E. Barthel, X.Y. Lin et J.L. Loubet, "Adhesion energy measurements in the presence of adsorbed liquid using a rigid surface force apparatus", J. Colloid Interface Science 177 (1996) 401-6.

E. Barthel et G. Haiat, "A Simple Model for the Adhesive Contact of Viscoelastic Spheres", Langmuir 18 (2002) 9362-70.

Chapitre 5

Matériaux, structure et déformation à l'échelle locale

*Virtus elastica provenit ex partibus aeris tenueribus quae maxima
vi propelluntur per materiam subtilem in poros corporis tensi flexi
vel compressi qua parte sunt latiores.*

François Monteil, Physicae Cursus, 1716.

Manuscrit.

5.1 Couplage de la déformation et de la structure

Classiquement les expériences visant à déterminer la réponse mécanique des corps sont menées à l'échelle macroscopique. Dans ces expériences on cherche à réaliser un chargement simple, par exemple homogène, et à mesurer la réponse du matériau.

Deux circonstances peuvent amener à vouloir mesurer la réponse mécanique à l'échelle locale. Il peut se faire que le volume de matériau disponible soit trop faible pour être sondé avec des moyens d'investigation macroscopiques. C'est souvent le cas des couches minces. Par ailleurs la réponse mécanique elle-même peut dépendre de la taille caractéristique de la sollicitation, comme la réponse plastique à l'échelle locale de matériaux percus – macroscopiquement – comme fragiles. Pour quantifier de tels phénomènes, il est nécessaire de solliciter le matériau et de mesurer sa réponse à une échelle adaptée et donc de développer des expériences mécaniques *locales*.

Au delà de la mesure de la réponse mécanique, il est également désirable de trouver dans la structure du matériau l'origine physique du comportement mécanique en espérant alors la maîtriser par l'architecture du matériau. La caractérisation structurale s'impose donc tant avant déformation qu'après pour peu que des déformations importantes, affectant la structure du matériau, aient été imposées. Ainsi se pose la question de la *caractérisation structurale* à l'échelle locale.

Une démarche cohérente nécessite donc :

1. la maîtrise de la structure des matériaux ;
2. la caractérisation de cette structure ;
3. la mesure à l'échelle pertinente des propriétés mécaniques ;
4. la caractérisation de la structure après déformation.

Pour illustrer cette démarche, nous considérons ici deux exemples dans lesquels nous corrélons structure du matériau et réponse mécanique dans des systèmes de faible extension spatiale.

Le premier exemple concerne des films minces à porosité ordonnée. Le but est d'analyser la structure complexe de ce matériau afin d'en comprendre l'effet sur la réponse mécanique. La structure du film avant déformation a été caractérisée par la diffraction de rayons X, l'adsorption de gaz, et la spectroscopie Infra-Rouge en transmission ; la réponse mécanique par nanoindentation. On cherche à comprendre l'effet des conditions d'élaboration du matériau sur la structure, et donc sur la réponse mécanique.

Le second exemple procède à l'inverse : l'indentation, même par des indentateurs Berkovich, relativement plats, impose de fortes déformations à l'échantillon. C'est cet effet que nous utilisons ici, car il nous permet d'obtenir à l'échelle locale, et donc en limitant la fracture, les déformations nécessaires à activer la plasticité d'un matériau fragile comme la silice. Pour comprendre cette plasticité, nous quantifions la déformation résiduelle grâce à une technique de spectroscopie locale, la spectroscopie Raman. Nous tentons ainsi d'établir une loi de comportement de la silice à travers la mesure spectroscopique du champ de déformation résiduel après microindentation.

5.2 Réponse mécanique de couches de silice mésoporeuse

5.2.1 Couches mésoporeuses – fonctionnalité et exigences mécaniques

Les *films* sol-gel à mésoporosité ordonnée ne quittent pas leur statut de matériaux prometteurs : on *peut envisager* des applications dans l'électronique ou l'optique, grâce à leur faible constante diélectrique ; dans la catalyse, grâce à leur forte surface spécifique ; et dans la filtration, grâce à leur porosité contrôlée. Cependant, chacune de ces applications requiert une tenue mécanique suffisante de la couche. Sans entrer dans le détail de la tenue mécanique des films, on recherche pour ces revêtements mésoporeux à la fois une forte adhérence vis-à-vis du substrat et des propriétés de dureté et d'élasticité compatibles avec l'application désirée.

