



Mécanismes d'endommagement d'empilements de faible adhésion sous contact glissant

Aymar Quarré de Boiry

► To cite this version:

Aymar Quarré de Boiry. Mécanismes d'endommagement d'empilements de faible adhésion sous contact glissant. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066185 . tel-01662410

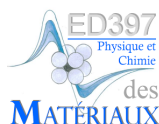
HAL Id: tel-01662410

<https://theses.hal.science/tel-01662410>

Submitted on 13 Dec 2017

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.



Université Pierre et Marie Curie
Physique et Chimie des Matériaux (ED397)

Mécanismes d'endommagement d'empilements de faible adhésion sous contact glissant

Par Aymar Quarré de Boiry

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par M. Davy Dalmas

Présentée et soutenue publiquement le 19 octobre 2017

Devant un jury composé de :

M. Antoine Chateauminois	Examineur
M ^{me} Anne Tanguy	Examineur
M ^{me} Anne Rubin	Rapporteur
M. Christophe Coupeau	Rapporteur
M. Davy Dalmas	Directeur de thèse
M. Jean-Yvon Faou	Invité

À mes parents,

Remerciements

Je remercie en premier Davy Dalmas de m'avoir donné l'occasion d'effectuer ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude de m'avoir encadré pendant trois ans sur ce travail complexe, mais grâce auquel j'ai beaucoup appris. Je remercie également mes autres encadrants, Jean-Yvon Faou pour son implication dans ma thèse, Jérémie Teisseire parti trop tôt, mais qui m'a beaucoup appris et Pierre Jop arrivé en cours de route, mais toujours de bon conseil.

Une thèse s'effectue toujours grâce à un financement et je remercie l'ANRT et Saint-Gobain de donner la possibilité d'effectuer cette belle aventure.

Anne Rubin et Christophe Coupeau ont accepté de lire mon travail avec beaucoup de minutie et d'écrire un rapport. Anne Tanguy et Antoine Chateauminois ont accepté d'être examinateurs. Je les remercie tous de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et des échanges que l'on a pu avoir.

Une thèse expérimentale ne se réalise pas sans utiliser de nombreux dispositifs. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à me familiariser avec des outils parfois complexes. En particulier Estelle Martin, Rémy Dodet et Matthieu Orven pour le temps qu'ils ont passé pour que les dépôts sur la LINA 350 se passent bien. Emmanuel Garre pour les bonnes idées et son aide pour faire des manips en labo de Chimie en toute sécurité. Frédéric Barrières sans qui les manips de rayures n'auraient pas été aussi simples à réaliser.

Les travaux que j'ai pu mener ont suscité l'intérêt de nombreuses personnes au sein de Saint-Gobain Recherche. Je remercie en particulier Xavier Caillet, Alessandro Benedetto, Romain Hivet, René Gy, Xavier Brajer et David Nicolas pour les nombreux échanges que nous avons eu sur les couches minces, les rayures et la mécanique.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont accueillie à Lyon, au LTDS et qui m'ont donné l'opportunité de faire des expériences intéressantes, en particulier Julien Scheibert, Riad Sahli et Gael Pallares.

J'ai pu pendant 3 ans effectuer des recherches à SGR dans un cadre particulièrement motivant et ce grâce à un accueil chaleureux d'Emmanuelle Gouillart, la directrice du labo SVI, Serguey Grachev qui m'a accueilli dans son bureau, Hervé Montigaud pour les expériences sur le MEB et tous les autres permanents, doctorants, stagiaires avec qui j'ai eu des échanges intéressants.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis qui n'ont pas toujours compris ce que je faisais pendant ma thèse, mais m'ont toujours soutenus.

Table des matières

Introduction	11
1 Introduction à la mécanique des couches	15
1.1 Mécanique de la rupture	15
1.1.1 La rupture fragile dans les matériaux homogènes	15
1.1.1.1 Taux de restitution d'énergie (théorie de Griffith)	15
1.1.1.2 Le facteur d'intensité des contraintes (théorie d'Irwin)	16
1.1.1.3 Relations entre K et G	17
1.1.1.4 Trajectoire de fissure : deux théories	17
1.1.2 Propagation de fissures dans un matériau revêtu d'un film mince	19
1.1.2.1 Prise en compte de la différence d'élasticité : les paramètres de Dundurs	19
1.1.2.2 Fissure confinée dans le film	20
1.1.2.3 Condition de bifurcation d'une fissure	21
1.1.2.4 Propagation d'une fissure dans le substrat	22
1.1.2.5 Bifurcation à l'interface : délamination	23
1.1.3 Le cloquage d'un film mince	24
1.1.4 Calcul du taux restitution de l'énergie d'une fissure dans une éprouvette D. C. B.	25
1.1.5 La théorie du piégeage	26
1.1.5.1 Approche de Gao et Rice	26
1.1.5.2 Modèle de Legrand	27
1.1.5.3 Modèle de transition	28
1.1.5.4 Différences entre piégeage fort et piégeage faible	28
1.1.5.5 Cas des échantillons binaires	28
1.2 Le contact de Hertz et l'indentation	29
1.2.1 Le contact de Hertz	29
1.2.2 L'indentation sous toutes ses formes	31
1.2.3 L'indentation instrumentée et le modèle d'Oliver et Pharr	31
1.2.4 L'indentation comme mesure des propriétés mécaniques des films	31
1.2.4.1 Mesure des propriétés élastique de films : le modèle de Perriot-Barthel	32
1.2.4.2 Mesure de la ténacité : analyse des craquelures	33
1.2.4.3 Fissures de Hertz	33
1.3 Le contact glissant	34
1.3.1 Le frottement	35
1.3.2 Le contact de Hertz glissant	36
1.3.3 Cas d'un film mince sur substrat	37
1.4 La rayure	38
1.4.1 Les différents tests de rayage	38

1.4.2	Les différents types de rayure	39
1.4.2.1	La rayure sur substrat dur	40
1.4.2.2	Le rayage sur substrat mou	41
1.4.2.3	Les paramètres influant sur la rayure	42
1.4.3	Le rayage comme moyen de caractérisation des couches minces	44
1.4.3.1	Quantification de l'adhésion grâce aux débris	44
1.4.3.2	Le modèle de Burnett et Rickerby	45
1.4.3.3	Modèle de Tooder	45
1.4.3.4	Les études numériques	46
1.4.4	Le rayage d'empilement de couches minces	46
2	Dépôt et caractérisation des empilements de couches minces	51
2.1	La pulvérisation cathodique assistée par magnétron	51
2.2	La LINA 350	52
2.3	Protocole de réalisation d'un échantillon	53
2.4	La texturation par photolithographie	56
2.5	Caractérisation des couches minces	58
2.5.1	Le MEB	58
2.5.2	L'AFM	58
2.5.3	Mesure de contrainte	59
3	Dispositifs expérimentaux	61
3.1	Le test de clivage	61
3.1.1	Principe général	61
3.1.2	Mesure de l'adhésion d'une couche avec le test de clivage	61
3.1.3	Préparation de l'échantillon	62
3.1.4	Description du test de clivage	62
3.1.5	Détection des fronts	64
3.2	Le test de rayage	65
3.2.1	Tribomètre à vision in-situ	65
3.2.2	Le contact de Hertz	65
3.2.3	Visualisation de la formation d'une rayure	66
3.2.4	Calcul de l'évolution de la distance bille-surface	67
3.2.5	Reproductibilité d'une rayure	71
4	Étude de la phase d'initiation d'une rayure	75
4.1	Les différentes étapes de l'initiation	75
4.2	Les paramètres influençant l'initiation	78
4.2.1	Influence de l'épaisseur de surcouche	78
4.2.1.1	Comparaison des mécanismes d'initiation	78
4.2.1.2	Création d'une fissure transverse	83
4.2.2	Influence de l'adhésion	85
4.2.2.1	Modification de l'adhésion par des bloqueurs	86
4.2.2.2	Épaisseur d'argent variable avec 50 nm de surcouche	87
4.2.2.3	Épaisseur d'argent variable avec 200 nm de surcouche	88
4.2.2.4	Bilan des expériences sur l'influence de l'adhésion	89
4.2.2.5	Compétition entre bifurcation et fissure dans le substrat	90
4.2.3	Le cas du carbone	92
4.3	Influence de l'initiation sur la suite de la rayure	95
4.4	Conclusion	98

5	Étude des régimes transitoires et stationnaires d'une rayure	99
5.1	De l'initiation au régime transitoire	99
5.1.1	La sortie de la zone de contact	99
5.1.2	La seconde initiation	104
5.1.3	Décollement bille-surface	105
5.2	Formation et évolution d'un tas de débris	108
5.2.1	Description du tas de débris	109
5.2.2	Modèle de développement du tas de débris	112
5.2.3	Alimentation du tas de débris par cloquage	114
5.3	Sensibilité de la rayure vis-à-vis des paramètres expérimentaux	118
5.3.1	Variation de l'épaisseur de surcouche	119
5.3.1.1	Cloquage d'une couche en milieu confiné	119
5.3.1.2	Influence de l'épaisseur de surcouche sur le régime de transition	121
5.3.1.3	Le régime stationnaire : entrée de la rayure dans un régime stable	125
5.3.1.4	Les différentes morphologies de tas en fonction de l'épaisseur de surcouche	125
5.3.2	Influence de la force et de la taille de la bille.	127
5.3.2.1	Régime transitoire	127
5.3.2.2	Régime stationnaire	130
5.3.3	Rôle du coefficient de frottement	134
5.3.4	Rôle de l'adhésion	135
5.3.5	Changement du liant : le cas du carbone	137
5.4	Conclusion	140
6	Contrôle de la rayure par texturation	143
6.1	Contrôle de la rayure par macro-texturation	143
6.1.1	Rayures parallèles à la texturation	143
6.1.1.1	Rayure sur une zone de faible adhésion en forme de ligne . .	143
6.1.1.2	Rayure parallèle à un réseau de lignes de zones de faible adhésion	146
6.1.2	Rayures perpendiculaires à la texturation	148
6.1.2.1	Transition unique faible/fort : élimination d'un tas de débris	148
6.1.2.2	Rayures perpendiculaires à un réseau de lignes de faible adhésion	149
6.2	Contrôle de la rayure par nano-texturation	152
6.2.1	Validation du piégeage par texturation à l'échelle nanométrique . . .	152
6.2.1.1	Expérience de clivage sur échantillons texturés par photolithographie	153
6.2.1.2	Approche générale grâce à la relation de Kanninen	155
6.2.1.3	Approche locale par ajustement du front de fissure avec des fonctions créneaux	156
6.2.1.4	Approche locale par la transformée de Fourier	159
6.2.2	Impact de l'adhésion sur la rayure : bloqueur et texturation de l'argent	165
6.3	Conclusion	167
	Conclusion	169
	Bibliographie	177

Introduction

Le verre est un matériau fabriqué à base d'oxyde de silicium. Celui-ci est utilisé dès l'antiquité pour ses propriétés particulières. En effet, il est transparent, inerte chimiquement vis-à-vis de la plupart des composés et recyclable. Dès son invention, le verre a été l'objet de nombreuses recherches, pour modifier ses propriétés mécaniques ou optiques (cf. figure 1). Il est utilisé dans de nombreuses applications : optiques, contenants, bâtiments, automobiles, artistiques. Cependant faire varier la composition chimique du verre ne permet pas toujours de lui donner toutes les propriétés désirées, notamment en optique. Afin de les apporter, des empilements de couches minces sont déposés à sa surface depuis un grand nombre d'années. Ces empilements permettent de fonctionnaliser le verre de manières assez variées : basse émissivité, transition opaque/transparent, propriétés antireflet, propriétés hydrophobes, etc. Afin de réaliser ces dépôts, plusieurs techniques existent (dépôt physique en phase vapeur (PVD), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), procédé sol-gel). Ainsi, selon l'application du verre une ou l'autre de ces techniques peut être privilégiée.



Figure 1 – Détail d'un vitrail de la cathédrale de Chartres, XIII^es.

Les propriétés du verre (transparence, dureté, planéité, faible coût de production) font de lui le matériau idéal pour le vitrage. En déposant des empilements de couches minces, il est possible d'améliorer ses propriétés et notamment sa réponse spectrale (cf. figure 2). Cela permet par exemple de le rendre bas-émissif. Un tel vitrage reste transparent à la lumière visible, mais réfléchit les infra-rouges à l'intérieur de la pièce, ce qui permet d'éviter la perte de chaleur radiative. Monté en double vitrage, il permet d'augmenter considérablement l'efficacité énergétique d'un bâtiment et ainsi d'économiser de l'énergie.

Les empilements utilisés pour obtenir de telles propriétés sont constitués d'une dizaine de couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, d'argent et de diélectriques (cf. figure 3). Les couches de Si_3N_4 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , SnZnO sont utilisées et judicieusement choisies dans l'empilement final pour ajuster leurs états cristallin ainsi que la réponse optique. D'autres matériaux comme le NiCr ou le carbone peuvent être utilisés afin de modifier les propriétés de la couche d'argent. Dans le cas du vitrage bas-émissif, une technique de dépôt PVD est utilisée pour la réalisation des empilements : la pulvérisation cathodique assistée par

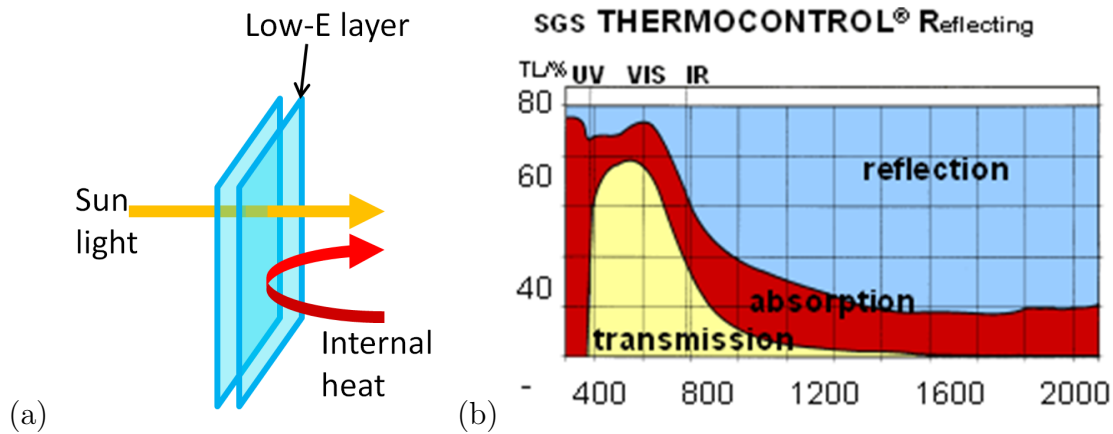


Figure 2 – (a) Schéma de fonctionnement d'un verre bas émissif et (b) spectre d'émission, d'absorption et de transmission d'un produit Thermocontrol (verre bas-émissif).

magnétron. Cette technique a été choisie par Saint-Gobain dans les années 80, en raison de la vitesse de dépôt, son faible coût, la grande variété des matériaux qu'il est possible de déposer ainsi que la possibilité d'ajuster les propriétés des couches.

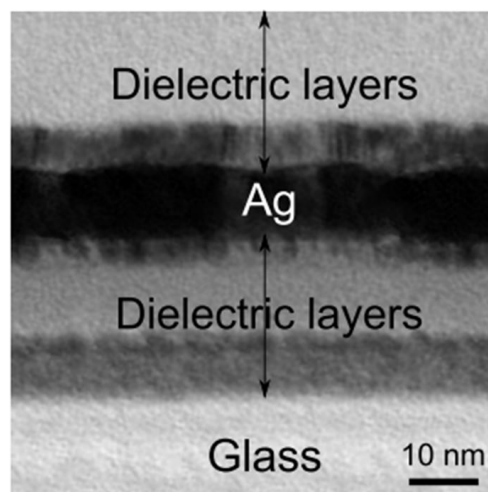


Figure 3 – Visualisation au MET d'un empilement de couches minces sur du verre [Alzate, 2012].

Malheureusement, les couches d'argent ont une mauvaise adhésion sur les diélectriques couramment utilisés comme le Si_3N_4 et le ZnO . Ainsi, assez fréquemment la présence de rayures est observée sur les produits (cf. figure 4). Ces rayures apparaissent pendant le processus de fabrication du vitrage bas-émissif et notamment pendant les phases de manutention, d'entreposage et de lavage. La présence de ces rayures, de taille micrométrique est systématiquement vérifiée par des tests standards et une trop grande visibilité de celles-ci peut entraîner un rejet du produit.

Comprendre la provenance de ces rayures, les conditions dans lesquelles elles peuvent apparaître ainsi que le moyen de réduire leur impact est une importance cruciale pour Saint-Gobain Recherche. De nombreux paramètres influent sur la présence de ces rayures et notamment l'adhésion au sein de l'empilement. Ainsi, augmenter l'adhésion des couches permet de diminuer la visibilité des rayures. Un des moyens d'augmenter l'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO a été mis en évidence par L. Alzate et est de texturer à l'échelle

nanométrique la couche d'argent [Alzate, 2012].

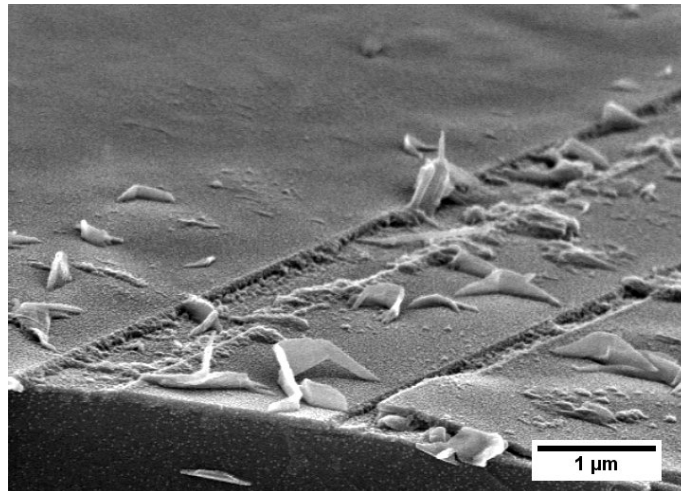


Figure 4 – Visualisation au MEB d'une rayure sur un empilement industriel, d'après S. Pelletier et G. Duisit, Saint-Gobain-Recherche.

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- comprendre les mécanismes de la rayure dans un cas modèle : empilement de couches minces de faible adhésion en contact glissant avec une bille de 10 mm et sous faible charge ;
- cerner les rôles des différentes caractéristiques de l'empilement ainsi que des conditions de chargement ;
- étudier l'impact sur la rayure d'une texturation de la couche d'argent.

Le premier chapitre présente les différents travaux qui ont été réalisés en lien avec la mécanique des couches, en particulier sur les thématiques de la fissuration des couches, le décollement et la rayure. Le deuxième chapitre présente l'empilement modèle, les techniques de dépôt permettant de le réaliser ainsi que les méthodes utilisées pour le caractériser. Le troisième chapitre présente les deux principales techniques de tests mécaniques utilisées : le clivage et la rayure. Le quatrième chapitre, décrit les différentes étapes de l'initiation d'une rayure sur un empilement de couches minces de faible adhésion ainsi que l'influence de certains paramètres : l'épaisseur de surcouche, l'adhésion de la couche d'argent et la nature des couches présentes dans l'empilement. Le cinquième chapitre décrit la formation et l'évolution d'un tas de débris qui se forme lors de la rayure. Deux phases seront étudiées : le régime transitoire pendant lequel se forme le tas de débris et le régime stationnaire pendant lequel la rayure n'évolue plus. Le cloquage de la couche et l'influence des paramètres sur ces phases ont été décrits. Le sixième chapitre présente dans quelle mesure, il est possible de contrôler la rayure en texturant la couche d'argent à l'échelle macroscopique ou nanoscopique.

Chapitre 1

Introduction à la mécanique des couches

1.1 Mécanique de la rupture

La mécanique de la rupture a pour objet essentiel l'étude des fissures : elle s'applique lorsqu'il existe dans un matériau des discontinuités telles qu'elles viennent modifier l'état des contraintes, des déformations et des déplacements, si bien que l'homogénéisation du milieu n'a plus de sens. Les premiers à avoir développé la théorie de la mécanique de la rupture sont Griffith (1920) qui a proposé un critère énergétique lié à la création de surface et Irwin (1957) qui a calculé les contraintes en pointe de fissure à l'origine de sa propagation. Le fait que le matériau ne soit plus homogène, mais recouvert d'une couche mince, cas qui nous intéresse dans cette étude modifie la propagation des fissures. Ainsi, si le matériau est composé d'une couche mince sur un substrat et que cette couche est soumise à des contraintes alors ces contraintes sont susceptibles de créer ou de propager des fissures, des délaminations et des cloques. Cette partie s'intéresse au calcul de ces contraintes et de ces endommagements, dans des cas modèles.

1.1.1 La rupture fragile dans les matériaux homogènes

Cette première partie concerne la rupture fragile dans les matériaux homogènes avec la théorie de Griffith qui permet d'introduire la notion de taux de restitution de l'énergie et la théorie d'Irwin qui permet de calculer le facteur d'intensité des contraintes.

1.1.1.1 Taux de restitution d'énergie (théorie de Griffith)

Dans un milieu solide élastique linéaire contenant une fissure de surface S (cf. figure 1.1) et soumis à un champ de forces F_e , la propagation de cette fissure est stable tant que l'énergie libérée par son extension est absorbée par la création de nouvelles surfaces. Si nous supposons que les forces extérieures F_e dérivent d'un potentiel V , un accroissement virtuel δS d'aire fissurée libère une énergie $G\delta S$ telle que :

$$\delta U = -G\delta S \quad (1.1)$$

et

$$U = W + V = W - T_e \quad (1.2)$$

avec U l'énergie potentielle totale de la structure fissurée, W l'énergie de déformation élastique, T_e le travail des forces extérieures, G un paramètre qui s'exprime en J/m^2 (ou en N/m), décrivant la variation d'énergie élastique stockée dans le matériau pour une variation

infinitésimale de l'aire de la partie adhérente. G est appelé le taux de restitution de l'énergie et est l'énergie que peut relâcher le système si la fissure se produit, c'est une grandeur qui permet d'évaluer la force motrice thermodynamique du système.