Or dans le cas de ces films minces poreux, plusieurs éléments rendent l'analyse difficile. D'une part la chimie de ces films minces ne permet pas de synthétiser des matériaux massifs. D'autre part, la structure poreuse est complexe

est doit être prise en compte en détail. En effet, si c'est la densité totale qui intervient au premier ordre, des échelles diverses de porosité apparaissent et affectent la réponse (Roberts et Garboczi, 2000; Rice, 2005).

5.2.2 Couches modèles : structure et moyens d'analyse

Pour mieux comprendre les processus de déformation réversible et irréversible de ces matériaux, nous avons caractérisé des couches modèles, épaisses d'environ 500 nm, par nanoindentation¹. Ces couches de silice, synthétisées par polymérisation sol-gel autour de phases micellaires de tensioactifs, présentent une porosité monodisperse et ordonnée à l'échelle de quelques nanomètres, appelée mesoporosité.

Deux types de matériaux ont été synthétisés : l'un à partir de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), l'autre à partir d'un copolymère tribloc poly (éthylène oxyde)-poly (propylène oxyde)-poly (éthylène oxyde)(PE6800) de masse molaire 6800 g mol⁻¹ beaucoup plus élevée. La micellisation de ces agents tensioactifs au cours de la gélification de la matrice silicatée conduit à la création de pores sphériques ou sphéroïdaux de taille nanométrique. Afin de libérer la porosité, le structurant est éliminé par un traitement thermique. En outre, dans certaines conditions de synthèse, l'interaction entre micelles provoque leur mise en ordre. Les matériaux étudiés ici présentent une telle structure ordonnée dérivée d'empilement de sphères. Elle est de type hexagonale compacte dans le cas du CTAB et orthorhombique à faces centrées dans le cas du PE6800.

Cependant une autre porosité, dite microporosité, intérieure aux murs, inévitable lors des synthèses sol-gel, doit aussi être prise en compte. Tant l'agent structurant que le traitement thermique de condensation affectent cette structure des murs de silice du matériau. En outre il est impossible de contrôler indépendamment ces deux types de porosités. C'est pourquoi il est nécessaire de les mesurer chacune par des techniques adaptées.

Ici la porosité a été caractérisée en combinant diffraction de RX² et adsorption de gaz (technique dite "BET") sur films³. Nous avons également utilisé la mesure de la fréquence de vibration du mode LO₃ de la silice par spectroscopie infrarouge en transmission (Fig. 5.1). En effet il semble que ce mode soit sensible, pour les silices poreuses, à la structure du matériau, sans qu'il soit encore clairement établi quelles caractéristiques structurales – et quelles échelles – sont déterminantes. Des résultats récents suggèrent que ce mode est de façon dominante révélateur de la structure des murs de silice et indépendant de la microporosité (Gallardo et al., 2002; Takada et al., 2004).

Nous avons ensuite corrélié le module élastique et la dureté avec les données structurales. Dans le cas du PE6800 (Fig. 5.2), qui pénètre initialement les parois de la silice, du fait de la présence de chaînes hydrophiles longues, le module avant traitement thermique, et donc en présence de l'agent structurant, est très faible (2.5 GPa). Ce résultat est en accord avec l'absence de pic LO₃, caractéristique

¹Projet qui impliqua E. Craven, N. Chemin, A. Perriot et M. Klotz.

²Au LPS, Orsay (P.A. Albouy)

³Développée et mise en œuvre à l'IEM de Montpellier (A. Ayrat)

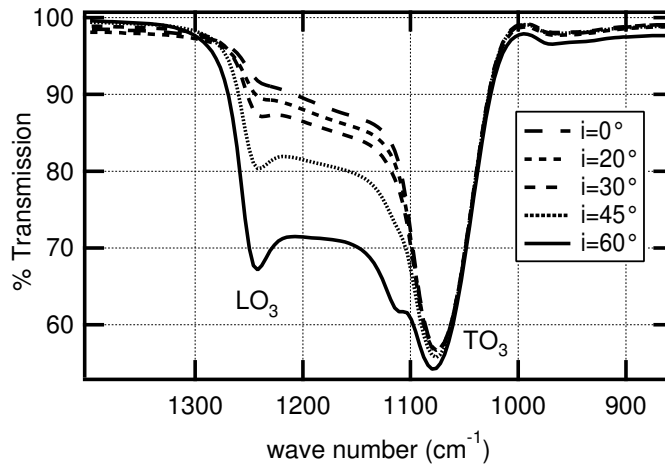


FIG. 5.1 – Apparition en incidence oblique du mode longitudinal LO_3 dans le spectre d'absorption d'une couche mince en transmission. La levée de dégénérescence des modes LO et TO est proportionnelle à la polarisabilité du matériau et permet donc une caractérisation de l'état de densification de celui-ci.

des silices hybridées par des organiques. Un matériau identique, structuré par le CTAB, qui possède une tête cationique de petite taille et ne pénètre pas les murs, présente un module 4 fois supérieur (10 GPa) et un pic LO_3 bien identifié. La contribution de la matière organique ($E \simeq 100$ MPa) à la réponse mécanique est négligeable. Cependant, la densité en silice étant environ deux fois plus élevée dans le cas du matériau structuré par le CTAB, ce seul fait peut justifier l'amélioration d'un facteur quatre, selon une dépendance quadratique en la densité parfois observée dans les gels de silice (Woignier et al., 1998). L'effet d'une structure plus compacte du matériau des murs n'est donc pas prouvé ici.

Cependant, après traitement thermique à 450 °C, les agents structurants ont été pyrolysés et le contraste entre les deux systèmes a disparu : grâce à une contraction plus importante du matériau structuré par le PE6800, initialement moins dense en silice, les deux matériaux présentent des porosités totales identiques, de l'ordre de 33 %. Seule différence notable, la taille des pores, environ deux fois plus grande dans le cas du matériau structuré par le PE6800. Enfin, d'après l'analyse IR la position des pics LO_3 est identique pour les deux types d'agents structurants. On s'attend donc à des réponses mécaniques semblables, ce qui est bien approximativement le résultat obtenu expérimentalement. En utilisant des modèles simples de calcul de la réponse mécanique de poreux (Roberts et Garboczi, 2000; Rice, 2005) des valeurs de module réduit des murs de 27 GPa pour le matériau structuré au CTAB et de 33 GPa pour le matériau structuré au PE6800 sont calculés. Ces résultats sont un peu inférieurs aux valeurs de module élastique trouvées dans le cas de couches de silice dénuées

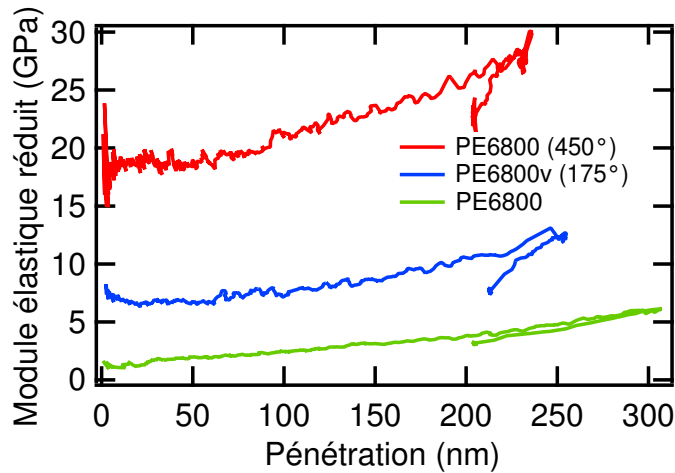


FIG. 5.2 – Module réduit effectif d’un revêtement de silice mésoporeuse structurée par un copolymère triblock PE-PO-PE en fonction du traitement thermique appliqué.

de microporosité pour des déplacements identiques du pic LO_3 (Takada et al., 2004). Nous avons donc bien identifié la structure de la silice qui forme les murs.

Il est intéressant de noter que le module et la dureté du matériau PE6800 sont meilleures d’environ 20% que celle du matériau CTAB. Sans écarter une différence minimale de l’état de condensation, qui pourrait être la source de cette faible variation sans être détectée par l’InfraRouge, on peut aussi évoquer une structure de la silice modifiée en surface des pores (Almeida et Pantano, 1990). Si tel est le cas, on pourrait comprendre que le matériau structuré par le CTAB ait pour une nature de silice identique des performances mécaniques inférieures : la surface de murs est considérablement plus grande à cause de la plus faible taille de pores.

Ces premiers résultats montrent comment la mesure de la réponse mécanique du matériau doit être confrontées aux résultats de l’analyse structurale aux différentes échelles pertinentes. De nombreuses perspectives sont ouvertes par ce type d’approche : rôle de la géométrie de la structure poreuse ; optimisation du matériau des murs par le choix des précurseur, de la chimie, du traitement thermique ; mesure d’autres propriétés mécaniques, comme la ténacité ou l’adhésion.

5.3 Etude de la densification des matériaux vitreux autour d'un indenteur - Loi de comportement

Il est à noter cependant combien l'indentation, dont l'objet est de provoquer une forte déformation du matériau, est un processus endommageant. Pour en comprendre l'effet, il est donc également nécessaire d'analyser la structure du matériau *après* indentation afin de comprendre les processus déterminant les déformations irréversibles.