Il existe un seuil critique G_c au-delà duquel une extension de la fissure libère plus d'énergie qu'elle n'en absorbe. Si le taux de restitution d'énergie atteint cette valeur seuil G_c alors la fissure se propage :

$$G > G_c \quad (1.3)$$

Pour les corps fragiles comme le verre en supposant que l'on est en déformations planes, c'est-à-dire que le champ de déformation n'est défini que par deux coordonnées spatiales, Griffith propose l'expression suivante pour cette valeur critique :

$$G_c = 2\gamma_s \quad (1.4)$$

γ_s étant la densité d'énergie superficielle [Engerand, 1990]. $2\gamma_s$ correspond en fait à la quantité d'énergie nécessaire pour la création de deux surfaces. La fissure se propage donc seulement si suffisamment d'énergie est disponible dans le système pour créer ces deux nouvelles surfaces.

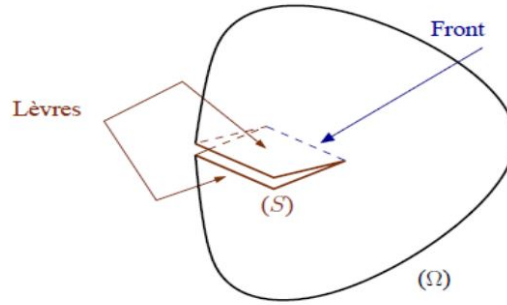


Figure 1.1 – Fissure dans un milieu continu.

1.1.1.2 Le facteur d'intensité des contraintes (théorie d'Irwin)

À la pointe d'une fissure se propageant dans un milieu homogène, il y a une concentration des contraintes. Irwin donna en 1957 pour les milieux bidimensionnels relativement simples et en ignorant les phénomènes plastiques en fond de fissure la forme du premier terme, singulier, du développement limité des contraintes au voisinage d'un front de fissure. Le champ singulier des contraintes en $r^{-\frac{1}{2}}$ des contraintes s'exprime sous la forme :

$$\sigma_{i,j}(r, \theta) = \frac{K_\alpha}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^\alpha(\theta) \quad (1.5)$$

avec K_α le facteur d'intensité des contraintes et $\alpha = \text{I, II ou III}$, r et θ étant les coordonnées polaires du point considéré par rapport au fond de la fissure, i et j indiquant les composantes de contraintes et $f_{i,j}^\alpha$ des fonctions de θ . Le paramètre K_α , dépend de la géométrie de la pièce fissurée, de la longueur de la fissure et du chargement appliqué. On peut définir une valeur critique K_c du facteur d'intensité des contraintes, au-delà duquel il y a rupture. Exprimée en $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, cette valeur critique est appelée ténacité. Elle gouverne la progression des fissures.

Les facteurs K_I , K_{II} , K_{III} sont définis respectivement pour les modes I, II et III. En effet, on montre que l'état le plus général de propagation d'une fissure se ramène à la superposition de trois modes (cf. figure 1.2) :

- mode I (ouverture) : les surfaces de la fissure se déplacent dans des directions opposées et perpendiculairement au plan de fissure ;
- mode II (cisaillement) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au front de fissure ;
- mode III (vissage) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction parallèle au front de la fissure.

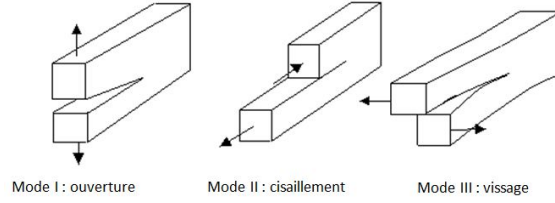


Figure 1.2 – Modes d'ouverture d'une fissure.

La ténacité permet de quantifier l'aptitude d'un matériau à résister à la propagation des fissures et est considérée comme une caractéristique intrinsèque du matériau, quand elle est mesurée en déformation plane.

Dans le cas d'une plaque infinie comportant une fissure infiniment mince de longueur $2a$, en état de contrainte planes et pour un corps totalement élastique, le facteur d'intensité des contraintes s'écrit :

$$K_I = \sigma_\infty \sqrt{\pi a} \quad (1.6)$$

avec σ_∞ une contrainte très loin de la fissure, perpendiculaire à la fissure.

Dans le cas général K s'écrit :

$$K = \alpha_{corr} \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1.7)$$

avec α_{corr} un facteur dit de correction qui doit être déterminé pour chaque cas particulier.

1.1.1.3 Relations entre K et G

Le facteur d'intensité de contraintes K est relié au taux de restitution de l'énergie G par la relation :

$$G = G_I(K_I) + G_{II}(K_{II}) + G_{III}(K_{III}) \quad (1.8)$$

$$= \frac{K_I^2}{E'} + \frac{K_{II}^2}{E'} + \frac{K_{III}^2(1 + \nu)}{E} \quad (1.9)$$

avec $E' = E/(1 - \nu^2)$ en déformation plane, c'est-à-dire quand le champ de déformation n'est défini que par deux coordonnées spatiales et $E' = E$ en contrainte plane, c'est à dire quand le champ de contrainte n'est défini que par deux coordonnées spatiales.

1.1.1.4 Trajectoire de fissure : deux théories

Après avoir établi un critère pour la propagation ou non d'une fissure, la mécanique linéaire élastique de la rupture s'est attachée à répondre à une question non-triviale concernant la direction de propagation d'une fissure en fonction de son chargement. Deux approches ont été proposées : la première est basée sur un critère de symétrie et la seconde est basée sur un critère énergétique.

Principe de symétrie locale En 1974, Goldstein et Salganik proposent un critère de symétrie locale où ils considèrent qu'une fissure se propage de telle sorte que le mode II (cisaillement) s'annule. En effet, lorsque $K_{II} = 0$, le champ de contrainte devant la fissure devient symétrique par rapport au plan de fissure et la propagation devient rectiligne dans un matériau isotrope. Ainsi, lorsqu'un cisaillement apparaît, une fissure change de direction de propagation de telle sorte à retrouver un mode de chargement en mode I pur. Dans le cas d'un matériau non-isotrope, ce critère ne s'applique plus, car il n'est pas toujours possible d'annuler K_{II} . Par exemple dans le cas d'un matériau revêtu d'une couche faiblement adhésive, il peut être plus rentable énergétiquement de propager une fissure, en mode II le long de l'interface.

Maximum du taux de restitution de l'énergie Dans un milieu isotrope, Erdogan et Sih ont proposé en 1963 que lors d'un chargement progressif, une fissure se propage dans la direction où G atteint G_c en premier. De manière plus générale, une fissure s'oriente de manière à maximiser le taux de restitution de l'énergie :

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = 0 \quad (1.10)$$

avec θ l'angle de la fissure.

Le critère s'avère particulièrement utile dans le cas des milieux anisotropes, où le seuil de propagation dépend de l'angle. Cependant dans les matériaux anisotropes le critère s'écrit différemment. Le critère de propagation dans un matériau homogène s'écrit alors :

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = \frac{\partial G_c}{\partial \theta} \quad (1.11)$$

Cette différence entre matériau isotrope et matériau anisotrope est illustrée par la figure 1.3. Sur cette figure, on peut voir que si le G_c est constant en fonction de θ (matériau isotrope), alors la progression se fait bien avec un angle nul. En revanche si G_c dépend de θ (matériau anisotrope) alors il est plus favorable énergétiquement pour la fissure de bifurquer.

Dans le cas d'une interface entre deux matériaux, il faut prendre en compte l'énergie de fissuration dans chacun des matériaux ainsi que l'énergie d'adhésion de l'interface. Si l'interface est faible, elle peut devenir une direction privilégiée de propagation, que l'on peut prédire grâce à ce critère.

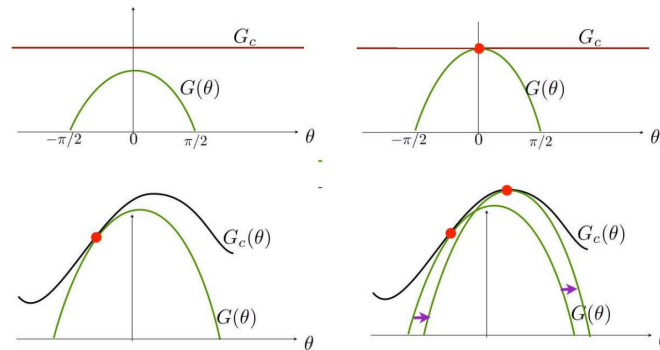


Figure 1.3 – Lors d'une augmentation du chargement, la direction θ de la fissure est obtenue lorsque G atteint l'énergie de fissure. Il est alors possible de prendre en compte l'anisotropie de l'énergie de fissure dans les matériaux [Marthelot, 2014].

Comparaison des deux critères Lorsque la propagation de la fissure est régulière (dérivée du chemin de fissure continue) alors les deux critères, symétrie locale et énergétique sont équivalents et (seulement dans ce cas) la fissure reste en mode I. Le critère énergétique s'avère particulièrement utile lorsque la fissure change de direction ou qu'il y a branchement (comme dans le cas des milieux anisotropes) car le critère de symétrie locale ne s'applique plus.

1.1.2 Propagation de fissures dans un matériau revêtu d'un film mince

Après avoir traité le cas des matériaux fragiles isotropes, on considère maintenant un système composé d'un matériau semi-infini sur lequel est déposé un film mince contraint d'épaisseur h . Lorsque ces contraintes sont de tension, il peut se produire des ruptures. Une fissure peut d'abord se développer dans un film puis plusieurs scénarios sont possibles : la fissure peut rester confinée dans le film (cf. figure 1.4 (a)) ou atteindre l'interface et peut soit se propager dans le substrat (cf. figure 1.4 (b)) soit bifurquer à l'interface pour délaminer le film (cf. figure 1.4 (c)). Avant d'analyser plus en détail chacune de ces trois situations, nous allons définir les paramètres de Dundurs qui vont permettre de rendre compte de la différence d'élasticité entre le film et le substrat, paramètre essentiel dans le cas de la fissuration d'un film.

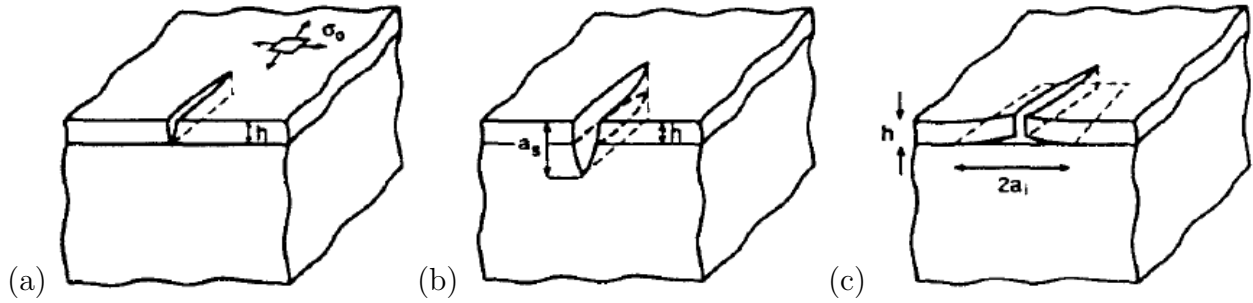


Figure 1.4 – Les différents modes d'endommagement d'un film sous tension [Ye *et al.*, 1992] : (a) craquelure du film, (b) propagation dans le substrat et (c) délamination.

1.1.2.1 Prise en compte de la différence d'élasticité : les paramètres de Dundurs

On considère un matériau, composé d'un film mince isotrope et élastique, d'épaisseur h et lié à un substrat isotrope et élastique de profondeur infinie (cf. figure 1.5 pour les notations). Afin de tenir compte des différences d'élasticité entre la couche et le substrat, Dundurs a introduit deux paramètres α_d et β_d [Dundurs, 1969]. Il montre que le système composé d'une couche contrainte sur un substrat est décrit par ces paramètres. Pour un système en contrainte plane α_d et β_d sont donnés par :

$$\alpha_d = \frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{\bar{E}_1 + \bar{E}_2}, \beta_d = \frac{\mu_1(1 - 2\nu_2) - \mu_2(1 - 2\nu_1)}{2\mu_1(1 - \nu_2) + 2\mu_2(1 - \nu_1)} \quad (1.12)$$

où $\bar{E}_i = E_i / (1 - \nu_i^2)$, ν_i le coefficient de Poisson du matériau i et $\mu_i = \frac{E_i}{2(1 + \nu_i)}$ est le module de cisaillement du matériau i , avec $i = 1$ pour le film et $i = 2$ pour le substrat. Il est important de noter que les paramètres de Dundurs ne dépendent que des modules élastiques et des coefficients de Poisson des deux matériaux. Si les deux matériaux ont les mêmes propriétés alors $\alpha = \beta = 0$. Pour des matériaux différents, α et β varient entre -1 et 1 avec

$|\alpha_d - 4\beta_d| \leq 1$. Dans le cas du Si_3N_4 déposé sur du verre, en prenant $E_1 = 211$ GPa et $E_2 = 71$ GPa, nous obtenons $\alpha_d = 0,50$ et $\beta_d = 0,18$. L'approximation courante $\beta_d = \alpha_d/4$ s'avère alors être dans ce cas relativement bonne. Ces paramètres seront utilisés dans la suite de cette partie, pour étudier les trois cas décrits en figure 1.4.

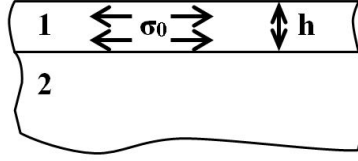


Figure 1.5 – Schéma de principe d'un film mince contraint d'épaisseur h , déposé sur un substrat d'épaisseur infinie.

1.1.2.2 Fissure confinée dans le film

Dans le cas de la fissure confinée dans un film déposé sur un substrat, deux types de problèmes ont été abordés notamment par Evans [Evans *et al.*, 1988] et Beuth [Beuth, 1992] : le film entièrement fissuré et le film partiellement fissuré (cf. figure 1.6).

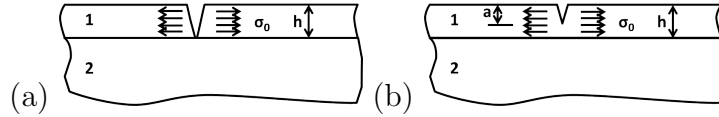


Figure 1.6 – Schéma de principe d'un film mince fissuré. Nous considérons ici deux cas : (a) film entièrement fissuré et (b) film partiellement fissuré.

Pour le cas du film partiellement fissuré, le facteur normalisé d'intensité des contraintes $K_I/\sigma\sqrt{h}$ dépend seulement de la profondeur relative a/h et des paramètres de Dundurs α_d et β_d . Si a/h est faible alors le facteur d'intensité des contraintes a un comportement asymptotique : $K_I \rightarrow 1,1215\sqrt{\pi a}\sigma$ si $a/h \rightarrow 0$. Le comportement asymptotique $a/h \rightarrow 1$ peut être obtenu en utilisant la singularité de Zak-Williams [Zak et Williams, 1962]. Le facteur de singularité s ($0 < s < 1$) est solution de l'équation :

$$\cos(s\pi) - 2\frac{\alpha_d - \beta_d}{1 - \beta_d}(1 - s)^2 + \frac{\alpha_d - \beta_d^2}{1 - \beta_d^2} = 0 \quad (1.13)$$

Beuth [Beuth, 1992] et Hutchinson [Hutchinson et Suo, 1992] obtiennent alors :

$$\frac{K_I}{\sigma\sqrt{h}} = 1,1215\sqrt{\pi\frac{a}{h}}\left(1 - \frac{a}{h}\right)^{1/2-s}\left(1 + \lambda\frac{a}{h}\right) \quad (1.14)$$

où λ est pris comme indépendant de a/h , et est choisi pour que la formule soit exacte en $a/h = 0,98$. Une estimation raisonnable du paramètre λ est de prendre $\lambda = 0$ car celui-ci est petit devant 1 (cf. figure 1.7). Dans le cas du Si_3N_4 déposé sur du verre la résolution de l'équation 1.13 donne $s = 0,62$.

L'équation 1.14 permet d'obtenir le taux de restitution d'énergie pour un film partiellement fissuré en considérant que $G = K_I^2/\bar{E}_1$. La force motrice pour la fissure, qui est le taux de restitution de l'énergie adimensionné $\frac{\bar{E}_1 G}{\sigma_0^2 h}$, est tracée en figure 1.8. Dans le cas d'une couche plus dure que le substrat ($\alpha_d > 0$), cette fonction est croissante, cela veut dire que

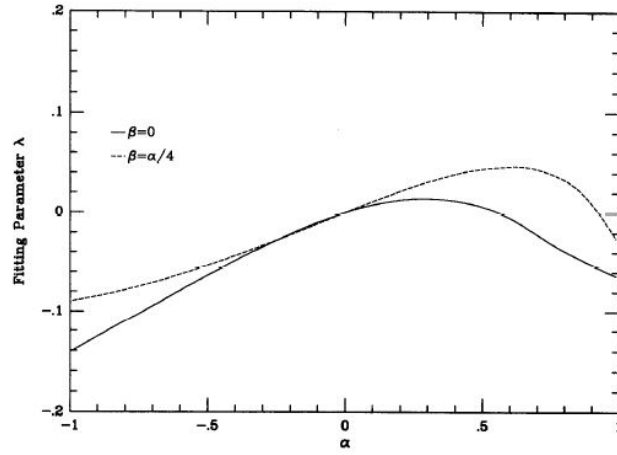


Figure 1.7 – Tracé du paramètre λ , paramètre de l'équation 1.14 qui relie le facteur d'intensité des contraintes avec les différentes caractéristiques du film. Ce paramètre est tracé en fonction du paramètre de Dundurs α_d pour $\beta_d = 0$ et $\beta_d = \alpha_d/4$ [Beuth, 1992].

plus la fissure avance plus celle-ci a de l'énergie pour avancer : elle est donc instable. En fait, seul l'amorçage est difficile ensuite le système relâche suffisamment d'énergie pour que la fissure avance. Xia *et al.* [Xia et Hutchinson, 2000] ont étendu ces travaux sur les fissures multiples ainsi que les fissures courbées. Ces fissures dans les films ou « channel cracks » sont l'objets de nombreux travaux plus récents comme Huang *et al.* [Huang *et al.*, 2003], Vlassak [Vlassak, 2003] et Tsui *et al.* [Tsui *et al.*, 2005].

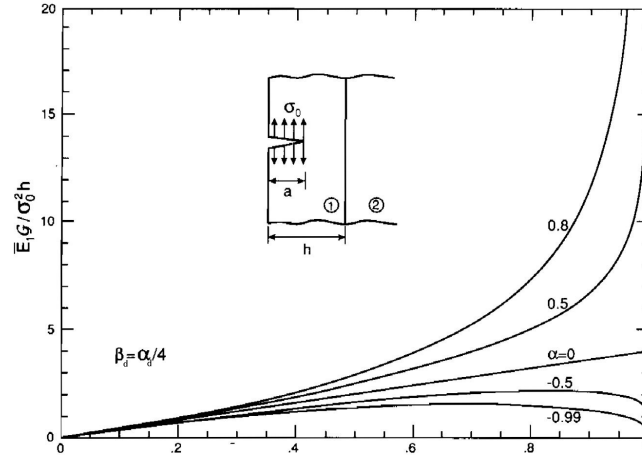


Figure 1.8 – Force motrice d'une fissure confinée dans un film mince ($\frac{E_1 G}{\sigma_0^2 h}$) en fonction de sa longueur normalisée (a/h) pour différentes valeurs de α_d [Hutchinson et Suo, 1992].

1.1.2.3 Condition de bifurcation d'une fissure

On considère maintenant le cas d'une fissure ayant traversé un film. Pour continuer sa propagation, il y a deux cas possibles : la fissure continue sa progression dans le substrat ou celle-ci bifurque à l'interface entre le matériau et le film. Ces conditions de bifurcation ont été étudiées par He *et al.* [He *et al.*, 1991]. Les conditions de bifurcation ou de fissuration du substrat dépendent du taux de restitution de l'énergie dans chacune des deux configurations : traversée ou délamination. Ainsi, les conditions de bifurcation dépendent des conditions de

chargement et l'angle de mixité modale ψ est un facteur déterminant. De manière générale si

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_s} < \frac{G_i}{G_s^{max}} \quad (1.15)$$

avec Γ l'énergie d'adhésion du film, Γ_s l'énergie de fissure du substrat, G_i le taux de restitution de l'énergie pour la délamination du film et G_s^{max} le maximum du taux de restitution de l'énergie pour une fissure se propageant dans le substrat (G_s dépend de l'angle de la fissure), alors la fissure bifurque à l'interface.

1.1.2.4 Propagation d'une fissure dans le substrat

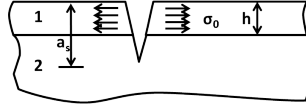


Figure 1.9 – Propagation d'une fissure dans le substrat.

On considère ici le cas où une fissure a complètement traversé le film et qu'elle pénètre dans le substrat (cf. figure 1.9). Ye *et al.* [Ye *et al.*, 1992] montrent que le taux de restitution d'énergie adimensionné s'écrit :

$$\frac{\bar{E}_1 G}{\sigma_0^2 h} = \frac{4\pi}{\pi^2 - 4} \frac{\bar{E}_1}{\bar{E}_2} \frac{a_s}{h} \left[\sin^{-1} \left(\frac{h}{a_s} \right) \left(1 - \frac{h}{a_s} \right)^{1/2-s} \left(1 + \lambda_2 \frac{h}{a_s} \right) \right]^2 \quad (1.16)$$

avec λ_2 un paramètre d'ajustement dont les valeurs sont données par Ye *et al.*. Ce paramètre est calculé pour que la solution soit exacte lorsque $\frac{a_s}{h} \rightarrow 1$ pour le problème plan semi-infini. L'évolution de la force motrice, donnée par l'équation 1.16 est tracée en figure 1.10 en fonction de la longueur de la fissure normalisée a_s/h . Sur ce graphique, nous pouvons remarquer que plus α_d est grand (substrat plus mou que le revêtement), plus la force motrice est grande donc plus il est facile de pénétrer le substrat. En outre plus la fissure progresse, plus elle a de difficulté à avancer, elle va donc se stabiliser.

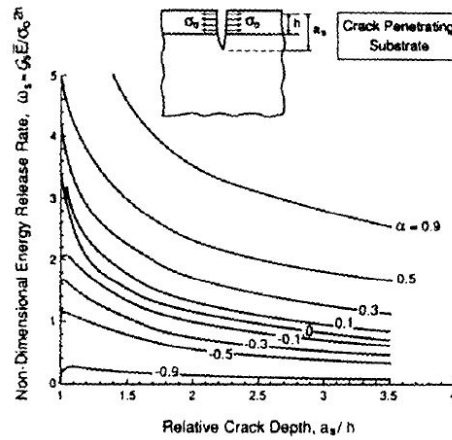


Figure 1.10 – Force motrice d'une fissure se propageant dans le substrat ($\frac{\bar{E}_1 G}{\sigma_0^2 h}$) en fonction de sa longueur normalisée (a_s/h) pour différentes valeurs de α_d [Ye *et al.*, 1992], avec $\beta_d = \alpha_d/4$.

1.1.2.5 Bifurcation à l'interface : délamination

Nous traitons ici le cas où une fissure, après avoir traversé le film, provoque une délamination. Thouless *et al.* [Thouless *et al.*, 1989] ont d'abord traité le problème de la délamination d'un film mince en tension sur un substrat selon la géométrie de la figure 1.11. Lorsque $a_i \rightarrow \infty$, avec a_i la longueur de la fissure interfaciale, le taux de restitution d'énergie tend vers :

$$G(a_i) \rightarrow h\sigma_0^2 \frac{1 - \nu^2}{2E} \quad (1.17)$$

Cette relation s'avère vraie si la délamination s'étend sur plus de 3 à 5 fois l'épaisseur du film. On se référera à Jensen *et al.* [Jensen *et al.*, 1990] pour le tracé de la courbe de G en fonction de a/h , obtenue par calculs aux éléments finis.

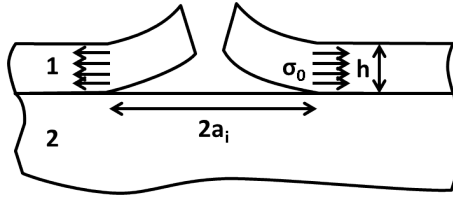


Figure 1.11 – Délamination d'un film mince sur un substrat, avec des contraintes de tensions σ_0 .

Jensen *et al.* [Jensen *et al.*, 1990] ont pu calculer la contrainte critique de délamination du film. Cette contrainte critique dépend du mode de chargement dans lequel est le film. Pour quantifier cette dépendance au mode de chargement (I ou II), il a été introduit le facteur de mixité modale. Le facteur de mixité modale ψ s'écrit $\psi = \tan^{-1}(K_{II}/K_I)$, K_I et K_{II} étant les deux facteurs d'intensité des contraintes. ψ dépend notamment de α_d . Alors la contrainte critique de délamination s'écrit :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E_1 G_c(\psi)}{(1 - \nu^2)h}} \quad (1.18)$$

Cependant, pour que le front puisse délaminer le film, il doit s'amorcer à partir d'un bord libre, comme le bord de l'échantillon ou une fissure préexistante dans le film. Ainsi, l'endommagement d'un film commence souvent par des fissures qui permettent de relâcher les contraintes très localement. L'endommagement se poursuit alors par des délaminations qui se propagent à partir des bords libres créés. La délamination de la couche permet alors de libérer les contraintes sur de grandes distances. Une fois les contraintes relâchées, la fissuration et la délamination s'arrêtent.

Le facteur de mixité modale ψ dans l'équation 1.18 joue sur l'énergie d'interface. En effet, en tête de fissure, les modes I et II coexistent. La coexistence de ces deux modes de chargement modifie l'énergie nécessaire pour propager une fissure.

Suite aux calculs de Suo [Suo, 1990] pour deux matériaux identiques, Ye *et al.* [Ye *et al.*, 1992] ont ensuite fait les calculs pour deux matériaux différents et ont obtenu l'équation suivante qui exprime le taux de restitution de l'énergie pour un film délaminaant :

$$\frac{\bar{E}_1 G}{\sigma_0^2 h} = \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{a_i}{h}}{1 + \frac{a_i}{h}} \right)^{1-2s} \left[1 + \lambda_3 \exp \left(-\lambda_4 \sqrt{\frac{a_i}{h}} \right) \right] \quad (1.19)$$

avec λ_3 et λ_4 deux paramètres d'ajustements. On se référera à Ye *et al.* [Ye *et al.*, 1992] pour les valeurs de ces paramètres. Ces paramètres sont calculés pour que la formule soit

exacte lorsque $\frac{a_i}{h} \rightarrow \infty$. L'énergie de propagation est tracée en fonction de $\frac{a_i}{h}$ (cf. figure 1.12). Sur cette figure, nous remarquons que si le film est plus dur que le substrat alors, la force motrice est monotone et décroît jusqu'à $\frac{\bar{E}_1 G}{\sigma_0^2 h} = 0,5$ ce qui permet de retrouver le résultat de la formule 1.17.

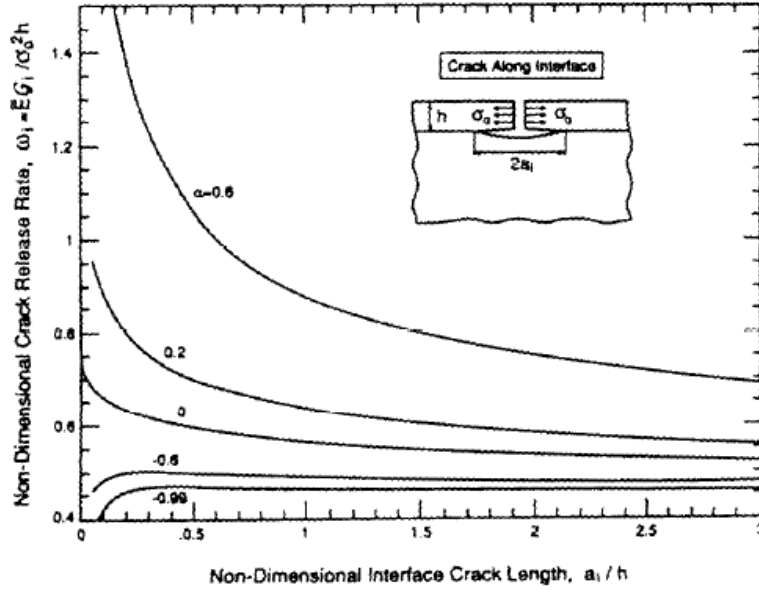


Figure 1.12 – Énergie de propagation d'une fissure entre un film et un substrat en fonction a_i/h [Ye et al., 1992], avec $\beta_d = \alpha_d/4$.

1.1.3 Le cloquage d'un film mince

Nous traitons maintenant le cas d'un film mince soumis à des contraintes de compression. Ces contraintes sont susceptibles de rompre l'interface entre le film et le substrat. Ce type de délaminage est assez différent de celui observé pour des contraintes en tension (cf. paragraphe précédent) car la rupture ne s'amorce pas au niveau de bords libres mais directement au niveau de l'interface entre le film et le substrat. Une fois l'interface rompue, le film peut se déformer pour cloquer. On note $2b$ le diamètre de la cloque. La figure 1.13 présente les différents paramètres.

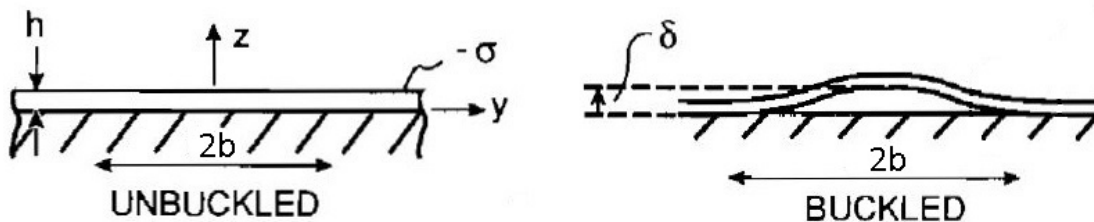


Figure 1.13 – Géométrie d'une cloque [Hutchinson et Suo, 1992].

Hutchinson et al. [Hutchinson et Suo, 1992] montrent que la hauteur de la cloque δ est

liée à la contrainte résiduelle par la relation :

$$\delta = h \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_f} - 1 \right)} \quad (1.20)$$

avec σ_f est la contrainte minimale pour que la cloque se forme :

$$\sigma_f = \frac{\pi^2}{12} \frac{E_1}{(1 - \nu_1^2)} \left(\frac{h}{b} \right)^2. \quad (1.21)$$

Le taux de restitution d'énergie G en bordure de cloque s'écrit alors :

$$G = \frac{(1 - \nu_1^2) h}{2E_1} (\sigma - \sigma_f) (\sigma + 3\sigma_f) \quad (1.22)$$

Si $\sigma = \sigma_f$ alors $G_0 = [(1 - \nu_1^2) h / (2E_1)] \sigma_f^2$. G_0 est alors l'énergie minimale nécessaire pour créer une cloque. Les courbes G/G_0 en fonction de σ/σ_f , et δ/h en fonction de σ/σ_f sont tracées en figure 1.14. Sur cette figure, nous pouvons remarquer qu'il y a un maximum de taux de restitution de l'énergie pour $\sigma \approx 3\sigma_f$, cela veut dire qu'une fois la cloque créée à $\sigma = \sigma_f$ la croissance de celle-ci nécessite de plus en plus d'énergie, ce qui se remarque sur la courbe représentant la taille de la cloque en fonction de σ/σ_f : l'évolution de celle-ci est rapide au début puis affine en fonction de σ/σ_f .

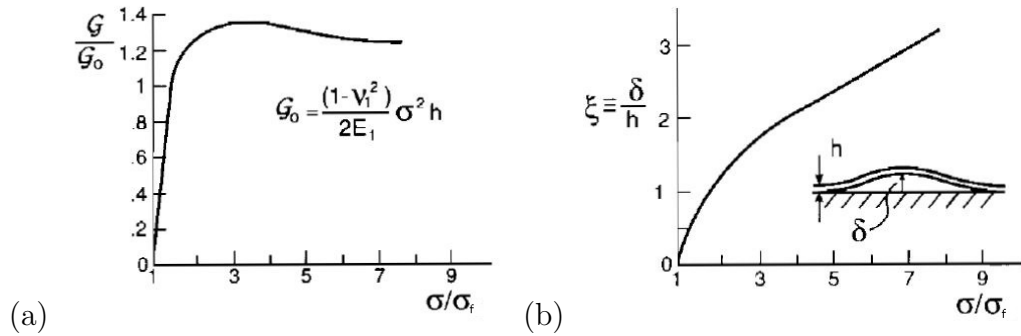


Figure 1.14 – (a) Taux de restitution d'énergie pour le flambage d'une couche et (b) hauteur de la cloque [Hutchinson et Suo, 1992].

Ces cloques ont été beaucoup étudiées expérimentalement, notamment par Yu *et al.* [Yu *et al.*, 1991] en proposant une approche énergétique du problème des cloques en forme de cordes de téléphone avec un bon accord avec les expériences. Gioia *et al.* [Gioia et Ortiz, 1997] ont ensuite proposé un modèle sur la géométrie des cordes téléphone. Audoly [Audoly, 1999] a proposé un modèle pour expliquer la formation des cloques. Faou *et al.* [Faou *et al.*, 2012] a pu expliquer la formation des cloques en faisant une simulation par éléments finis. Ces cloques peuvent aussi être le moyen de mesurer l'adhésion d'un film mince [Chen *et al.*, 2009].

1.1.4 Calcul du taux restitution de l'énergie d'une fissure dans une éprouvette D. C. B.

Considérons un système de deux poutres encastrées. Soit L la longueur fléchie des bras d'une éprouvette D. C. B. (i. e. la longueur de la fissure dans notre cas). Si δ est l'ouverture provoquée par la pénétration d'une lame entre ces deux poutres (cf. figure 1.15), un calcul

basé sur la mécanique des poutres en flexion, permet d'obtenir l'expression suivante pour le taux de restitution d'énergie :

$$G \propto \frac{3Eh_2^3\delta^2}{16L^4} \quad (1.23)$$

avec h_2 l'épaisseur de la poutre (dans notre cas la plaque de verre).



Figure 1.15 – Schéma d'un essai de clivage.

Dans ce modèle, une hypothèse implicite est que la partie non clivée de l'échantillon est totalement rigide et fixe. D'après l'équation précédente, on peut remarquer que G dépend de $1/L^4$, ce qui explique que lorsque l'on travaille en déplacement imposé, le système atteint un équilibre énergétique pour lequel la fissure ne se propage plus. En effet, plus L augmente, plus G diminue. Ainsi, la fissure se stabilise à une longueur L , telle que $G = G_c$.

En réalité, la partie fermée de l'échantillon subit elle aussi une déformation élastique qu'il faut prendre en considération dans les calculs et qui peut être modélisée par l'approche de Kanninen [Kanninen, 1974]. Lors du calcul précédent, nous avons considéré que l'énergie était uniquement emmagasinée dans les bras fléchis de l'éprouvette D. C. B. sans tenir compte de la déformation de la partie non clivée. Or, celle-ci dépend des contraintes locales en tête de fissure et donc de la longueur de cette dernière. Ainsi, après correction, le taux de restitution d'énergie, prend la forme exacte suivante :

$$G = \frac{3Eh_2^3}{16} \times \frac{\delta^2}{(L + 0,64h_2)^4} \quad (1.24)$$

G est proportionnel au rapport entre le carré de l'ouverture et la puissance quatrième de la longueur de la fissure. Le coefficient de proportionnalité est une constante qui dépend du matériau et de la géométrie de l'éprouvette.

1.1.5 La théorie du piégeage

1.1.5.1 Approche de Gao et Rice

L'aspect théorique du piégeage d'une fissure dans un milieu hétérogène en ténacité a été largement étudié depuis plus de deux décennies [Gao et Rice, 1989, Nilsson, K.-F., 1993, Dalmas *et al.*, 2009, Patinet *et al.*, 2013].

Considérons un milieu homogène caractérisé par sa ténacité K_c dans lequel un champ de contraintes est appliqué. Comme on l'a vu dans la partie 1.1.1, une fissure commence à se propager lorsque la concentration de contrainte atteint la valeur critique K_c . Le front de cette fissure a une morphologie uniforme qui peut dépendre de la géométrie de l'échantillon durant la propagation de la fissure. Par exemple, dans le cas du clivage d'une éprouvette de largeur finie, le front n'est pas parfaitement rectiligne, mais est courbé à cause des effets de bord (cf. figure 1.16 (a)).

Supposons maintenant que le matériau présente des zones hétérogènes en ténacité. Pour une valeur fixe de contraintes appliquées, une quantité d'énergie E est fournie à la fissure pour se propager. Du fait de l'hétérogénéité de ténacité, le critère de propagation $G > G_c$ ne

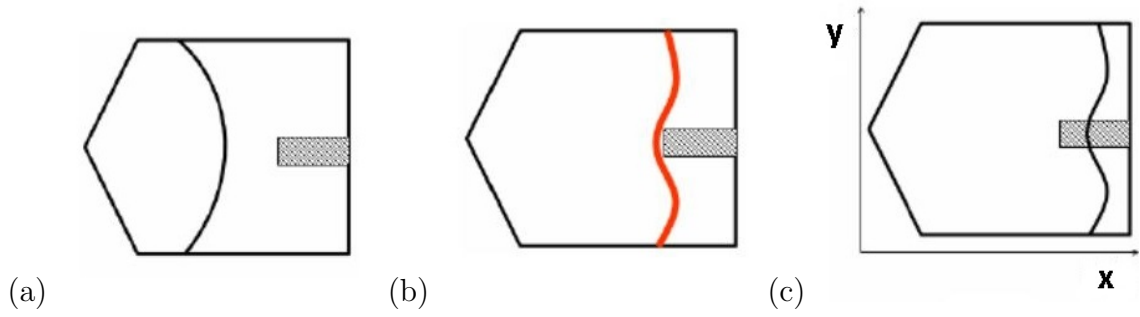


Figure 1.16 – Évolution d'un front de fissure dans une éprouvette non-homogène en ténacité.

peut plus être appliqué globalement et doit être vérifié localement en chaque point du front. Dans ce cas, la fissure se propage plus facilement dans les zones de faible ténacité. Étant « bloqué » ou du moins « ralenti » dans les zones de ténacité élevée, le front de fissure perd sa morphologie uniforme et se déforme (cf. figure 1.16 (b) et (c)). En d'autres termes, un champ hétérogène de ténacité modifie la morphologie du front de fissure. Le front est piégé dans les zones de ténacité élevée. Cette déformation est le résultat du couplage entre le caractère élastique du front de fissure et le désordre local de ténacité.

Le front de fissure emmagasine l'énergie sous forme d'énergie élastique et continue à se déformer jusqu'à avoir une morphologie qui présente une énergie élastique suffisante pour se propager dans les zones les plus tenaces (zone de piégeage). La déformation du front est engendrée par la présence de « défauts » présentant une ténacité locale plus grande (rectangle gris sur la figure 1.16) que celle rencontrée ailleurs dans le matériau. En retour, la rugosité du front $a(y)$, fonction définissant la géométrie du front de la fissure piégée, modifie la valeur du taux de restitution d'énergie élastique G tout au long de celui-ci. En employant une analyse perturbative (développement au premier ordre), Gao et Rice proposent [Gao et Rice, 1989] une expression locale de G à un point y d'un front en fonction de sa morphologie $a(y)$:

$$\frac{\delta G(y)}{G_0} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta a(y') - \delta a(y)}{(y' - y)^2} dy' \quad (1.25)$$

avec $\delta G(y) = G_{local}(y) - G_0$ et $\delta a(y) = a(y) - a_0$, G_0 étant l'énergie d'adhésion moyenne le long du front et a_0 la position moyenne du front.

Dans l'espace de Fourier, la formule s'écrit :

$$\frac{\widehat{\delta G}(k)}{G_0} = F(k, a) \widehat{\delta a}(k) \quad (1.26)$$

avec

$$F_{Gao}(k, a) = \left(-|k| + \frac{1}{G_0} \frac{dG}{da} \right) \quad (1.27)$$

Notons que ce modèle de Gao et Rice n'est valable que sous certaines hypothèses. En effet, la taille caractéristique du désordre λ doit être très petite devant l'épaisseur des plaques (h_2) et devant la longueur de fissure ($\lambda \ll h_2$ et $a_0 \geq 10\lambda$) (milieu semi-infini). La fissure doit être aussi parfaitement plane (2D).

1.1.5.2 Modèle de Legrand

Le modèle proposé par Gao et Rice permet d'avoir une bonne description de la perturbation d'un front dans un milieu hétérogène à deux dimensions, cependant, il considère le système contenant la fissure comme étant semi-infini (perturbation du front petite devant

l'épaisseur des plaques). Conçu sur les mêmes fondements, le modèle de plaques, proposé par Legrand *et al.* [Legrand *et al.*, 2011] permet de décrire la perturbation du front dans un système d'épaisseur finie, dans le cas $\lambda \gg h_2$. Les différences se situent dans l'expression de la fonction de cœur $F(k, a)$ de la formule (1.26) :

$$F_{Legrand}(k, a) = \frac{2}{a} \left(\frac{2ka \cosh(2ka) - \sinh(2ka)}{2ka - \sinh(2ka)} \right) \quad (1.28)$$

1.1.5.3 Modèle de transition

Le modèle de transition, aussi proposé par Legrand *et al.* [Legrand *et al.*, 2011] combine les deux précédents modèles afin d'en faire la transition pour les épaisseurs intermédiaires. Pour ce modèle, la fonction de cœur s'écrit :

$$F_{transition} = [(1 - \theta)F_{Gao} + \theta F_{Legrand}] \quad (1.29)$$

avec

$$\theta(kh_2) = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} |kh_2|^{\frac{4}{3}}} \quad (1.30)$$

ce qui donne :

$$F_{transition}(k, a) \approx - \left(1 + \frac{3}{1 + \frac{1}{3} |kh_2|^{\frac{4}{3}}} \right) \times |k| \quad (1.31)$$

1.1.5.4 Différences entre piégeage fort et piégeage faible

On distingue deux régimes de piégeage :

(i) Le régime de piégeage faible qui est rencontré dans le cas d'une faible variation de ténacité dans la direction de propagation de la fissure (géométrie uniforme dans le sens de propagation). C'est le cas qui est par exemple schématisé en figure 1.16 (c). Une fois déformé, le front de fissure conserve sa déformation tout au long du processus de fissuration. Dans ce cas, la ténacité effective correspond à la valeur moyenne des ténacités locales. Ceci est aussi appelé la loi de mélange.

$$G_{eff} = \langle G(x) \rangle_x \quad (1.32)$$

(ii) Le régime de piégeage fort qui est rencontré dans le cas d'une variation rapide de ténacité dans le sens de propagation de la fissure. Le front se déforme et se propage alors par instabilités successives. Seulement les valeurs maximales de ténacité sont vues par le front de fissure et on a alors :

$$G_{eff} > \langle G(x) \rangle_x \quad (1.33)$$

1.1.5.5 Cas des échantillons binaires

Dans certains cas, il est question d'échantillons texturés avec seulement deux valeurs distinctes d'énergies d'adhésion. On peut alors associer à chaque zone un taux de restitution de l'énergie caractéristique, notés G_1 et G_2 . Dans le cas du clivage, si les fronts de fissure sont à l'équilibre alors $G_1 = \Gamma_1$ et $G_2 = \Gamma_2$ avec Γ_1 et Γ_2 les énergies d'adhésion respectivement de la zone 1 et 2. Le taux de restitution de l'énergie peut s'écrire [Patinet *et al.*, 2013] :

$$G(y) = G_0 + \Delta G_1 \Pi_1(y) + \Delta G_2 \Pi_2(y) \text{ avec } \begin{cases} \Pi_1 = 0, \Pi_2 = 1 \text{ si } G(y) = G_2 \\ \Pi_1 = 1, \Pi_2 = 0 \text{ si } G(y) = G_1 \end{cases} \text{ et } \Delta G_i = G_i - G_0.$$

En piégeage faible, Patinet *et al.* ont montrés que G_0 peut être écrit comme une simple loi de mélange :

$$G_0 = \frac{G_1(b-d) + G_2d}{b} \quad (1.34)$$

avec b la largeur de l'échantillon et d la largeur de la zone associée au taux de restitution de l'énergie G_2 . On a alors :

$$\widehat{\delta a}(k) = \frac{1}{F(k, a)} \frac{\Delta G_2}{G_0} \left(-\frac{d}{b-d} \widehat{\Pi}_1(k) + \widehat{\Pi}_2(k) \right) \quad (1.35)$$

Les fonctions Π_1 et Π_2 sont des fonctions créneaux extraites directement en chaque point du front, à partir d'une image binarisée de la texture (cf. figure 1.17).