Ici notre but est différent. Il s'agit de déterminer le champ de déformation subi lors d'une indentation afin d'en déduire une loi de comportement.

5.3.1 Densification et enjeu technologique

La silice et les verres silicatés sont des archétypes de matériaux fragiles. Mais leur fragilité s'entend à l'échelle macroscopique : il existe une taille caractéristique, de l'ordre de quelques microns, en dessous de laquelle la déformation plastique est plus favorable que la propagation de fissure (Rhee, 2001).

Aux échelles plus faibles, ce comportement en déformation irréversible des matériaux vitreux est en outre caractérisé par un phénomène plus ou moins important de densification, en plus de l'écoulement en cisaillement classiquement observé dans les matériaux métalliques. On distingue ainsi les verres normaux, dont le comportement en plasticité est proche de celui des métaux, qui se déforment plastiquement à volume constant, des verres anormaux, qui subissent une densification importante en déformation irréversible. Cette densification est autorisée par la structure de liquide figé, qui n'a pas la compacité maximale, de ces matériaux.

La compréhension et la maîtrise du poids relatif de la densification et de l'écoulement en cisaillement permettrait de mieux contrôler la rayabilité de la surface des verres en limitant l'apparition de fracture sous l'effet de la rayure (figure 5.3).

5.3.2 Analyse locale

Du fait de l'apparition de la fissuration aux échelles plus grandes, seul un faible volume de matériau est disponible pour l'analyse expérimentale de la silice ou du verre densifié ; ou alors il faut confiner le matériau, ce qui est malaisé aux pressions de l'ordre de 10 GPa et n'est guère possible que sur de petits échantillons grâce aux cellules à diamants, qui imposent un chargement hydrostatique.

Notre approche a ici été d'utiliser la spectroscopie Raman pour déterminer la distribution des zones densifiées après indentation⁴ (Perriot et al., 2005).

⁴Projet mené avec A. Perriot et D. Vandembroucq, en collaboration avec B. Champagnon (LPCML)