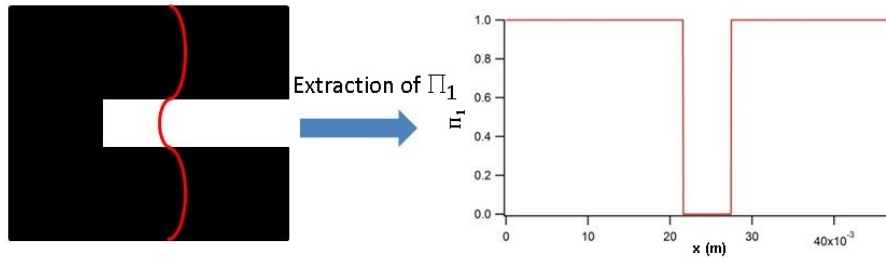


Figure 1.17 – Méthode d'extraction de Π_1

1.2 Le contact de Hertz et l'indentation

Depuis les travaux de Hertz à la fin du XIX^es, avec la théorie du contact élastique entre deux billes, les modèles sur le contact ont considérablement évolué et permettent de mieux prendre compte des paramètres comme l'adhésion, la plasticité, l'endommagement, etc. L'étude du contact entre deux matériaux est aussi un moyen de caractériser ces matériaux. En effet l'utilisation de l'indentation comme méthode pour mesurer les propriétés de matériaux bulks puis de la nanoindentation pour les couches minces ont permis de considérables progrès pour caractériser à différentes échelles un matériau. Ainsi, les techniques d'indentation sont l'objet actuellement de nombreux travaux théoriques ou expérimentaux.

1.2.1 Le contact de Hertz

Hertz a étudié en 1882 [Hertz, 1882], le contact entre deux solides et a montré que si deux sphères élastiques parfaitement lisses, sans forces de surface (i. e. en l'absence de frottements), sont en contact non-adhésif (cf. figure 1.18) alors le rayon de contact a s'écrit :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3FR_1R_2}{4(R_1 + R_2)} \left[\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right]} \quad (1.36)$$

R_1 et R_2 sont les rayons des deux sphères en contact et F est la force appliquée. Le champ de contrainte normale est axisymétrique et s'écrit en $z = 0$, r étant la distance avec le centre du contact :

$$\sigma_z = -\frac{3F}{2\pi a^3} \sqrt{a^2 - r^2}, r \leq a \quad (1.37)$$

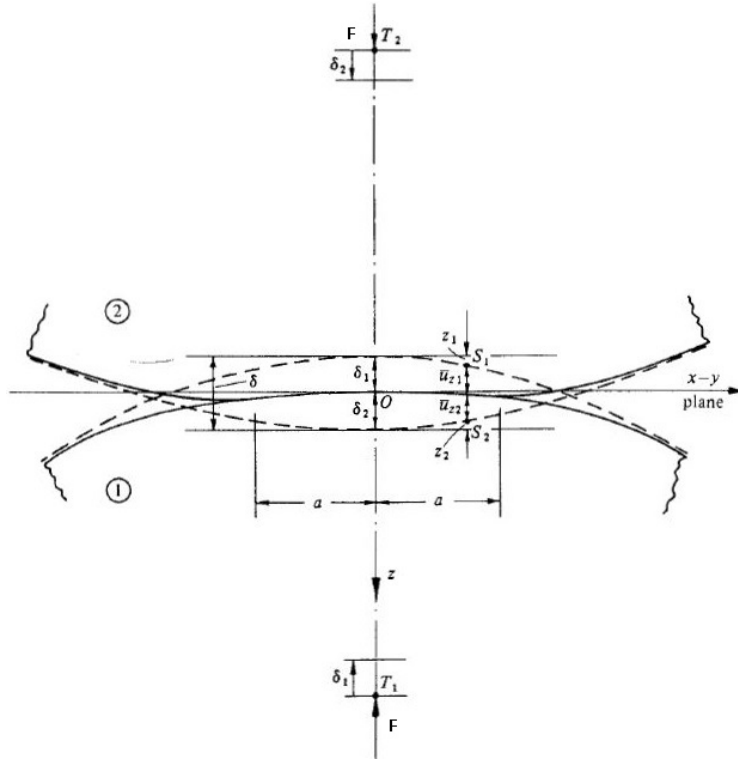


Figure 1.18 – Notations pour les calculs de contact de Hertz [Johnson, 1987].

$$\sigma_x = \frac{3F}{2\pi a^3} \left[\frac{1}{r^2} \left\{ \frac{y^2 - x^2}{r^2} \left[\frac{1 - 2\nu}{3} \left\{ (a^2 - r^2)^{3/2} - a^3 \right\} \right] - (x^2 + 2\nu y^2) (a^2 - r^2)^{1/2} \right\} \right], r \leq a \quad (1.38)$$

La pression p_0 est maximale au centre du contact (en $x = y = 0$) avec $p_0 = \frac{3F}{2\pi a^2}$. Le déplacement de la surface du matériau i est donné par [Johnson, 1987] :

$$\bar{u}_{zi} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \frac{\pi p_0}{4a} (2a^2 - r^2), r \leq a \quad (1.39)$$

avec $i = 1$ ou 2 . Nous avons aussi $\bar{u}_{z1} + \bar{u}_{z2} = \delta - \frac{1}{2} (1/R_1 + 1/R_2) r^2$. On peut alors en déduire δ , le déplacement relatif, au centre, des deux corps en contact :

$$\delta = a^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.40)$$

Dans le cas d'un contact plan-sphère ($R_2 \rightarrow \infty$), alors le déplacement de la surface du plan en dehors du contact ($r > a$) s'écrit :

$$\bar{u}_z = \frac{1 - \nu^2}{E} \frac{p_0}{2a} \left[(2a^2 - r^2) \sin^{-1} \left(\frac{a}{r} \right) + a \sqrt{r^2 - a^2} \right], r \geq a \quad (1.41)$$

Cette théorie a été vérifiée expérimentalement par Hertz en mesurant la taille du contact entre deux sphères en verre. Elle a ensuite été étendue par Johnson, Kendall et Roberts *et al.* [Johnson *et al.*, 1971] qui ont ajouté de l'adhésion et ont donné leurs noms au modèle JKR, qui fait un équilibre entre l'énergie de déformation et la perte d'énergie de surface. Un autre modèle, le modèle Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) ajoute aussi des forces d'adhésion, mais suppose que le contact reste hertzien [Muller *et al.*, 1983]. On pourra se référer à l'ouvrage de Johnson [Johnson, 1987] pour d'autres calculs sur le contact de Hertz, dans des systèmes différents.

1.2.2 L'indentation sous toutes ses formes

L'essai d'indentation consiste à appliquer une charge avec un indenteur sur une surface. La taille de l'indenteur et sa forme peuvent être assez variée et l'indentation peut prendre des formes différentes.

Le premier type d'indentation consiste à faire une marque avec un indenteur de taille millimétrique et de mesurer la trace laissée par celui-ci. Cela permet une mesure rapide et facile de la dureté et est utilisée principalement dans l'industrie.

Le deuxième type d'indentation est la microindentation. Cette fois-ci, la taille de l'indenteur est micrométrique et la charge est mesurée ainsi que le déplacement : c'est une indentation instrumentée. Elle permet une mesure locale de la dureté et du module ce qui est un avantage par rapport aux méthodes macroscopiques et est utilisé sur des matériaux non revêtus (ou avec une couche épaisse devant la profondeur de l'empreinte).

Le troisième type d'indentation est la nanoindentation. Elle ressemble à la microindentation car elle est instrumentée et mesure aussi le déplacement en fonction de la charge mais se fait à des charges beaucoup plus faibles, de 1 μN à 100 mN. Elle s'avère particulièrement utile pour des mesures très locales ou pour des revêtements.

1.2.3 L'indentation instrumentée et le modèle d'Oliver et Pharr

L'indentation instrumentée consiste à mesurer la réponse en déplacement à une charge appliquée par un indenteur sur le matériau à tester. Elle permet de faire une mesure locale des propriétés des matériaux. Cette technique est particulièrement utile dans le cas d'un film sur un substrat. Il est alors possible moyennant quelques conditions de mesurer les propriétés mécaniques du film. Il existe de nombreux modèles permettant de mesurer les propriétés de matériaux, il ne sera présenté ici qu'un seul modèle.

L'indentation a d'abord été utilisée pour le cas d'un solide élastique isotrope en utilisant le modèle d'Oliver et Pharr [Oliver et Pharr, 1992]. Ce modèle, permet à partir de la réponse du matériau lors de la charge et de la décharge d'un indenteur, de mesurer le module E et la dureté H du matériau. Un schéma-type de courbe de charge-décharge est montré en figure 1.19 (a) et une image MEB d'empreinte laissée par un indenteur est montrée en figure 1.19 (b).

On définit le module réduit par : $E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$, avec E_i et ν_i le module de Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur. La raideur du contact mesurée sur la partie supérieure de la courbe de décharge, S s'écrit alors :

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta_i E_r \sqrt{A} \quad (1.42)$$

avec A l'aire de contact projetée et β_i un coefficient dépendant de la géométrie de l'indenteur. La dureté H peut alors être déduite de l'équation : $H = \frac{F_{max}}{A}$

1.2.4 L'indentation comme mesure des propriétés mécaniques des films

L'indentation permet également de mesurer les propriétés mécaniques de films déposés sur un substrat. Des méthodes de calculs basées sur le modèle d'Oliver et Pharr permettent d'obtenir les propriétés d'un film mince en faisant des combinaisons linéaires des propriétés du substrat et du film [Tsui *et al.*, 1996, Bolshakov *et al.*, 1996, Saha et Nix, 2002]. Ces méthodes permettent de mesurer les propriétés de films de 1 μm voir 400 nm [Chen *et al.*, 2009]. Ces modèles appliquent en fait le modèle d'Oliver et Pharr pour des couches qui

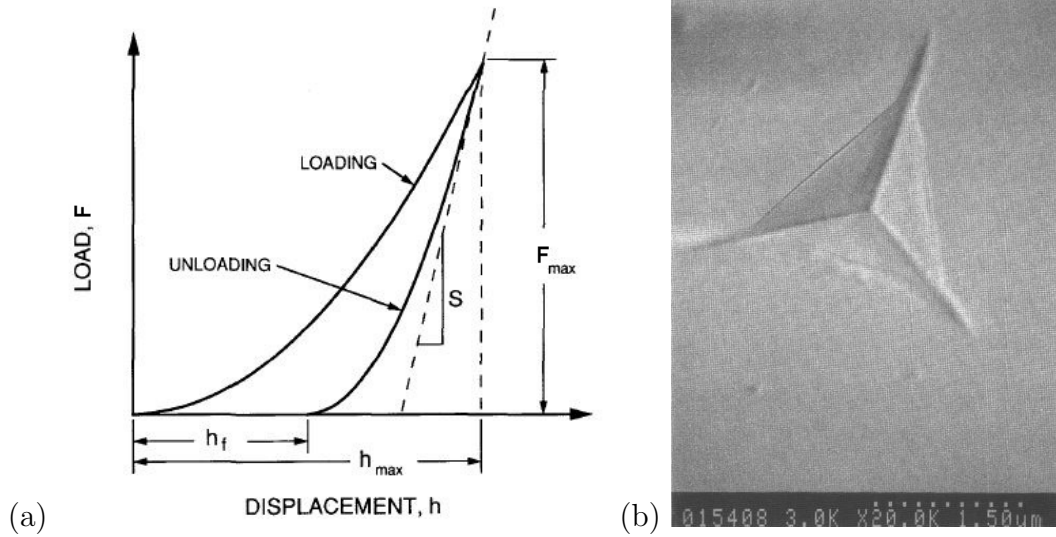


Figure 1.19 – (a) Représentation schématique d'une courbe charge-décharge d'indentation. Les quantités qui figurent et qui sont obtenues grâce à cette courbe sont la charge maximale (F_{max}), le déplacement à charge maximale (h_{max}), la profondeur finale après décharge (h_f) et la rigidité à la décharge (S). (b) Image MEB de microindentation à 40 mN sur silice fondue [Oliver et Pharr, 1992].

sont épaisses devant le rayon de l'extrémité de l'indenteur, de 50 nm pour les plus petits. La force appliquée varie du micronewton à quelques centaines de millinewtons pour ces expériences. Cependant pour mesurer les propriétés mécaniques d'un film encore plus mince, il est nécessaire de changer de modèle. Le modèle de Perriot-Barthel permet de mesurer les propriétés de couches minces de l'ordre de grandeur du rayon de l'extrémité de l'indenteur.

1.2.4.1 Mesure des propriétés élastique de films : le modèle de Perriot-Barthel

Dans le cas de l'indentation comme moyen de mesurer les propriétés des couches, le modèle de Perriot-Barthel [Perriot et Barthel, 2004] est l'un des plus utilisés. Il s'agit d'un modèle semi-analytique utilisant les fonctions de Green pour calculer les champs de déplacement et de contrainte, pour un indenteur axisymétrique sur un matériau revêtu. L'évolution du module est décrite par une équation du type :

$$\bar{E}_{eq} = \bar{E}_2 + (\bar{E}_1 - \bar{E}_2) \times \Phi\left(\frac{a}{h}\right) \quad (1.43)$$

avec $\bar{E}_i = E_i / (1 - \nu_i^2)$, $i=1$ pour le film et $i = 2$ pour le substrat, a le rayon de contact entre l'indenteur et le film et Φ une fonction dépendant de la profondeur d'indentation ($\Phi = 0$ pour une grande pénétration et $\Phi = 1$ pour une petite pénétration).

L'expression obtenue par Perriot et Barthel est de ce type et s'écrit :

$$\bar{E}_{eq}\left(\frac{a}{h}\right) = \bar{E}_1 + \frac{(\bar{E}_2 - \bar{E}_1)}{1 + \left(\frac{hx_0}{a}\right)^n} \quad (1.44)$$

avec x_0 et n des constantes qui dépendent de la géométrie de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur conique, les auteurs donnent l'équation empirique suivante pour x_0 :

$$\log(x_0) = -0,093 + 0,792 \log\left(\frac{E_2^*}{E_1^*}\right) + 0,05 \left(\log\left(\frac{E_2^*}{E_1^*}\right)\right)^2 \quad (1.45)$$

Quand à n , sa valeur est comprise entre 1 et 1,5 et dépend du rapport $\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1}$ (cf. figure 1.20 (b)). En pratique pour obtenir le module de la couche, durant une expérience de nanoindentation, la charge et le déplacement sont mesurés. La pente initiale de la courbe de décharge (la raideur du contact) permet d'obtenir le module réduit E_{eq} . Ce module réduit varie du module $\bar{E}_1$ au module $\bar{E}_2$ selon que l'indenteur s'enfonce plus ou moins dans la couche (cf. figure 1.20 (a)). Le modèle de Perriot-Barthel permet ensuite de revenir au module de la couche. Pour obtenir une bonne estimation du module de la couche il est souvent nécessaire de faire des expériences à des charges différentes car cela permet d'avoir le module réduit pour différents a/h .

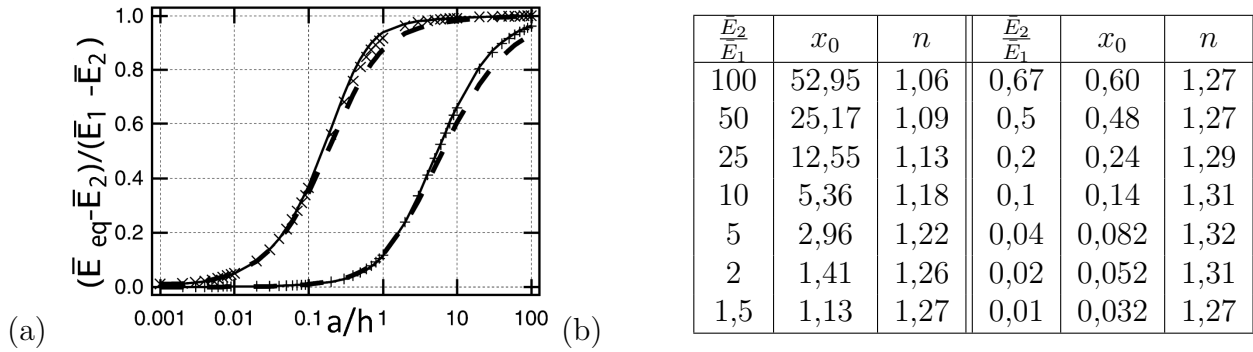


Figure 1.20 – (a) Évolution du module équivalent $\bar{E}_{eq}$ en fonction de a/t pour un indenteur flat-punch (pointillés), un cône (trait plein) et une sphère (marqueurs) pour $\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1} = 0,1$ ($\times$) et $\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1} = 10$ ($+$). (b) Valeurs obtenues pour x_0 et n pour différents ratios de module du film par le substrat [Perriot et Barthel, 2004].

1.2.4.2 Mesure de la ténacité : analyse des craquelures

Sous l'action de la charge d'un indenteur, des fissures peuvent apparaître. Dans le cas d'un indenteur type Vickers, plusieurs types de fissures sont observées : les fissures primaires situées aux quatre coins de l'indenteur (cf. figure 1.21 (a)) et les fissures secondaires, plus petites. La mesure de la longueur des fissures primaires (cf. figure 1.21) permet de mesurer la ténacité. La ténacité K_c peut s'écrire alors [Ponton et Rawlings, 1989] :

$$K_c = \alpha \sqrt{\frac{E_1}{H_1}} \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right) \quad (1.46)$$

avec c la longueur de la fissure et α une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur. D'autres formules existent et sont listées par Ponton et Rawlings. Cette formule est juste si $c \geq 2a$, avec $2a$ la taille de l'empreinte. Cette condition permet de s'assurer que la craquelure est en demi-cercle (le rayon est égal à la profondeur) : « half penny ». Il est important de noter ici que dans le cas d'un matériau revêtu d'un film, si la craquelure est confinée dans la couche alors la ténacité mesurée est celle de la couche. Il faut alors que c soit inférieur à l'épaisseur de la couche, ce qui constitue la principale limite de la méthode, notamment pour les couches très fines. On pourra trouver d'autres cas plus spécifiques dans la revue de Zhang et Zhang [Zhang et Zhang, 2012].

1.2.4.3 Fissures de Hertz

D'autres types de fissures peuvent apparaître lorsqu'un indenteur sphérique est mis en contact avec un film déposé sur un substrat. Ces fissures sont générées par des contraintes

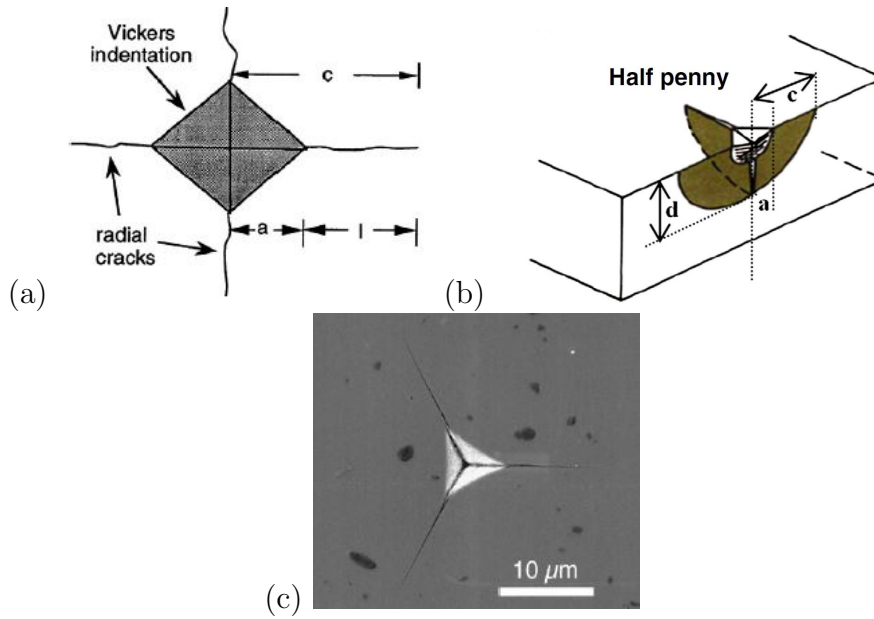


Figure 1.21 – (a) Représentation schématique de craquelures radiales sous indentation Vickers [Pharr, 1998], (b) Représentation schématique d’une craquelure « half penny » [Zhang et Zhang, 2012] et (c) Craquelures radiales sous nanoindentation à très faible charge [Pharr, 1998].

en bord de contact. Ces fissures sont appelées cônes de Hertz. La figure 1.22 montre la propagation d’une de ces fissures.

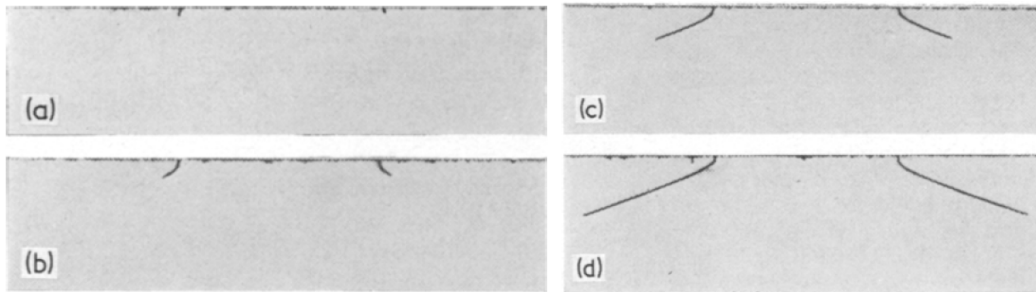


Figure 1.22 – Propagation d’une fissure conique hertzienne à travers du verre d’après [Lawn et Wilshaw, 1975].

La propagation de ce type de fissure en bordure du contact provient du fait que la contrainte radiale est maximale en périphérie du contact. Cette contrainte radiale s’exprime [Lawn et Wilshaw, 1975] :

$$\sigma_r = \frac{1}{2} (1 - 2\nu) p_0 \quad (1.47)$$

1.3 Le contact glissant

Dans ce chapitre, nous considérons le cas de deux objets en contact sous l’effet d’une force normale à laquelle nous ajoutons une force tangentielle. Cette force tangentielle peut, dans certains cas faire glisser les objets entre eux. L’effet de cette force tangentielle est assez complexe à comprendre, car elle dépend de nombreux paramètres et ôte une symétrie à la géométrie du système.

1.3.1 Le frottement

L'étude de la friction est fort ancienne puisqu'elle commence avec les expériences de De Vinci au XV^e siècle. C'est Amontons, puis Coulomb, avec ses expériences de frottements (cf. figure 1.23) qui en tire les trois lois fondatrices de la science du frottement :

- la force de frottement Q est proportionnelle au poids F du solide ;
- pour un poids F donné, cette force ne dépend pas de l'étendue des surfaces de contact, mais seulement de la nature de ces surfaces (bois poli ou rugueux, bois ou métal, etc.) ;
- pour la plupart des matériaux, le coefficient de frottement est indépendant de la vitesse de glissement.

Les deux premières lois peuvent être exprimées par la formule : $Q/F = \mu_f$ avec μ_f , une constante dépendant de la nature des deux matériaux en contact et de leur état de surface. C'est un résultat important, car cette loi en apparence simple est contre-intuitive. Ce résultat est seulement basé sur une approche expérimentale, Amontons et Coulomb n'ayant pas de justification théorique à l'époque.



Figure 1.23 – Expérience de Coulomb sur le frottement.

Nous avons vu le cas où un solide glisse l'un par rapport à l'autre qu'en réalité l'ajout d'une force tangentielle n'entraîne pas forcément un glissement. En effet, tant que la composante tangentielle Q n'atteint pas une certaine limite Q_{lim} , le glissement ne se produit pas : on est en situation d'adhérence. La loi de Coulomb détermine cette force limite Q_{lim} : $Q_{lim} = \mu_{stat}F$ où μ_{stat} est le coefficient de frottement statique. Lorsque la limite est atteinte, le glissement se produit et Q est alors déterminé par la loi de Coulomb $Q = \mu_f F$ où μ_f est le coefficient de frottement dynamique. Dans la plupart des cas, on a $\mu_{stat} > \mu_f$.

Au XX^es, avec le développement des instruments de mesure, la compréhension des phénomènes de friction s'est améliorée. En effet, toute surface présente des aspérités et c'est par ces aspérités que se fait le contact. La surface réelle en contact est alors bien plus faible que la surface réelle et se fait grâce à ces nombreuses aspérités. La surface réelle en contact est alors seulement de quelques pourcents par rapport à la surface totale, mais la force de frottement est bien proportionnelle à la surface réelle de contact. L'interprétation rigoureuse de ce phénomène a été faite en 1950 par Tabor qui a travaillé sur la plastification des aspérités ainsi que par Greenwood et Williamson en 1966, en modélisant les aspérités par des bosses hémisphériques dont le rayon est fixé et les hauteurs varient selon une distribution gaussienne. Le contact, au niveau de chaque aspérité, est modélisé par la théorie de Hertz et les interactions entre aspérités ne sont pas prises en compte. Ces deux approches très différentes, élastique pour Greenwood et Williamson et plastique pour Tabor donnent à l'échelle macroscopique le même résultat : la force tangentielle ne dépend pas de la taille de la surface, mais seulement de la nature.

En pratique déterminer le coefficient de frottement peut s'avérer complexe, car le signal est très fluctuant (cf. figure 1.24 (a)) et il y a parfois de l'endommagement (cf. figure 1.24 (b)). La proportionnalité entre la force de frottement et la charge peut alors être perdue à cause de la dissipation de l'énergie dû à l'endommagement. Ces endommagements apparaissent notamment lorsque l'expérience est menée sur une couche mince déposée sur un substrat.

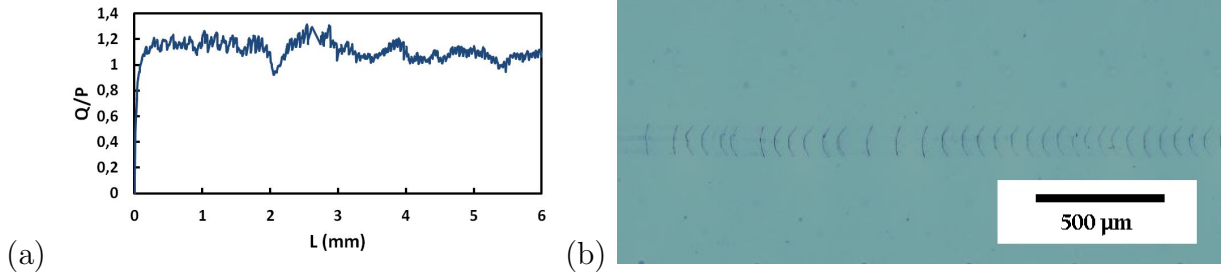


Figure 1.24 – (a) Courbe de frottement à 2,5 N entre une bille en acier de 10 mm de diamètre et une couche de 80 nm de Si_3N_4 déposée par pulvérisation cathodique assistée par magnétron sur du verre et (b) vue au microscope de l'échantillon après essai.

1.3.2 Le contact de Hertz glissant

Les premiers à prendre en compte l'effet d'une force tangentielle dans un contact de hertzien furent Mindlin [Mindlin, 1949] puis Hamilton et Goodman [Hamilton et Goodman, 1966]. C'est Hamilton [Hamilton, 1983] qui donna les expressions du champ de contrainte en distinguant la contribution de la force normale de celle de la force tangentielle. On note Q la force tangentielle et $\mu_f = Q/F$ le coefficient de frottement alors la composante σ_x de la contrainte, dans le contact, due à la force tangentielle s'écrit en $z = 0$:

$$\sigma_x = -\frac{3Q}{2\pi a^3} \left[-\frac{\pi x}{2} \left(\frac{\nu}{4} + 1 \right) \right], x^2 + y^2 \leq a^2 \quad (1.48)$$

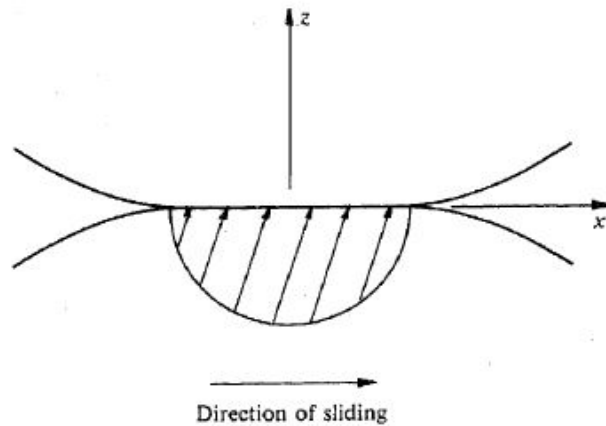


Figure 1.25 – Convention de signe pour les calculs d'une bille en contact glissant avec un matériau [Hamilton, 1983].

On se référera à Hamilton [Hamilton, 1983] pour les autres composantes et pour le cas $x^2 + y^2 \geq a^2$ (en dehors du contact). Les conventions de signe sont explicitées en figure 1.25. Dans la formule 1.48, seule la contribution de la force tangentielle Q est prise en compte et pour les faibles charges l'effet de la force normale F sur σ_x est souvent négligé. Cependant, pour avoir la contrainte totale, il suffit d'additionner les contraintes dues à la force normale, aux contraintes dues à la force tangentielle. Le graphique de la figure 1.26 donne la contrainte σ_x pour plusieurs coefficients de frottement. Lorsque $\mu_f \neq 0$, nous remarquons un maximum de contrainte en tension en $x = -a$ et un maximum de contrainte en compression à l'avant du contact. Ainsi dans le cas d'une sphère en contact glissant sur une surface, les fissures

apparaissent uniquement à l'arrière du contact alors qu'en contact non-glissant, elles peuvent apparaître partout autour du contact (cf. partie 1.2).

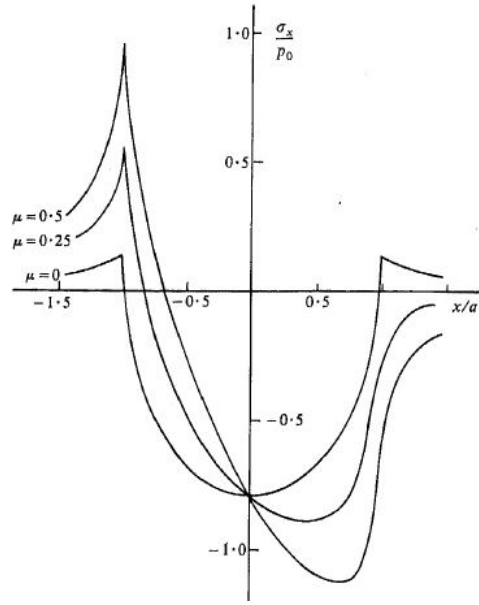


Figure 1.26 – Distribution de contrainte dans un matériaux soumis à un contact glissant avec une bille σ_x [Hamilton, 1983].

Ce maximum de contrainte en tension, obtenu en $y = z = 0, x = -a$ est donné par l'expression :

$$\sigma_x(-a) = \frac{3F}{2\pi a^3} \left[\frac{1-2\nu}{3} + \frac{4+\nu}{8} \pi \mu_f \right] \quad (1.49)$$

1.3.3 Cas d'un film mince sur substrat

Considérons maintenant le cas d'un substrat revêtu d'une couche mince sous un indenteur glissant alors, on peut considérer que le calcul de Hamilton donne les contraintes dans le substrat. Pour que cette hypothèse soit valide, il faut que le film soit mince par rapport au contact, i. e. $h \ll a$. Pour calculer les contraintes dans le film, on peut appliquer la loi de Hooke (égalité des déformations entre le substrat et la couche), en considérant que le film est une peau (i. e. sans épaisseur). En première approximation, le calcul donne $\sigma_x^f \approx \frac{E_1}{E_2} \sigma_x^s$, $\sigma_y^f \approx \frac{E_1}{E_2} \sigma_y^s$, $\tau_{xy}^f \approx \frac{E_1}{E_2} \tau_{xy}^s$, $\sigma_z^f = \sigma_z^s$, $\tau_{xz}^f = \tau_{xz}^s$ et $\tau_{xy}^f = \tau_{xy}^s = 0$. La lettre f se réfère au film (E_1) et la lettre s se réfère au substrat (E_2). Ainsi plus le rapport $\frac{E_1}{E_2}$ est grand, plus les contraintes σ_x^f , σ_y^f et τ_{xy}^f sont grandes. On pourra se référer à [Geng et al., 2010] pour les expressions exactes.

Le maximum de tension dans le substrat est atteint en $x = -a$ et $y = z = 0$ et vaut :

$$\sigma_{max}^s = p_0 \left[\frac{1-2\nu_2}{3} + \mu_f \frac{\pi(4+\nu_2)}{8} \right] \quad (1.50)$$

Le maximum de tension dans le film est atteint au même endroit et vaut :

$$\sigma_{max}^f = p_0 \frac{E_1}{E_2} \frac{1+\nu_2}{1+\nu_1} \left[\frac{1-2\nu_2}{3} + \mu_f \frac{\pi(4-3\nu_2-\nu_1\nu_2)}{8(1-\nu_1)} \right] \quad (1.51)$$

Cette concentration des contraintes au niveau de la couche implique que mettre une couche plus résistante sur un substrat ne le protège pas si son module est trop élevé ou la couche trop mince.

1.4 La rayure

Dans ce chapitre, nous considérons un système composé d'un matériau et d'un frotteur (un indenteur qui se déplace parallèlement à la surface du matériau). Une force normale F et une force tangentielle Q sont appliquées sur l'indenteur, de telle manière que le contact soit glissant. Comme il a été montré au chapitre précédent ce contact engendre des contraintes provoquant des endommagements dont la morphologie dépend fortement du matériau considéré et plus particulièrement pour notre cas, du fait qu'il soit ou non revêtu.

1.4.1 Les différents tests de rayage

Afin de quantifier les propriétés mécaniques d'un matériau, plusieurs types d'essais de rayage existent. Le principe du rayage consiste à mettre en contact un frotteur avec une surface sous une force F qui est contrôlée et peut varier dans le temps. Le frotteur ou la surface est ensuite mis en déplacement (cf. figure 1.27). Le dispositif peut-être muni d'un dispositif d'émission acoustique [Jensen *et al.*, 1995].

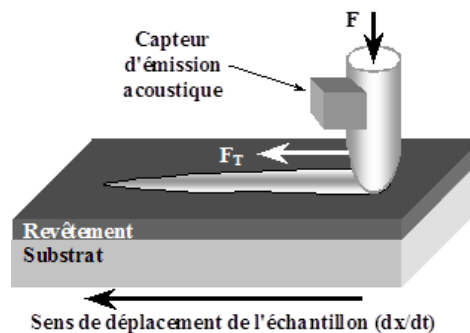


Figure 1.27 – Schéma de principe d'un essai de rayage.

L'équipement utilisé pour réaliser des rayures s'appelle un scléromètre. Il s'agit d'un équipement qui mesure de manière continue la force appliquée et la profondeur de pénétration de l'indenteur au cours d'un essai. Les propriétés suivantes, proches de la surface, peuvent être caractérisées :

- propriétés directes : dureté, travail de pénétration, restauration élastique, taux de déformation ;
- propriétés indirectes : microdureté (suivant les hypothèses géométrique), module d'Young, paramètres rhéologiques.

Historiquement, cette méthode fut utilisée la première fois par Réaumur en 1772. De nos jours, elle est de plus en plus utilisée pour déterminer l'adhérence des dépôts, à la fois dans le monde scientifique et dans l'industrie. Dans sa version la plus simple, ce test permet uniquement de donner une base de comparaison sur l'adhérence de différents revêtements. De plus, ce type d'essai est très dépendant de l'épaisseur de revêtement. Par cela, on entend qu'un revêtement de faible épaisseur peut présenter une adhérence tout à fait correcte, alors que le même revêtement avec une épaisseur plus élevée peut présenter une adhérence catastrophique.

Dans la pratique, le test de la rayure consiste à réaliser une ou plusieurs rayures à la surface de l'échantillon suivant une des méthodes suivantes :

- essai à charge constante : on réalise une série de rayures chacune à une charge constante mais différente de la précédente ;

Paramètres relatifs à la mise en œuvre de l'essai	Paramètres relatifs au dépôt et au substrat
– Vitesse de montée en charge. – Vitesse de déplacement de l'indenteur. – Rayon de l'indenteur. – Usure de l'indenteur. – Facteurs machines.	– Propriétés du substrat : – dureté ; – module d'Young ; – coefficient de dilatation. – Propriétés du dépôt : – dureté ; – module d'Young ; – contraintes internes et propriétés de l'interface. – Force et coefficient de frottement. – Conditions de surface et environnement de l'essai.

Tableau 1.1 – Facteurs influençant la charge critique lors d'un essai de rayage.

- essai à charge croissante : on réalise une seule rayure avec une progression de la charge pendant le déplacement de l'échantillon ;
- essai multipasse à charge constante : pour obtenir une simulation plus réaliste d'un contact mécanique en sollicitation cyclique, on effectue des tests de rayure successifs sur la même trace avec une charge constante, le critère de tenue du revêtement devenant alors le nombre de passe provoquant l'écaillage ;
- essai avec indenteur vibrant ou « swinging method » : on réalise une rayure avec un indenteur mis en vibration. Toutefois, les résultats de cette méthode restent très difficiles à analyser et interpréter ;
- essai de rayage sur la section d'une éprouvette revêtue. Un rayage à pénétration constante est fait sur la coupe d'un revêtement fragile, induisant une rupture en demi-cône lorsque le pénétrateur atteint le voisinage de la surface du revêtement. La distance d'initiation du demi-cône de rupture à la surface permet de calculer une ténacité intrinsèque ou ténacité de cohésion du dépôt fragile. Cette méthode offre l'avantage de contrôler la qualité et l'homogénéité (dispersion des valeurs) des revêtements fragiles.

Les résultats obtenus lors d'un test de rayage sont dépendants d'un assez grand nombre de paramètres, en dehors de ceux liés à la mise en œuvre du revêtement. Le tableau 1.1 montre quelques-uns de ces paramètres.

De nombreux modèles ont été proposés pour remonter à la contrainte de cisaillement à l'interface, mais aucun n'est parvenu à décrire en totalité les phénomènes mis en jeu dans le test de rayure.

1.4.2 Les différents types de rayure

Nous considérons une rayure causée par un indenteur sur un matériau revêtu par une couche mince. La morphologie de l'endommagement va dépendre de nombreux paramètres et notamment des modules du substrat et de la couche.

1.4.2.1 La rayure sur substrat dur

Nous considérons d'abord le cas d'un substrat dur. Dans ce cas, il existe différents types de rayures, réparties en deux familles : celles qui traversent le substrat (cf. figure 1.28) et celle se propagent le long de l'interface, ou parallèle à l'interface (cf. figure 1.29). Toutes ces rayures ont été d'abord étudiées par Perry [Perry, 1983] puis répertoriées par S. Bull [Bull, 1997].

Dans le cas de la fissure atteignant le substrat, il existe plusieurs types de cas. Le premier cas est la fissure se produisant à l'arrière du contact. Ces fissures se produisent à cause de la tension en arrière du contact et il existe différentes morphologies selon que le substrat est plus ou moins ductile. Le deuxième cas est la fissure en forme de cercles comme dans le cas des fissures de Hertz et le troisième cas est la fissure à l'avant du contact. Ces cas sont représentés en figure 1.28.

Dans le cas des fissures interfaciales, il y a aussi plusieurs cas (cf. figure 1.29) :

- formation d'éclats (« spallation ») ;
- endommagement à l'avant du contact (« buckling ») ;
- écaillage : (« chipping »).

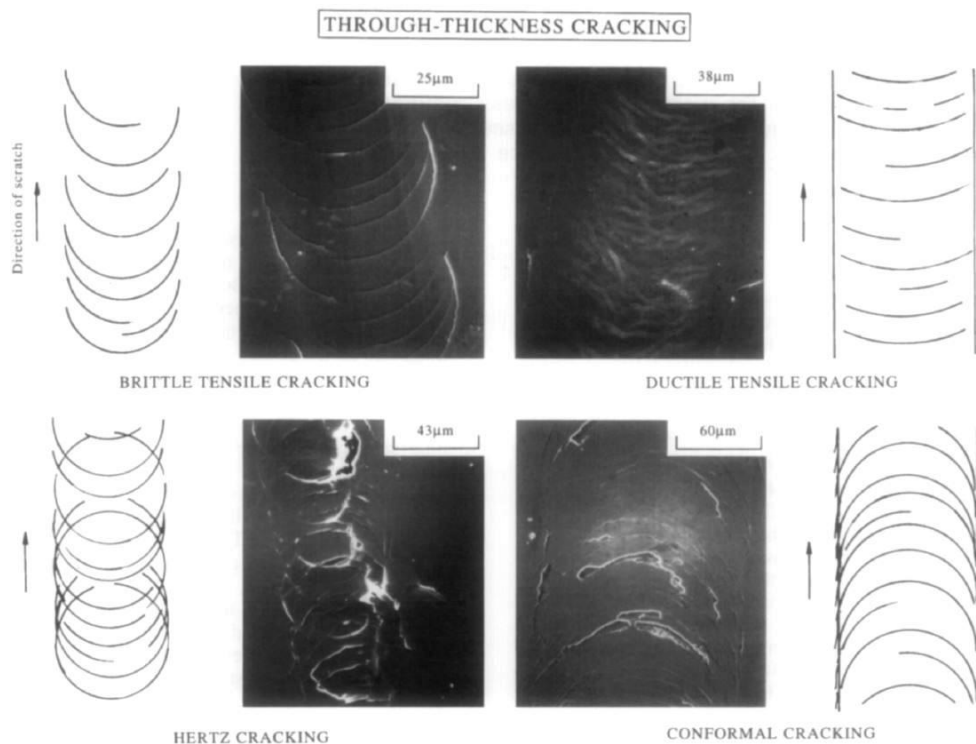


Figure 1.28 – Différents types de fissures traversant le substrat lors d'un essai de rayage. L'épaisseur de la couche est de plusieurs micromètres et le rayon de la pointe de l'indenteur fait 200 μm [Bull, 1997].