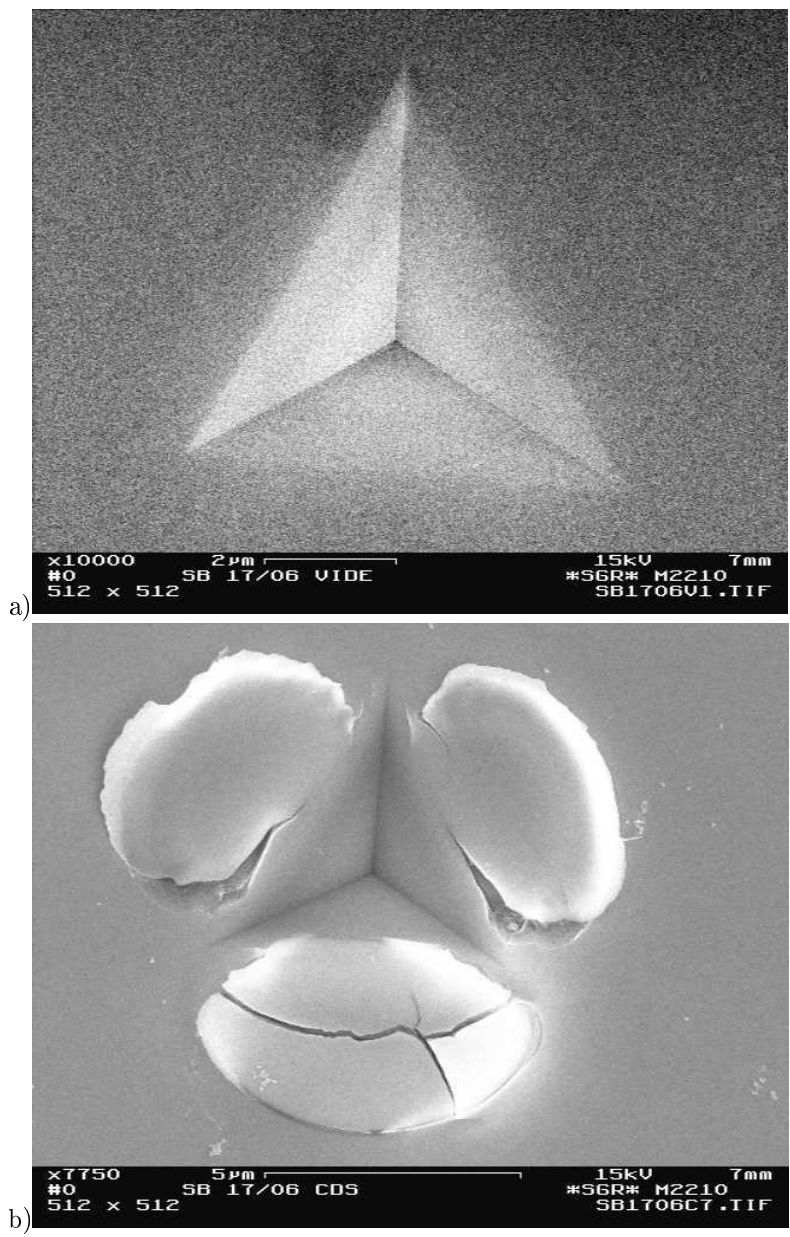


FIG. 5.3 – Indentation de profondeur identique dans un film de silice mésoporeuse (a) et dans le même après remplissage de la porosité par des particules de CdS (b). Le blocage de la déformation plastique par le remplissage des pores favorise la relaxation des contraintes par la délamination du film

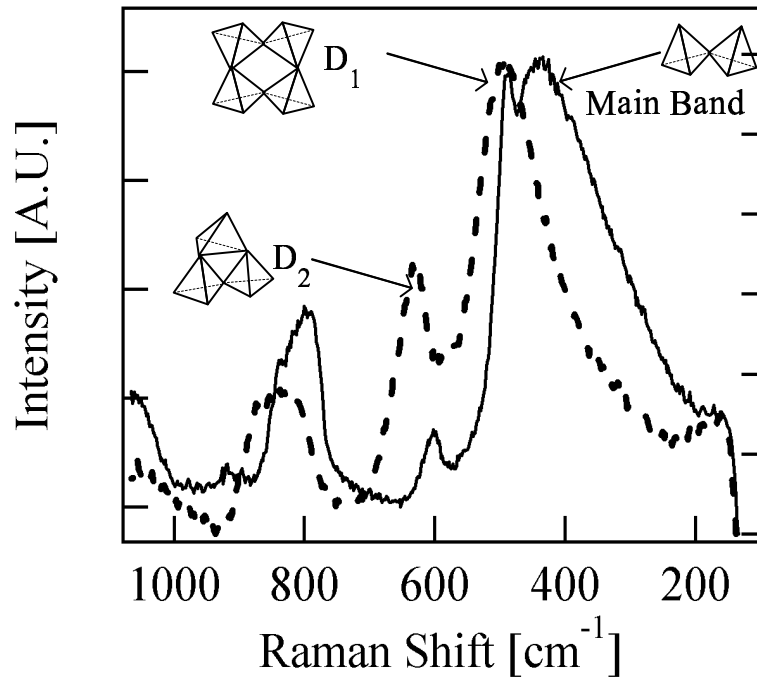


FIG. 5.4 – Spectres Raman de silice fondue (trait plein) et de silice fondue puis densifiée d'environ 20 % par indentation (pointillés). La position et l'intensité du pic D₂ sont particulièrement sensibles à la densité de la silice.

En effet, le spectre Raman de la silice présente deux pics dont la position et l'intensité varient de façon détectable lorsque le matériau est densifié (Figure 5.4). Attribués aux cycles de 3 et 4 tétraèdres de silice, ils ont également été reconnus comme peu sensibles aux contraintes élastiques. Nous choisissons donc ces pics comme des marqueurs, caractéristiques de la densité de la silice.

Par ailleurs, l'excitation et le signal étant tous les deux dans le domaine des longueurs d'onde optiques, la résolution spatiale de la technique est de l'ordre de 2 μm .

Cette technique permet donc d'établir des distributions de densité de la silice avec une résolution spatiale d'environ 2 μm . Nous avons choisi d'analyser des indents d'environ 30 μm de côté, afin de respecter un compromis entre résolution spatiale de la méthode de détection et fissuration excessive des indents. En effet, pour cette taille d'indent, une fissuration limitée apparaît, dont nous faisons l'hypothèse qu'elle n'altère pas sensiblement le phénomène de densification.