Ces différents régimes dépendent entre autres de la dureté du substrat et de la couche (cf. figure 1.30). Dans cette figure schématique, la position exacte des frontières peut dépendre d'autres paramètres comme l'adhésion, l'épaisseur de la couche, les contraintes résiduelles et les paramètres du rayage. Il s'agit donc de positions relatives. Au sein même des catégories, il existe de nombreuses sous-catégories comme en témoigne les exemples en figures 1.28 et 1.29. Ces différents régimes ont par la suite été retrouvés de nombreuses fois, notamment par Luo *et al.*, avec un protocole basé sur du dépôt magnétron et pour des couches de quelques micromètres [Luo *et al.*, 2008].

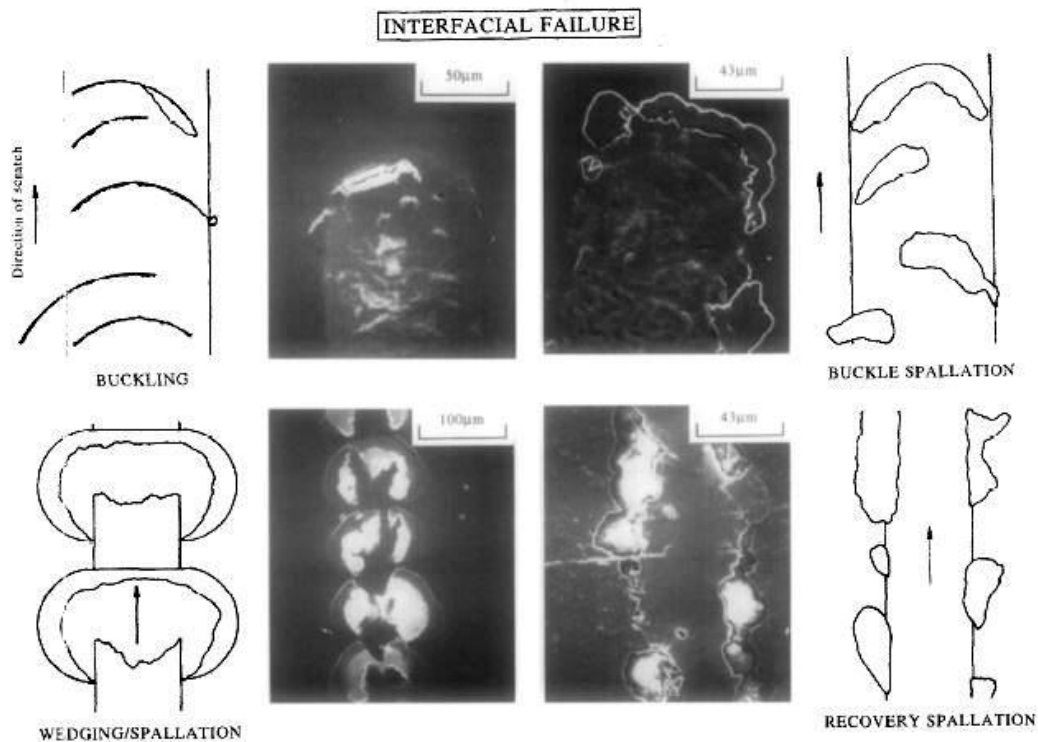


Figure 1.29 – Différents types de fissures interfaciales lors d'un essai de rayage. L'épaisseur de la couche est de plusieurs micromètres [Bull, 1997].

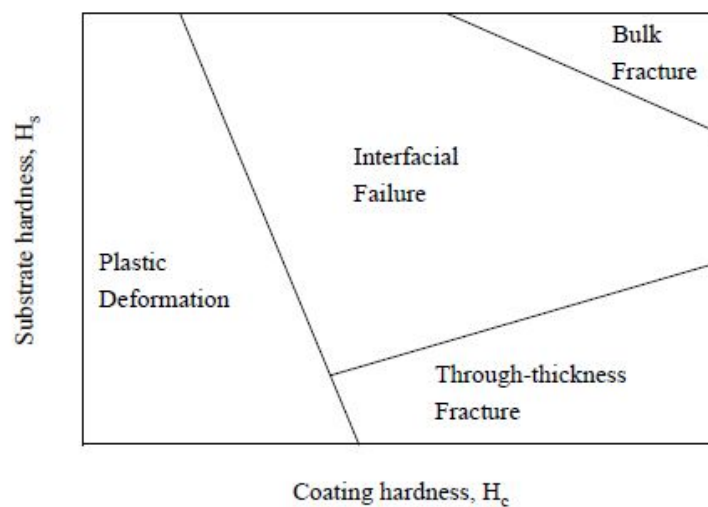


Figure 1.30 – Domaines de visualisation des différents régimes. L'épaisseur de la couche est de plusieurs micromètres [Bull, 1997].

1.4.2.2 Le rayage sur substrat mou

Une grande partie des travaux actuels portent sur le rayage d'une couche mince déposée sur un substrat mou, c'est-à-dire sur matériaux de faible module (moins de 1 GPa). La principale différence avec les substrats durs est que la déformation élastique et plastique est très importante. Gotlib-Vainshtein *et al.* [Gotlib-Vainshtein *et al.*, 2014] ont comparé le comportement au rayage de trois matériaux (wafers en Silicium, kapton et PDMS) recouverts

par une couche mince de 40 nm de TiO_2 . Dans les conditions opératoires (10-25 μN), ils ont pu observer que la résistance au rayage est meilleure pour le TiO_2 déposé sur substrat mou (PDMS). Ils ont alors pu améliorer la résistance au rayage du polycarbonate en déposant 700 nm de PDMS puis 40 nm de TiO_2 .

De manière générale, on peut observer trois comportements typiques dans le cas de matériaux mous sans couche mince [Bucaille *et al.*, 2006, Pelletier *et al.*, 2008] :

- le glissement élastique ;
- le glissement viscoélastique ;
- le glissement viscoplastique.

L'ajout d'une couche mince modifie le comportement vis-à-vis du rayage, mais le comportement du substrat peut rester le même dans certains cas. On a dans le cas de Le Houérou *et al.* [Le Houérou *et al.*, 2008] une déformation viscoplastique du substrat (polycarbonate) et délamination de la couche, avec formation d'une cloque à l'avant.

Un des moyens d'améliorer la résistance au rayage des polymères est de déposer une couche mince d'une dizaine de micromètres, de matériau fragile, mais de ténacité élevée [Ramsteiner *et al.*, 2003]. Dans ce cas, si la ténacité de la couche n'est pas assez élevée, il peut se produire des fissures dans la couche mince. Cette fissure peut ensuite soit se propager à l'interface, soit pénétrer le substrat, ou les deux. Cet endommagement permanent du substrat et de la couche, dépend de la ténacité de la couche [Moghal *et al.*, 2012].

1.4.2.3 Les paramètres influant sur la rayure

De nombreux paramètres influencent la rayure et sont l'objet de nombreux travaux. Les principaux paramètres sont donnés dans le tableau 1.2.

Chaque paramètre a une contribution différente, en effet la dureté et le module de la couche, du substrat, ou de l'indenteur ont principalement un impact sur la morphologie des rayures observées ainsi que la force minimale à appliquer pour les observer. L'épaisseur de la couche, le coefficient de frottement et l'adhésion modifient principalement la force minimale à appliquer pour endommager la couche. L'adhésion peut également dans certains cas influencer sur la morphologie de la rayure. Quant à la texture de la surface, elle permet de modifier le contact, notamment la quantité de débris entre la bille ou l'indenteur et la surface. D'autres paramètres peuvent rentrer en jeu comme les contraintes résiduelles, mais leur effet est difficile à quantifier.

La plupart des travaux font des analyses post-mortem des rayures, en effet, si le substrat n'est pas transparent ou que la rayure est faite avec un indenteur de faible taille, la visualisation in-situ est difficile. Il est néanmoins possible de la faire, avec un MEB et sur le côté de l'indenteur [Huang et Zhao, 2014]. Si les phénomènes observés ne sont pas trop petits et que le substrat est transparent, il est possible de faire de la visualisation in-situ, à travers le substrat et donc observer en temps réel la formation de la rayure [Le Houérou *et al.*, 2008, Geng *et al.*, 2012].

Paramètre	Effet	Référence
La force appliquée	Augmenter la force a dans le cas général pour effet d'augmenter la largeur de la rayure et l'endommagement du substrat si la rayure atteint le substrat.	[Burnett et Rickerby, 1988, Bull et Berasetegui, 2006, Perry, 1983, Gotlib-Vainshtein <i>et al.</i> , 2014]
La dureté et le module de la couche et du substrat	Ces paramètres ont pour effet de changer la morphologie de la rayure. Selon la dureté et le module, on peut soit délaminer soit fissurer le substrat. Plus la différence d'élasticité entre la couche et le substrat est grande, plus l'endommagement est grand.	[Bull, 1997, Burnett et Rickerby, 1988, Perry, 1983, Luo <i>et al.</i> , 2008, Gotlib-Vainshtein <i>et al.</i> , 2014, He <i>et al.</i> , 2007, Chen <i>et al.</i> , 2008]
La dureté de l'indenteur	La dureté de l'indenteur impacte fortement le profil des contraintes. Un indenteur plus dur a tendance à concentrer les contraintes, ce qui endommage plus la couche, mais de manière plus locale	[Luo <i>et al.</i> , 2008, Chen <i>et al.</i> , 2008]
L'épaisseur de la couche	L'épaisseur de la couche est un paramètre important, mais dont l'effet varie en fonction de la morphologie de la rayure, par exemple dans le cas de la « spallation » (cf. figure 1.29), la contrainte critique diminue avec l'épaisseur. Dans le cas du « buckling » (cf. figure 1.29), c'est le contraire. De manière plus générale, l'épaisseur de la couche a pour effet de déplacer les domaines de visualisation des différentes morphologies.	[Burnett et Rickerby, 1988, Perry, 1983, Bull et Berasetegui, 2006, He <i>et al.</i> , 2007, Chen <i>et al.</i> , 2008, Chu et Shen, 2008, Geng <i>et al.</i> , 2012]
L'adhésion de la couche	L'adhésion de la couche a un effet sur toutes les rayures qui implique la délamination. Dans ce cas, si l'adhésion augmente, la rayure est plus fine. L'adhésion a aussi un effet sur la position des frontières des domaines entre les différentes morphologies des rayures impliquant l'interface.	[Bull, 1997, Burnett et Rickerby, 1988, Malzbender et de With, 2002, Ollendorf et Schneider, 1999, Le Houérou <i>et al.</i> , 2008, Geng <i>et al.</i> , 2012]
Le coefficient de frottement μ_f	Plus μ_f est grand et plus la rayure est large, car la force tangentielle est plus grande.	[Burnett et Rickerby, 1988, Bull et Berasetegui, 2006]
La texture de la surface	Texturer la surface peut dans certains cas modifier la quantité de débris et donc modifier le contact. Il est alors possible d'améliorer la résistance à la rayure.	[Song <i>et al.</i> , 2014]

Tableau 1.2 – Paramètres ayant une influence lors d'un essai de rayage.

1.4.3 Le rayage comme moyen de caractérisation des couches minces

Pour connaître les propriétés de résistance mécanique d'un matériau revêtu d'un film, un essai assez simple à mener est celui du rayage. En effet pour connaître les propriétés de résistance d'un objet, le rayer, c'est faire une première étude de son comportement. Même si le test est le plus souvent qualitatif, il peut dans certains cas être quantitatif.

1.4.3.1 Quantification de l'adhésion grâce aux débris

Sous l'action de l'indenteur, une rayure apparaît et des morceaux de couche se détachent. À partir de l'arrachement de ces morceaux de couche, il est possible de quantifier l'énergie d'adhésion Γ de l'interface.

Cette quantification de l'adhésion est possible dans les deux cas de figure décrits par Bull [Bull, 1997] (cf. figure 1.31). Ces deux cas de figure sont appelés « buckling » et « wedging ». Ils sont couramment rencontrés pour des couches micrométriques.

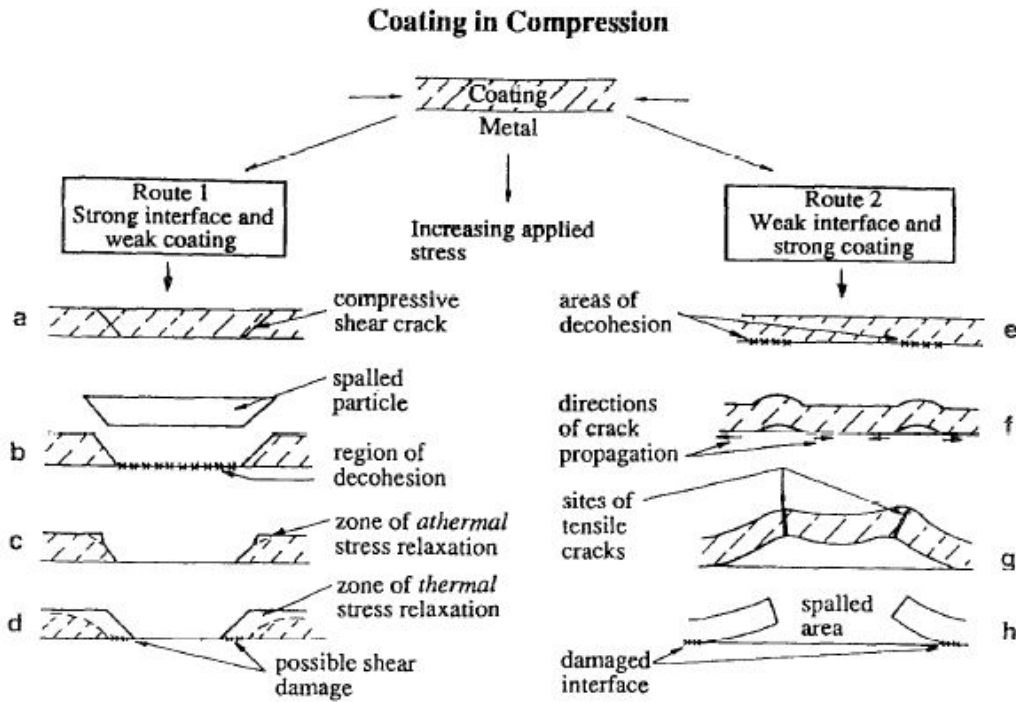


Figure 1.31 – Représentation schématique des deux principales formes d'endommagement de la couche, (a) à (d) : « buckling » et (e) à (h) : « wedging » [Bull, 1997].

Soit σ_d la contrainte responsable du détachement de couche, σ_0 les contraintes résiduelle et σ_i les contraintes générées par l'indenteur. Alors nous avons $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_i$ au moment du décollement. Dans le cas du « buckling » la contrainte critique σ_b s'écrit [Bull, 1997, Strawbridge et Evans, 1995] :

$$\sigma_b = 1,22 \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} \left(\frac{h}{R_a} \right)^2 \quad (1.52)$$

avec R_a le rayon de l'aire circulaire du détachement interfacial nécessaire pour causer le « buckling ». Pour la « spallation », deux processus distincts apparaissent. D'abord, une première fissure dans la couche se forme puis le détachement du morceau a lieu. Pour la

première fissure interfaciale, la contrainte critique s'écrit :

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{4E_1\Gamma_f}{(1-\nu_1)a}} \quad (1.53)$$

avec Γ_f l'énergie de fissure du film et a la largeur de la zone de décohésion. La contrainte critique σ_{sp} pour délaminer s'écrit :

$$\sigma_{sp} = \sqrt{\frac{E_1\Gamma}{(1-\nu_1)h}} \quad (1.54)$$

On retrouve la formule 1.17 sans le facteur 2, qui est lié à la différence des deux géométries.

1.4.3.2 Le modèle de Burnett et Rickerby

On se place dans le cas d'une rayure sur une couche plus dure que le substrat. Lors d'un essai de rayage à charge croissante, la charge augmente jusqu'à atteindre une valeur critique qui permet de générer un éclat. Burnett et Rickerby [Burnett et Rickerby, 1988] ont identifié trois contributions pour la génération des contraintes : l'indentation normale, les contraintes internes et la force tangentielle due au glissement. Ils relient alors les contraintes générées par l'indenteur, aux contraintes nécessaires pour détacher un morceau de couche en montrant que seule la force tangentielle compte. La charge critique F_c pour former un éclat de couche s'écrit alors :

$$F_c = \frac{\pi W^2}{8} \sqrt{\frac{2E_1 W_a}{h}} \quad (1.55)$$

avec W la largeur de la rayure et W_a le travail de l'adhésion. Attar *et al.* [Attar et Johannesson, 1996] ont proposé ensuite une autre forme pour cette équation :

$$F_c = \frac{A_1}{\nu_1 \mu_f} \sqrt{\frac{2E_1 W_a}{h}} \quad (1.56)$$

avec A_1 , l'aire du contact et μ_f le coefficient de frottement entre la couche et l'indenteur. Le défaut de ces formules réside dans la difficulté à relier W_a à l'adhésion et surestime la valeur de l'adhésion à cause de la dissipation de l'énergie dans le substrat. Elle est surtout applicable pour des couches micrométriques. Attar *et al.* [Attar et Johannesson, 1996] ont aussi montré que l'on peut avoir une différence de l'ordre de 20 % si F_c est mesuré en faisant augmenter la charge progressivement, ou par paliers.

1.4.3.3 Modèle de Tooder

Le modèle de Tooder peut être utilisé dans le même cas que le modèle de Burnett et Rickerby. L'essai est mené à charge croissante jusqu'à atteindre une valeur critique permettant de générer un éclat. Le modèle de Tooder s'intéresse à la taille de l'éclat pour mesurer l'adhésion (cf. figure 1.32).

D'après Den Tooder *et al.* [Den Toonder *et al.*, 2002], l'énergie de fissure interfaciale s'écrit :

$$\Gamma_i = 1,42 \frac{E_1 h^5}{L^4} \left(\frac{\frac{W_s}{2L_s} + \frac{\pi\theta_s}{2}}{\frac{W_s}{2L_s} + \pi\theta_s} \right)^2 + \frac{h(1-\nu_1)\sigma_0^2}{E_1} + 3,36 \frac{(1-\nu)h^3\sigma_0}{L_s^2} \left(\frac{\frac{W_s}{2L_s} + \frac{\pi\theta_s}{2}}{\frac{W_s}{2L_s} + \pi\theta_s} \right) \quad (1.57)$$

avec W_s , L_s , et θ_s des paramètres définissant la géométrie de l'éclat et σ_0 les contraintes résiduelles.

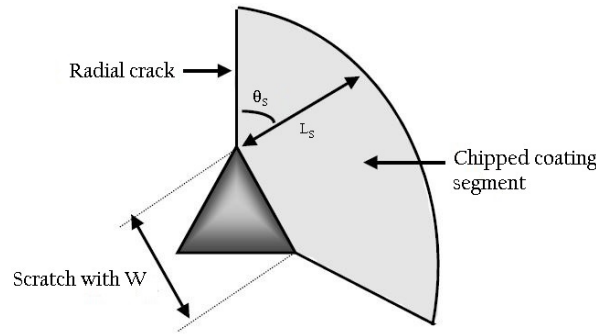


Figure 1.32 – Représentation schématique d'un éclat de couche [Bull et Berasetegui, 2006].

Il existe d'autres modèles basés sur la même observation expérimentale, permettant de calculer l'adhésion, comme celui de Malzbender *et al.* [Malzbender et de With, 2002]. Ils permettent d'avoir une évaluation de l'adhésion, pour des couches plus dures que le substrat. D'autres méthodes permettent d'évaluer l'adhésion d'une couche mince sur un substrat. Ces différentes méthodes sont résumées par Ollendorf et Schneider [Ollendorf et Schneider, 1999].

1.4.3.4 Les études numériques

Les modèles théoriques ne permettent pas toujours d'expliquer les phénomènes mis en évidence lors des expériences. Les expériences numériques sont alors un bon moyen de comprendre ce qu'il se passe. Une simulation numérique permet en effet de calculer les champs de contrainte dans des situations plus complexe et donc d'expliquer la présence ou non de ruptures. Holmberg *et al.* [Holmberg *et al.*, 2005] ont pu faire une simulation aux éléments finis d'une rayure à charge croissante par une bille de 200 μm de rayon sur une couche de 2 μm (cf. figure 1.33). Le modèle calcule les contraintes, décrit le comportement élastique et plastique du substrat et permet de prévoir l'endroit où les premières craquelures apparaissent.

D'autres études numériques modélisent le contact entre une bille et un matériau dans différentes situations. Avec des matériaux sans couche déposée [Bucaille *et al.*, 2006, Kerrouche *et al.*, 2009] ; pour calculer les contraintes générées par une bille sur différents matériaux [Gotlib-Vainshtein *et al.*, 2014] ; pour calculer le coefficient de frottement [Ronkainen *et al.*, 2007].