Une distribution de densité après indentation représentative figure en 5.5. On remarque en particulier la forme oblongue de la zone densifiée qui résulte de l'écoulement non conventionnel de la matière. On peut alors tenter d'établir une loi de comportement capable de rendre compte de cette distribution de

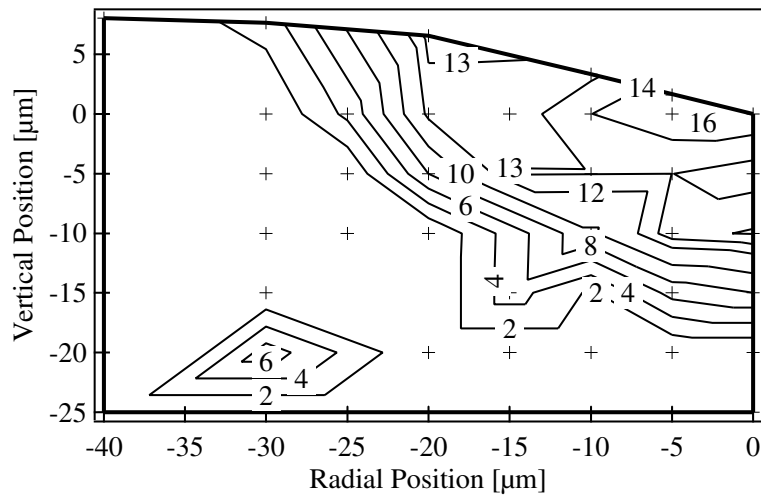


FIG. 5.5 – Carte de densité d’une section d’indent Vickers (20 N) dans la silice, établie par microspectroscopie Raman à partir de la position de la bande D2. La densification provoque un aplatissement de la zone de déformation plastique.

déformation résiduelle.

5.3.3 Identification d’une loi de comportement

Pour tenir compte de la densification dans la loi de comportement, un modèle inspiré de l’approche de Drucker-Prager pour la réponse des milieux divisés a été adopté. Mais le cisaillement qui, dans les milieux divisés, entraîne une expansion du matériau favorise ici la densification. La pente de la surface limite de plasticité est donc inversée.

Un tel modèle est insuffisant : des calculs préliminaires par éléments finis montrent que la forme de l’écrouissage adoptée affecte notablement le gradient de densité dans l’indent. Cet effort de modélisation, qui est encore en cours de développement en collaboration avec G. Kermouche de l’ENISE, devrait apporter une compréhension fine de la réponse mécanique de la silice à l’échelle micronique. Nous travaillons en outre à l’extension de ces techniques à d’autres verres.

5.4 Conclusion

Dans certains matériaux, la mesure locale de la structure et de la réponse mécanique est nécessaire pour étayer notre maîtrise des propriétés mécaniques. Pour de tels matériaux, il est donc nécessaire de développer et de coupler des techniques mécaniques et spectroscopiques adaptées à l’échelle locale.

Le poids croissant donné à la microstructuration des matériaux appelle à multiplier les approches semblables. Citons par exemple les microfaisceaux de RX pour l'étude structurale locale (Gourrier et al., 2005) ou des expériences de chargement mécanique en compression pure à l'échelle locale par la technique des micro-piliers (Greer et Nix, 2005).

C'est sans doute à ces échelles, où la mécanique s'interface à la physique, que des progrès majeurs dans notre compréhension seront prochainement réalisés.

Articles reproduits

A. Perriot, D. Vandembroucq, E. Barthel, V. Martinez, L. Grosvalet, Ch. Martinet, and B. Champagnon, "Raman Microspectroscopic Characterization of Amorphous Silica Plastic Behavior", *Journal of the American Ceramic Society*, à paraître.

N. Chemin, E. Barthel, A. El Mansouri, A. Ayrat and M. Klotz "Impact of the templating agent on the mechanical properties of ordered mesoporous silica thin films" soumis.

Chapitre 6

Conclusion

Il y a bientôt neuf ans que je suis dans la maison du Seigneur. Je devrais donc être avancée dans la perfection, mais je suis encore au bas de l'échelle. Cela ne me décourage pas et je suis aussi gaie que la cigale.

Thérèse de Lisieux, lettre n° 202, 1896.
in Correspondance Complète, Ed. du Cerf, 1972-4

La physique classique du XIXème est un excellent cadre pour décrire les propriétés d'usage des matériaux verriers, fonctionnalisés ou non, celles qui viennent à la perception de l'utilisateur à travers les champs macroscopiques usuels.

Dans ce cadre, les surfaces interviennent comme lieu géométrique de définition des conditions aux limites : un coefficient – par exemple le coefficient de réflexion de Fresnel ou le coefficient de frottement – les quantifie.

Pour des matériaux plus complexes – empilement de couches à fonction optique, surface rugueuse – le calcul de ce coefficient, c'est-à-dire la réponse effective de la surface, est délicat. Plusieurs échelles peuvent être pertinentes, ce que j'ai illustré ici par l'exemple simple du couplage entre réponse mécanique macroscopique et physico-chimie de l'interface dans un joint adhésif, ou par celui plus complexe du couplage entre surfaces et du contact adhésif.

En mettant l'accent sur la nécessité de considérer l'ensemble des échelles de taille pertinentes, on fait apparaître que l'architecture du système complet est importante. Mais c'est à l'échelle submicrométrique que l'on doit désormais s'attacher prioritairement du fait des possibilités *nouvelles* offertes par les techniques d'élaboration, d'analyse et de modélisation en développement. J'ai là aussi proposé deux exemples d'exploration de la structure locale de matériaux silicatés en relation avec leurs propriétés mécaniques.

C'est cette physique à l'orée de la mécanique qui offre en effet la voie de progrès la plus large. On peut espérer dépasser les propriétés de l'interface uni, du matériau homogène, en proposant des matériaux structurés, dont la réponse est alors dominée par le rôle majeur dévolu aux interfaces. L'élaboration de ces matériaux, l'analyse de ces interfaces et la compréhension de leur rôle est

donc un axe de recherche primordial dont le succès conditionnera nos prochaines technologies.

Bibliographie

- Almeida, R. M., Pantano, C. G., 1990. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 68, 4225–32.
- Barrera, R., Duke, C. B., 1976. *Phys. Rev. B* 13, 4477.
- Barthel, E., 1998a. On the description of the adhesive contact of spheres with arbitrary interaction potentials. *J. Colloid Interface Sci.* 200, 7.
- Barthel, E., 1998b. Surface deformations, spring stiffness and the measurement of solvation forces. *Thin Solid Films* 330, 27–33.
- Barthel, E., Haiat, G., 2002. A simple model for the adhesive contact of viscoelastic spheres. *Langmuir* 18, 9362–9370.
- Barthel, E., Lin, X. Y., Loubet, J. L., 1996. Adhesion energy measurements in the presence of adsorbed liquid using a rigid surface force apparatus. *J. Colloid Interface Sci* 177, 401.
- Barthel, E., Perriot, A., Chateauminois, A., Fretigny, C., à paraître. Elastic contact to nearly incompressible coatings – stiffness enhancement and elastic pile-up. *Phil. Mag.* .
- Barthel, E., Roquigny, R., Sounilhac, S., 2000. Forces de surface et contact : Les derniers nanomètres. *Mec. Ind.* 1, 667–674.
- Briard, R., Heitz, C., Barthel, E., 2005. Crack bridging mechanism for glass strengthening by organosilane water-based coatings. *Journal of non crystalline solids* 351, 323–330.
- Chan, D., Richmond, P., 1975. A general theory of free energies of inhomogeneous spatially dispersive media. *J. Phys. C : Solid State Phys.* 8, 2509–2521.
- Chaudhury, M. K., Whitesides, G. M., 1992. Correlation between surface free energy and surface constitution. *Science* 255, 1230–1232.
- Derjaguin, B. V., 1934. Untersuchungen über die reibung und adhäsion. *Kolloid Z.* 69, 155.

- Didier, F., Jupille, J., 1993. The van der waals contribution to the adhesion energy at metal-oxide interfaces. *Surf. Sci.* 314, 378.
- Dushkin, C. D., Kralchevsky, P. A., Yoshimura, H., Nagayama, K., Nov. 1995. Lateral Capillary Forces Measured by Torsion Microbalance. *Physical Review Letters* 75, 3454–3457.
- Dzyaloshinskii, I. E., Kats, E. I., 2004. Casimir forces in modulated systems. *J. Phys. : Condens. Matter* 16, 5659–5667.
- Dzyaloshinskii, I. E., Lifshitz, E. M., Pitaevskii, L. P., 1961. *Adv. Phys.* 10, 165.
- Gacoin, E., Fretigny, C., Chateauminois, A., Perriot, A., Barthel, E., à paraître Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts. *Trib. Let.* .
- Gallardo, J., Duran, A., Di, M., Almeida, R. M., 2002. Structure of inorganic and hybrid SiO_2 sol-gel coatings studied by variable incidence infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 298, 219–225.
- Gao, H. J., Chiu, C. H., Lee, J., 1992. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. *Int. J. Solids Structures* 29, 2471–2492.
- Gourrier, A., Garcia-Gutierrez, M., Riekel, C., 2005. Investigation of the structural deformation mechanisms induced by microindentation in a thermotropic liquid crystalline copolyester using synchrotron x-ray microdiffraction. *Macromolecules* 38, 3838–3844.
- Greer, J. R., Nix, W. D., 2005. Size dependence of mechanical properties of gold at the sub-micron scale. *Applied physics A Materials science and processing* 80, 1625–1629.
- Haiat, G., Huy, M. C. P., Barthel, E., 2002. The adhesive contact of viscoelastic spheres. *Journal of Mechanics and Physics of Solids* 51, 69–99.
- Hamaker, H., 1937. *Physica* 4, 1058.
- Huguet, A.-S., Barthel, E., 2000. Surface forces and the adhesive contact of axisymmetric bodies. *J. Adhesion* 74, 143–175.
- Israelachvili, J. N., 1992. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, San Diego.
- Jarvis, S. P., Yamada, H., Yamamoto, S.-I., Tokumoto, H., Pethica, J. B., 1996. Direct mechanical measurement of interatomic potentials. *Nature* 384, 247–249.
- Kanninen, M. F., 1973. *Int. Journ. of Fracture* 9, 83.
- Kim, K. S., McMeeking, R. M., Johnson, K. L., 1998. *J. Mech. Phys. Solids* 46, 243.