1.4.4 Le rayage d'empilement de couches minces

La plupart des travaux sur la rayure portent sur des rayures faites par un indenteur ou une bille dont le rayon ne dépasse pas quelques centaines de micromètres, sur des couches relativement épaisses (quelques micromètres). En revanche peu d'études portent sur des rayures avec des billes de rayons supérieurs au millimètre ou sur des couches minces (moins de 100 nm), très répandues dans l'industrie verrière. Geng *et al.* [Geng *et al.*, 2010] ont étudié le comportement d'une couche de 200 nm de Si_3N_4 déposée sur du verre et ont observé la présence de fissures de Hertz à l'arrière du contact (cf. figure 1.34). Ces fissures de Hertz (cf. partie 1.4.2.1) traversent la couche et se propagent dans le substrat. Elles sont dues à la concentration des contraintes à l'arrière du contact. Ces contraintes sont amplifiées dans la couche, car le Si_3N_4 a un module plus élevé que le verre ainsi qu'un coefficient de frottement plus élevé (cf. équation 1.51). La figure 1.35 montre l'effet qu'a la force normale sur la contrainte principale dans le plan. La figure 1.36 montre l'effet du coefficient de frottement

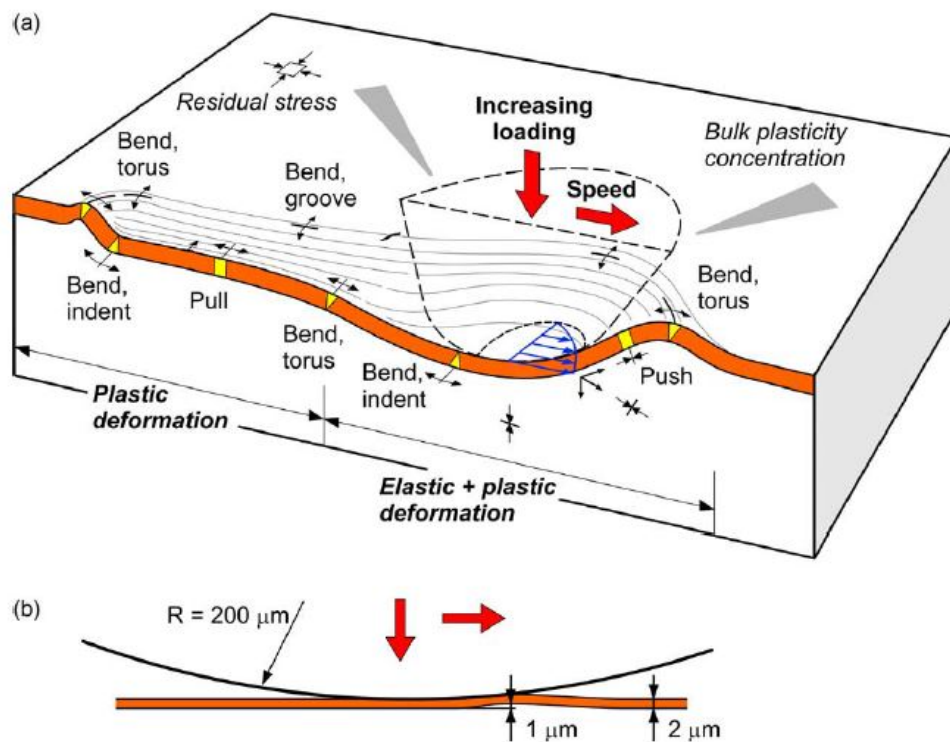


Figure 1.33 – Déformation d'un matériau revêtu d'une couche mince sous l'application d'une sphère glissante, avec (a) les effets du chargement avec exagération des dimensions et des déformations et (b) les dimensions à l'échelle [Holmberg *et al.*, 2005].

entre la bille et la surface sur la contrainte principale dans le plan. La discontinuité des modules entre la couche de Si_3N_4 et le verre a pour effet d'amplifier de manière proportionnelle au rapport des modules les contraintes (cf. partie 1.3.3). Ainsi, bien que le Si_3N_4 soit plus tenace que le verre, à cause de son module et de son coefficient de frottement plus élevé, il a de la fissuration.

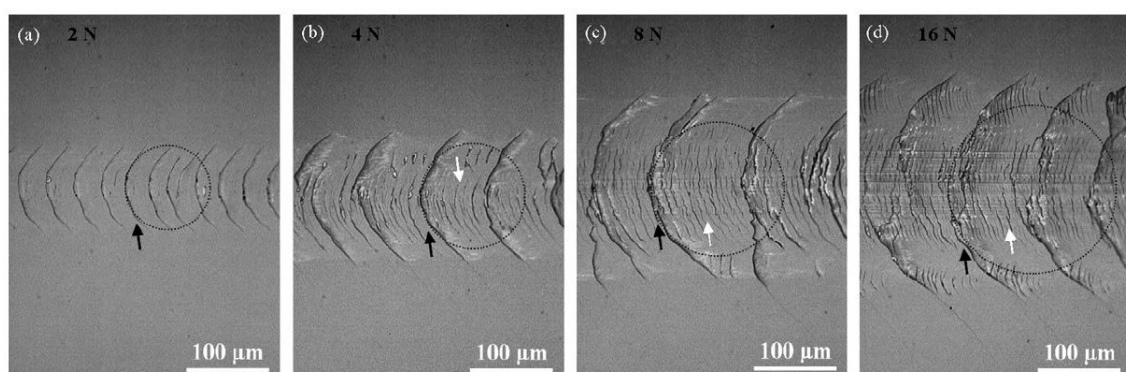


Figure 1.34 – Fissures de Hertz visualisées au microscope optique, sur une monocouche de 200 nm de Si_3N_4 . La force appliquée par une bille en acier de 10 mm de diamètre est de (a) 2 N (b) 4 N (c) 8 N et (d) 16 N [Geng *et al.*, 2010].

Si une interface faible est ajoutée dans un empilement alors le comportement à la rayure change radicalement. Geng *et al.* [Geng *et al.*, 2012] ont réalisé des expériences sur l'empilement multicouche : verre (substrat)/ZnO (20 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (20 nm)/ Si_3N_4 (30 nm).

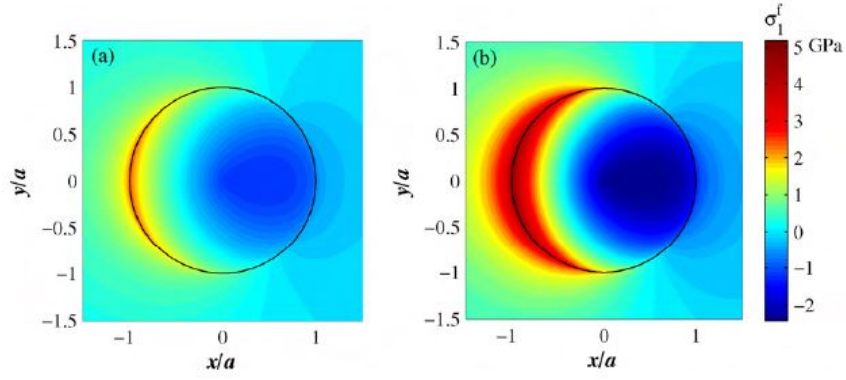


Figure 1.35 – Distribution spatiale de la contrainte principale dans le plan au voisinage du contact entre une bille et un dépôt de Si_3N_4 pour $\mu = 0,9$ et pour différentes forces normales (F) avec (a) $F = 2$ N et (b) $F = 16$ N [Geng *et al.*, 2010].

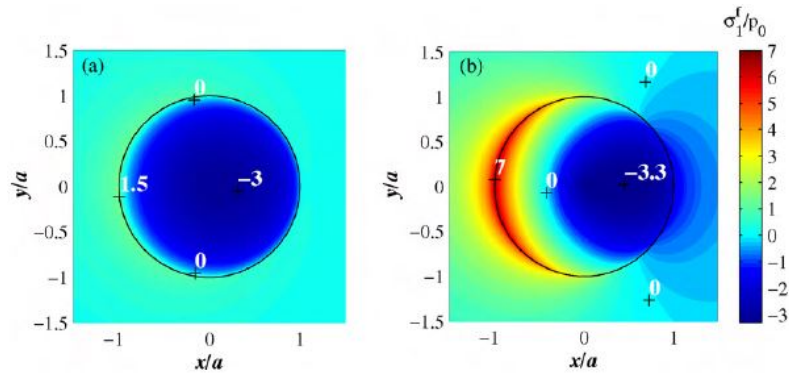


Figure 1.36 – Distribution spatiale de la contrainte principale dans le plan normalisée par la pression maximale p_0 au voisinage du contact entre une bille et un dépôt de Si_3N_4 (a) $\mu = 0,1$ et (b) $\mu = 0,9$ [Geng *et al.*, 2010].

Ils observent une rayure à fond plat, c'est-à-dire que seule la partie de l'empilement située au-dessus de l'interface faible ZnO (sous-couche)/ Ag est endommagée. La rayure se produit en trois étapes : l'initiation, le développement et le régime stationnaire. La phase d'initiation correspond à l'apparition de la première délamination. Cette première délamination est généralement précédée d'une série de petites craquelures dans la couche. Pendant la phase de développement, la position du fragment de film initial reste fixe par rapport à la bille. L'endommagement de la couche est triangulaire et le front de délamination progresse dans la zone de contact pour atteindre l'extrémité avant. On remarque sur la couche endommagée la présence de plis espacés par une période de 100 nm environ. Pendant la phase stationnaire, la largeur de la rayure varie peu et le front de délamination génère des débris qui s'accumulent devant la bille (cf. figure 1.37) ce tas de débris est composé de morceaux de couche de taille micrométrique.

X. Geng a étudié par simulation aux éléments finis les conditions de bifurcation d'une fissure ayant traversé un film et se retrouvant face à deux options : traverser le substrat ou bifurquer à l'interface entre le film et le substrat (cf. figure 1.38). Dans la partie 1.1.2.3 nous avons vu que la condition de bifurcation s'écrit :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_s} < \frac{G_i}{G_s^{max}} \quad (1.58)$$

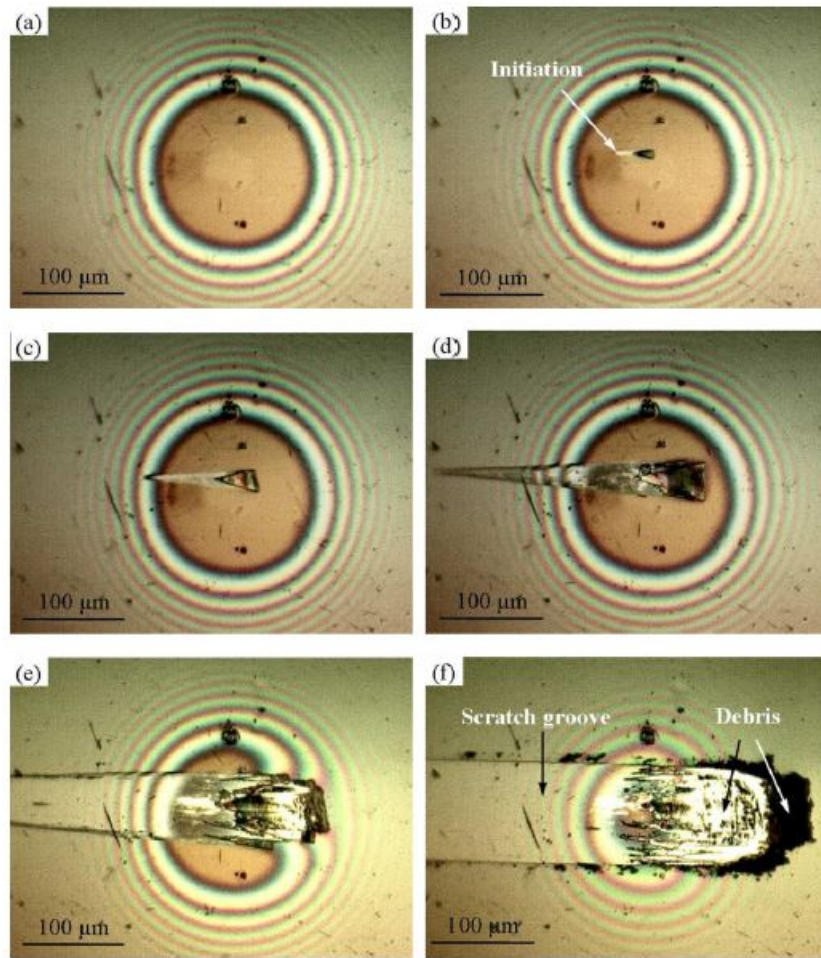


Figure 1.37 – Observation in situ d’une rayure sur un empilement multicouche contenant une interface faible : (a) contact, (b) initiation, (c) à (e) développement et (f) régime stationnaire. La force normale est de 5 N et le rayage va de gauche à droite [Geng *et al.*, 2012].

Il faut donc calculer les taux de restitution de l’énergie pour la délamination et la pénétration. Dans le modèle, l’angle de pénétration est pris ici à 90° . Ce rapport est calculé pour plusieurs positions dans le contact et est reporté en figure 1.39. Nous remarquons que plus la fissure a lieu à l’arrière du contact, plus ce rapport est faible. Il faut ensuite le comparer aux rapport $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$. Dans le cas d’une couche d’argent sur du verre le rapport est de 0,2, ce qui fait que nous sommes dans le cas de la délamination. Si $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,8$ comme pour une couche de Si_3N_4 sur du verre alors nous sommes dans le régime de la pénétration.

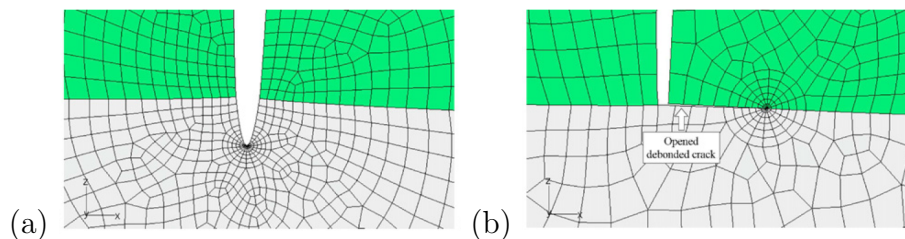


Figure 1.38 – Maillage pour la simulation aux éléments finis des deux cas de figure pour la progression de la fissure : (a) pénétration et (b) délamination [Geng *et al.*, 2012].

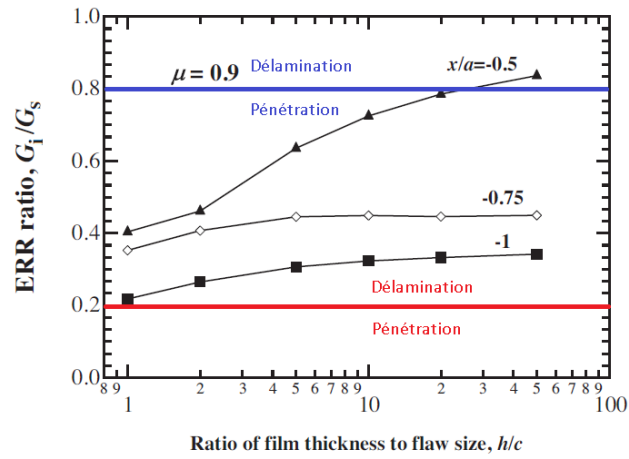


Figure 1.39 – Rapport des taux de restitution de l'énergie en fonction du ratio de l'épaisseur du film avec la taille de la craquelure h/c pour différentes position x/a . En rouge ($\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,2$) est représenté le cas argent sur du verre et en bleu ($\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,8$) est représenté le cas Si_3N_4 sur du verre [Geng *et al.*, 2012].

Chapitre 2

Dépôt et caractérisation des empilements de couches minces

Durant cette thèse, de nombreux échantillons avec un empilement de couches minces sur du verre ont été testés. Ces empilements ont été réalisés à Saint-Gobain Recherche en déposant des couches minces par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Dans cette partie est exposé le principe du dépôt par pulvérisation cathodique et plus précisément le principe de la machine de dépôt utilisée pendant cette thèse. Cette partie décrit également les protocoles utilisés pour la réalisation des échantillons ainsi que de la méthode de texturation par photolithographie utilisée.

2.1 La pulvérisation cathodique assistée par magnétron

La pulvérisation cathodique assistée par magnétron est une déposition en phase vapeur (PVD) avec laquelle il est possible de déposer des couches minces sur une grande gamme de substrats comme les métaux, les céramiques, le verre et les plastiques sensibles à la chaleur. L'application d'une différence de potentiel entre une cathode et une anode au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions de photons et de neutrons. Sous l'effet d'un champ électrique, les ions positifs du plasma sont attirés par la cathode, dans notre cas la cible et entrent en collision avec celle-ci. Les atomes de la cible sont alors décrochés avec suffisamment d'énergie pour les éjecter jusqu'au substrat.

La pulvérisation cathodique (cf. figure 2.1) a lieu dans une chambre au préalablement mise sous vide, où se trouvent le substrat et la cible contenant le matériau à déposer. La chambre est remplie avec une faible pression de gaz inerte (usuellement de l'argon). Lorsque la cible est mise sous tension (DC ou AC), l'argon se ionise en Ar^+ et ces ions sont attirés par la cible chargée négativement. Ils décrochent alors des atomes de la surface. Une fois décrochés, ces atomes se déposent sur le substrat. L'adhésion entre les atomes de la cible et le substrat est due à l'encrage au niveau moléculaire entre les atomes éjectés de la cible et le substrat.

L'éjection des ions argon décroche des atomes à la surface de la cible, mais aussi des électrons secondaires. Dans le cas de la pulvérisation cathodique assistée par magnétron, l'ajout d'aimants sous la cible permet de créer un champ magnétique. Les électrons suivent alors une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique, générant d'autant plus de collisions ionisantes avec le gaz neutre près de la surface de la cible et augmentant ainsi la vitesse de déposition.

Classiquement, un dépôt se fait sous faible pression d'argon, mais en ajoutant une faible

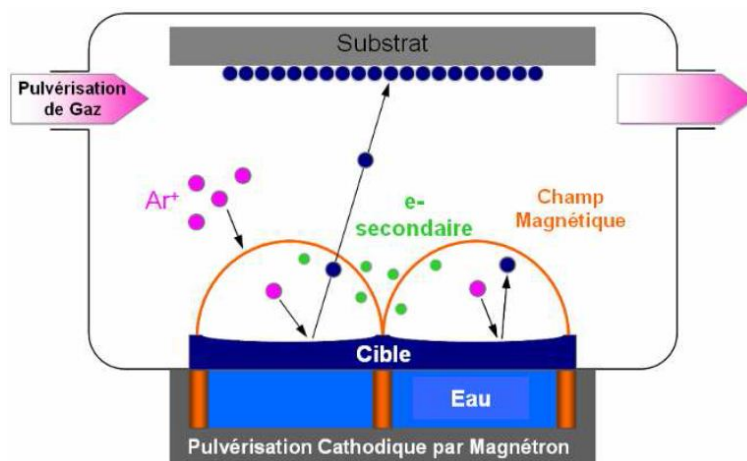


Figure 2.1 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique assistée par magnétron, d'après [Geng, 2008].

pression de gaz (O_2 , N_2), les atomes de la cible, une fois décrochés peuvent réagir avec ce gaz. Il est alors possible de déposer d'autres matériaux que la cible elle-même comme des oxydes (ZnO , TiO_x , $SnZnO_x$, etc.) ou des nitrures (Si_3N_4 , $SiZrN$, etc.). Le matériau déposé dépend de nombreux paramètres comme la composition de la cible, la pression totale et les pressions partielles en gaz, la tension, la puissance, le substrat, etc. Les avantages de cette technique sont la possibilité de déposer des matériaux variés qu'ils soient conducteurs ou isolants, la possibilité de déposer des couches minces (quelques nanomètres) avec précision et homogénéité et le coût relativement faible du procédé.

2.2 La LINA 350

La LINA 350 est une machine de dépôt assisté par magnétron dont le schéma descriptif est présenté en figure 2.2. La machine située dans une salle blanche est composée d'un stacker permettant de mettre 9 plateaux. À côté du stacker, le module M1 permet de mettre les échantillons, à pression ambiante. Le module suivant est un sas permettant de faire chuter la pression à une consigne donnée (typiquement $3 \mu\text{bar}$). Puis viennent les enceintes 1D et 2D où se font les dépôts. Il y a 9 cibles de dépôt, toutes isolées entre elles par des caches. Des arrivées de gaz d'argon, de N_2 et d' O_2 permettent de déposer les différents matériaux désirés. On ne peut faire des dépôts que sur un seul plateau en même temps qui se déplace de cible en cible dans le cas des multicouches.

Pour effectuer un dépôt, une fois le sas traversé, le plateau arrive dans l'enceinte 1D. Un pompage est effectué jusqu'à une consigne appelée le vide de base (4×10^{-6} mbar dans notre cas). Une fois la consigne atteinte, le plateau se positionne juste avant la cible, pour l'étape de prépulvérisation. Cette étape qui dure 2 min permet que tous les paramètres (pression, puissance) soient stables. La plaque défile devant la cible à une vitesse fixée par une consigne, ce qui permet de déposer la couche. Deux types de courant sont possibles : le courant continu et le courant continu pulsé. Dans le cas du courant continu pulsé il y a deux paramètres : la fréquence et la durée de l'impulsion. Ce mode permet d'éviter l'accumulation de charges, notamment pour les couches peu conductrices. Environ tous les mois une maintenance de la machine est effectuée afin notamment de gratter les cibles pour enlever toute pollution de surface et éventuellement les remplacer.