- Lantz, M. A., Hug, H. J., Hoffmann, R., Van Schendel, P. J. A., Kappenberger, P., Martin, S., Baratoff, A., Güntherodt, H.-J., 2001. Quantitative measurement of short-range chemical bonding forces. *Science* 291, 2580–2583.
- Lawn, B. R., Padture, N. P., Cai, H., Guiberteau, F., 1994. Making ceramics "ductile". *Science* 263, 1114–1116.
- Li, J., Chou, T. W., 1997. *Int. J. Solids Structures* 34, 4463.
- Lipkin, D. M., Israelachvili, J. N., Clarke, D. R., 1997. Estimating the metal-ceramic van der waals adhesion energy. *Philosophical Magazine A* 76, 715–28.
- Maugis, D., 1992. *J. Colloid Interface Sci* 150, 243.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1564–83.
- Oss, V., 1994. *Forces Interfaciales En Milieux Aqueux*. Masson.
- Perriot, A., Barthel, E., 2004. Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration. *J. Mat. Res.* 19, 600–608.
- Perriot, A., Vandembroucq, D., Barthel, E., Martinez, V., Grosvalet, L., Martinet, C., Champagnon, B., 2005. Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior. *J. Am. Ceram. Soc.* sous presse.
- Rhee, 2001 .
- Rice, R. W., 2005. Use of normalized porosity in models for the porosity dependence of mechanical properties. *Journal of Materials Science* 40, 983–9.
- Richetti, P., Kekicheff, P., Barois, P., 1995. Measurement of the layer compressibility modulus of a lamellar mesophase with a surface forces apparatus. *J. Phys. II France* 5, 1129.
- Roberts, A. P., Garboczi, E. J., 2000. Elastic properties of model porous ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 3041–3048.
- Roquigny, R., 2000. Adsorption de tensioactifs cationiques bi-chaîne et mesures de forces de surfaces. Ph.D. thesis, Un. Paris VII.
- Schapery, R. A., 1989. *Int. J. Fract.* 39, 163.
- Sneddon, I. N., 1965. *Int. J. Engng. Sci.* 3, 47.
- Sounilhac, S., Barthel, E., Creuzet, F., 1999. Simultaneous atomic force microscopy measurement of long range forces and adhesion energy between... *J. Appl. Phys.* 85, 222.
- Suo, Z., Shih, C. F., Varias, A. G., 1993. A theory for cleavage cracking in the presence of plastic flow. *Acta Metall. Mater.* 41, 1551–1557.

- Takada, S., Hata, N., Seino, Y., Yamada, K., Oku, Y., Kikkawa, T., 2004. Mechanical property and network structure of porous silica films. *Japanese Journal of Applied Physics Part I* 43, 2453–2456.
- Tardivat, C., Hervet, H., Léger, L., 2001. Adhesion evaluation for a stratified system in jkr geometry. *Journal of Adhesion Science and Technology* 15, 1055–1078.
- Tvergaard, V., Hutchinson, J. W., 1992. The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids. *J. Mech. Phys. Solids* 40, 1377–1397.
- Vigil, G., Zhenge-Xu, Steinberg, S., Israelachvili, J., 1994. Interactions of silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 165, 367–385.
- Wei, Y., Hutchinson, J. W., 1999. Models of interface separation accompanied by plastic dissipation at multiple scales. *Int. J. Fract.* 95, 1–17.
- Woignier, T., Reynes, J., Alaoui, A. H., Beurroies, L., Phalippou, J., 1998. Different kinds of structure in aerogels : relationships with the mechanical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 241, 45–52.