La composition de la couche et ses caractéristiques sont fixées par la pression de dépôt, la

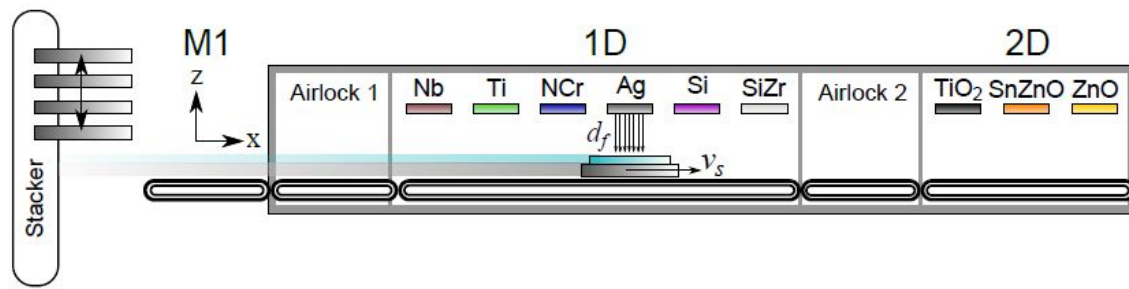


Figure 2.2 – Schéma de la machine de dépôt LINA 350, d'après L. Alzate [Alzate, 2012].

puissance du courant dans la cathode et la pression partielle des différents gaz. Pour contrôler l'épaisseur, le plateau peut défilier à différentes vitesses. C'est donc la consigne de vitesse qui contrôle l'épaisseur de la couche. La calibration de l'épaisseur de la couche est faite avant chaque série de dépôt selon le protocole proche de la technique de photolithographie (cf. partie 2.4) :

- application d'un trait de feutre ;
- dépôt de la couche à caractériser grâce au bâti LINA 350 ;
- dissolution du trait de feutre avec de l'acétone ce qui a pour effet de retirer la couche déposée dessus (éventuellement en frottant délicatement avec du tissu) ;
- rinçage à l'isopropanol et à l'eau ;
- mesure de l'épaisseur de la couche au niveau de la marche créée, grâce à un profilomètre.

La calibration est faite en général à une vitesse de défilement de 0,1 m/min. La consigne de vitesse est alors obtenue par proportionnalité. Cette valeur change donc un peu entre chaque série de dépôt (jusqu'à 15 % de différence entre chaque série) mais change peu au sein d'une même série. Pour des couches très épaisses (plus de 200 nm), plusieurs passages sous la même cible peuvent être nécessaires.

2.3 Protocole de réalisation d'un échantillon

Avant de faire le dépôt des couches, une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire. Le substrat utilisé est un verre de 2,1 mm d'épaisseur et la face utilisée pour le dépôt est la face air, c'est-à-dire la face qui n'est pas en contact avec l'étain lors du procédé de fabrication float. En effet, le verre est coulé sur un bain d'étain en fusion durant ce procédé. L'échantillon est préalablement nettoyé suivant ce protocole :

- nettoyage avec une solution comportant 2 % de RBS 25 (un tensioactif) avec un coton hydrophile ;
- rinçage à l'isopropanol ;
- rinçage à l'eau courante ;
- rinçage à l'eau désionisée ;
- séchage sous flux d'azote.

Ce protocole permet d'avoir des échantillons propres dont la rugosité est très faible avec $R_q = 0,2$ nm (la R_q est la rugosité moyenne quadratique de la surface et correspond à l'écart-type de la distribution des hauteurs). La validation de ce protocole a été effectuée par AFM (cf. figure 2.3).

Après l'étape de lavage, on réalise le dépôt des couches. Dans cette thèse, différentes couches et empilements ont été testés et ont tous été déposés à la LINA 350. Les différentes couches déposées ainsi que les différents paramètres de dépôt utilisés pour les réaliser sont listés dans le tableau 2.1.

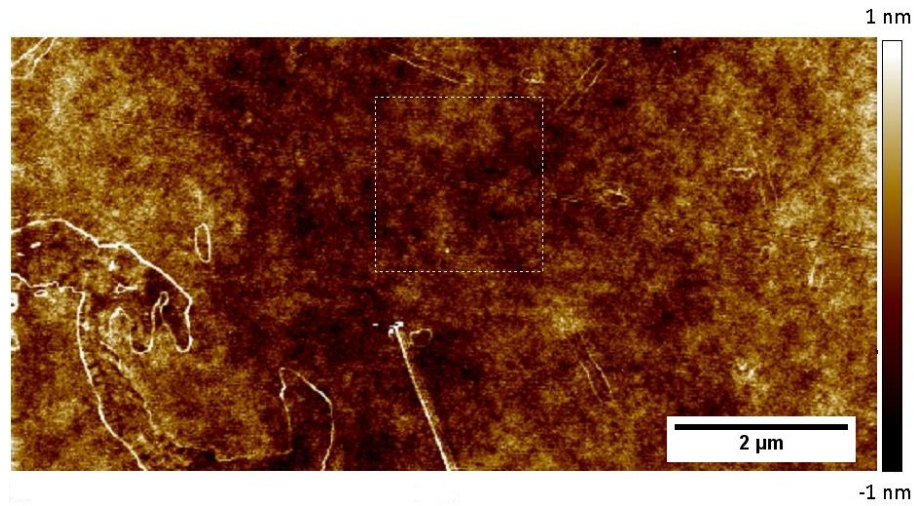


Figure 2.3 – Image AFM d'un échantillon de verre propre ($R_q = 0,2$ nm).

Couche déposée	Cible	Pression de régulation (μbar)	Puissance (W)	Épaisseur caractéristique (nm) pour 0,1 m/min	Flux gaz (sccm)
Ag	Ag	8	210 DC	80	180 (Ar)
Si ₃ N ₄	Si :Al	1,5	2000 Pulsé	100	24 (Ar) 22 (N ₂)
ZnO	AZO 2%	1,5	1000 Pulsé	110	20 (Ar) 2 (O ₂)
NiCr	NiCr	2	125 DC	4	40 (Ar)
TiO _x	Ti	1.5	2000 Pulsé	25	30 (Ar) 3 (O ₂)
C	C	2	2000 Pulsé		40 (Ar)

Tableau 2.1 – Paramètres de dépôt des couches réalisées. Lorsque le courant est pulsé la fréquence est de 25 kHz et la durée de l'impulsion de 10 μs.

De nombreux empilements ont été réalisés avec ces paramètres. La majorité d'entre eux sont avec une couche d'argent. On appelle surcouche la ou les couches situées au-dessus de la couche d'argent et sous-couche celles situées en-dessous. Les empilements sont listés ci-dessous :

Variation de l'épaisseur de surcouche :

Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (20 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (70 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm en deux passages)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (270 nm en deux passages)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (470 nm en trois passages)

Variation de l'épaisseur d'argent avec une surcouche de 50 nm d'épaisseur :

Verre/ZnO (30 nm)/Ag (2 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (4 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (5 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)

Verre/ZnO (30 nm)/Ag (15 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (20 nm)/ZnO (20 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (40 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (20 nm)

Variation de l'épaisseur d'argent avec Ag + surcouche = 210 nm d'épaisseur :

Verre/ZnO (30 nm)/Ag (2 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (178 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (4 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (176 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (5 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (175 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (15 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (165 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (20 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (160 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (40 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (140 nm)

Variation de l'épaisseur d'argent avec du TiO_x et une surcouche de 50 nm d'épaisseur :

Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (3 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (4 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (5 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (7 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)

Échantillons avec bloqueur NiCr d'épaisseur variable :

Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/NiCr (0,1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/NiCr (0,15 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/NiCr (0,2 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/NiCr (1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)

Échantillons avec bloqueur NiCr et surcouche d'épaisseur variable :

Verre/ZnO (30 nm)/NiCr (1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/NiCr (1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/NiCr (1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)

Échantillons avec carbone déposé à la lina 350 (C2) :

Verre/ZnO (30 nm)/C2 (1 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (3 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (5 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (3 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (5 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (1 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (3 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C2 (5 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)

Autres empilements :

Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)/TiO_x (1 nm)
 Verre/Si₃N₄ (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)

Verre/SnZnO_x (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/Si₃N₄ (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/Si₃N₄ (30 nm)/Ag (10 nm)/Si₃N₄ (50 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/Si₃N₄ (50 nm)

Cas du carbone déposé au fil (carbone C1)

Cette couche de carbone est déposée par une autre technique que la pulvérisation cathodique. La technique consiste à faire passer un courant de forte intensité dans un fil de carbone, sous vide. Sous l'effet du courant électrique, le fil chauffe, se vaporise et se dépose sur le substrat. L'épaisseur de la couche de carbone ainsi créée a été mesurée à l'AFM et est de 8 nm. Le dépôt de cette couche de carbone nécessite donc de sortir l'échantillon de l'enceinte de dépôt magnétron. Les échantillons réalisés avec ce protocole sont :

Verre/ZnO (30 nm)/C1/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C1/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)
 Verre/ZnO (30 nm)/C1/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm)

Les échantillons sont ensuite mis dans des poches soudées, sous atmosphère neutre (argon) pour éviter la pollution de surface et toute réaction chimique avec l'atmosphère. Afin d'éviter tout contact avec la poche, les échantillons sont scotchés avec un contre-verre propre. Des cales permettent d'éviter que le contre-verre soit en contact avec l'échantillon.

2.4 La texturation par photolithographie

Afin de texturer spatialement la couche d'argent, un protocole de photolithographie couplé avec le dépôt par pulvérisation cathodique a été mis au point. La photolithographie permet de créer spatialement des motifs complexes en utilisant une résine photosensible et un masque lors de son insolation aux UV (cf. figure 2.4).

La première étape est le dépôt de la sous-couche, dans notre cas le ZnO, par pulvérisation cathodique. La deuxième couche devant être déposée étant la couche d'argent texturée, une résine photosensible est préalablement déposée au spin-coater. La résine utilisée (Shipley S1818) est une résine positive, c'est-à-dire que ce sont les parties insolées qui se dissolvent dans le révélateur. Les paramètres du spin-coater sont : vitesse de rotation à 4000 tr/min et accélération de 1500 tr/s min, pendant 60 s. Ces paramètres permettent d'obtenir une couche de résine d'environ 1 µm. Une fois la couche déposée un pré-recuit est réalisé à 115°C pendant 1 min 30 s, sur plaque chauffante. L'échantillon est ensuite mis dans un insolateur avec un masque permettant de bloquer ou non les UV. La résine est alors insolée pendant 20 s à 17,5 mW/cm² de puissance (longueur d'onde de 365 nm). La durée d'insolation influence fortement la résolution, en effet une durée trop importante a pour effet de retirer trop de résine au révélateur. Les parties insolées sont ensuite retirées grâce au révélateur Microposit 351 dilué 5 fois dans l'eau (conformément au protocole conseillé), en remuant doucement l'échantillon dans une première cuve pendant 30 s, puis 30 s dans une deuxième cuve de révélateur propre pour enlever les traces de résine. L'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau désionisée. À la fin de cette étape, la résine est texturée (cf. figure 2.4 (d)). Une fois la résine déposée et révélée, une couche d'argent et 5 nm de ZnO sont déposées par voie magnétron. La fine couche de diélectrique sur la couche d'argent permet d'éviter son démouillage lors de l'étape suivante. Après le dépôt, une étape de lift-off est réalisée en plaçant l'échantillon pendant 2 min et 30 s dans une cuve de remover (solvant pour résine) sous ultrason, puis pendant 2 min et 30 s dans une cuve d'acétone sous ultrason puis 1 min dans une cuve d'isopropanol sous ultrason et enfin l'échantillon est rincé avec de l'eau désionisée puis séché sous flux d'azote. À la fin de cette étape, la couche d'argent est

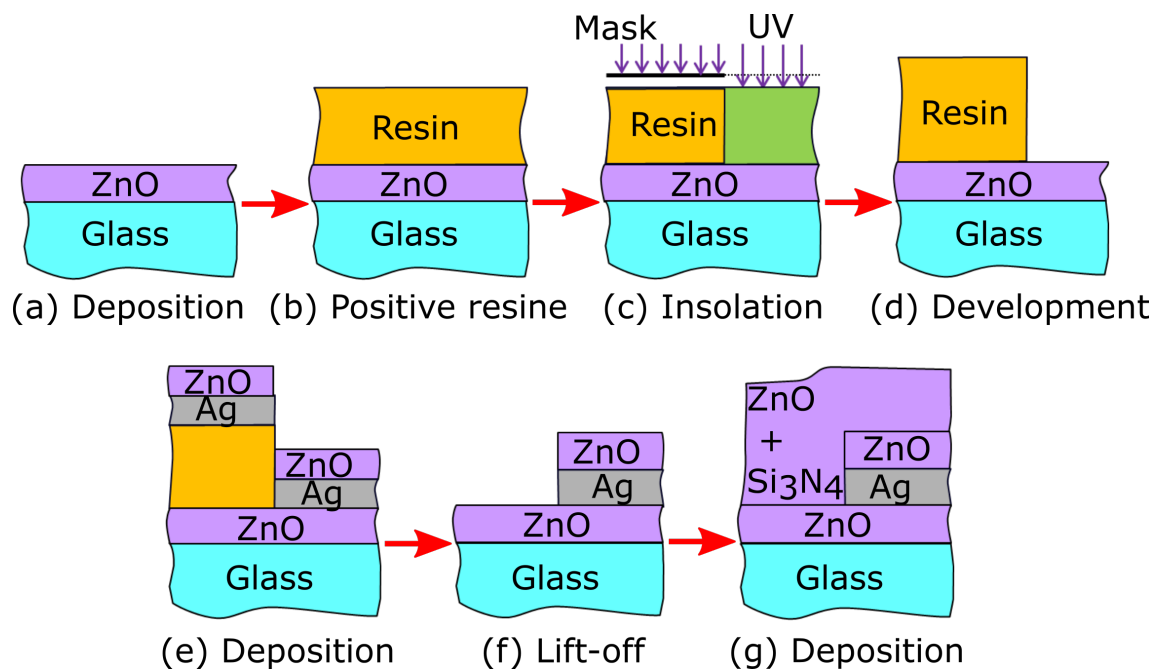


Figure 2.4 – Protocole de dépôt de couches minces texturées spatialement.

texturée (cf. figure 2.4 (f)). La dernière étape du protocole consiste à déposer la surcouche, par voie magnétron (cf. figure 2.4 (g)).

Afin de vérifier que le révélateur n'attaque pas la sous-couche de ZnO des images AFM ont été réalisées et sont présentées en figure 2.5. La couche de 30 nm de ZnO avant passage au révélateur a une faible rugosité ($R_q = 0,8$ nm). Cette valeur est un peu plus élevée que celle verre nu ($R_q = 0,2$ nm), mais c'est une valeur qui reste faible. La même couche de ZnO plongée dans une cuve de révélateur Microposit 351 dilué 5 fois, pendant 1 min 30 s a un aspect identique avec une rugosité proche ($R_q = 1,0$ nm). En revanche l'utilisation d'un autre révélateur, le MF319 endommage considérablement la couche, car après un passage de 1 min 30 s dans une cuve de ce révélateur, celle-ci a un aspect différent et une rugosité plus importante ($R_q = 2,0$ nm). C'est donc pour cela que le révélateur Microposit 351 dilué 5 fois a été utilisé.

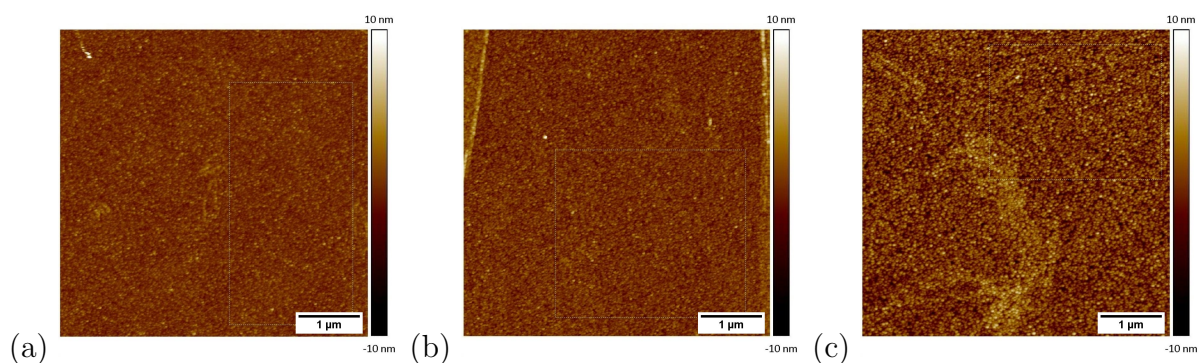


Figure 2.5 – Couches de ZnO imagées à L'AFM (a) ZnO sans révélateur ($R_q = 0,8$ nm), (b) ZnO immergé 1 min 30 s dans du révélateur Microposit 351, dilué 5 fois ($R_q = 1,0$ nm) et (c) ZnO immergé 1 min 30 s dans du révélateur MF 319 ($R_q = 2,0$ nm).

Ce protocole de photolithographie permet de reproduire n'importe quelle image imprimée sur un masque avec une encre spéciale. La résolution maximale du masque est de 10 µm.

Cependant, le protocole reproduit le motif avec une précision limitée, car l'étape de révélation rogne un peu les bords sur $3\text{ }\mu\text{m}$, même après optimisation de la puissance d'insolation. Cette résolution limitée est vraisemblablement due à une résine inadaptée pour ce genre de motifs. Ainsi un réseau avec une alternance de bandes imprimées de $10\text{ }\mu\text{m}$ de large et de bande transparentes de $10\text{ }\mu\text{m}$ de large donne à la fin de la réalisation de l'échantillon une alternance de bandes d'argent de $4\text{ }\mu\text{m}$ de large et de bandes sans argent de $16\text{ }\mu\text{m}$ de large (cf. figure 2.6). On notera que cette résolution (i. e. $\pm 3\text{ }\mu\text{m}$) ne dépend pas de la taille des textures sur le masque.

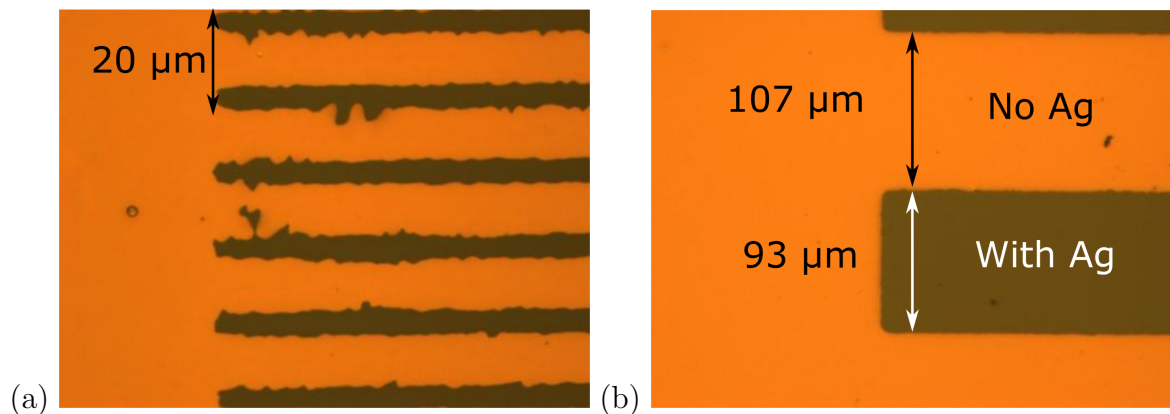


Figure 2.6 – Échantillons texturés avec le protocole de photolithographie. Le masque est une alternance de bande noires et transparente de même dimension avec (a) une période $20\text{ }\mu\text{m}$ et (b) une période de $200\text{ }\mu\text{m}$.

2.5 Caractérisation des couches minces

2.5.1 Le MEB

Le MEB (Microscopie Électronique à Balayage) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La technique consiste à balayer la surface avec un faisceau d'électrons et à analyser la réponse de l'échantillon. L'appareil utilisé ici est un MEB-FEG Zeiss DSM 982 Gemini qui peut produire des images de haute résolution ($\approx 5\text{ nm}$) pour des énergies d'électrons allant de 1 keV à 15 keV . Les mesures se font sous vide, à 10^{-4} Pa .

L'appareil permet également de faire des analyses EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Le principe repose sur le fait que l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Dans notre cas la résolution est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ (largeur et profondeur). Les éléments pouvant être détectés sont très nombreux. Nous nous sommes limités aux éléments suivant : silicium, fer, zinc, argent, aluminium.

2.5.2 L'AFM

L'AFM (Atomic Force Microscopy) est un appareil utilisé entre autre pour visualiser la topographie d'un échantillon. Ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse

d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée (cf. figure 2.7). Ce mode d'observation permet alors, de réaliser une cartographie de la topographie d'un échantillon allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Plusieurs mode existent :

- le mode contact ;
- le mode contact intermittent ou mode tapping ;
- le mode non-contact.

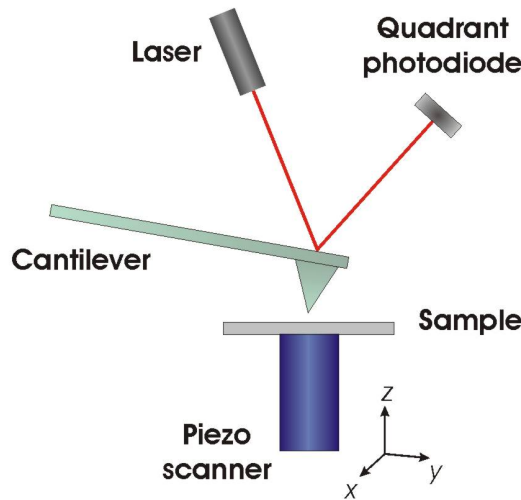


Figure 2.7 – Schéma de fonctionnement de l'AFM.

Dans nos travaux seul le mode tapping a été utilisé. Il consiste à faire vibrer un levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Pour réaliser les images, des pointes Tap 300AL-G ont été utilisées. Leur fréquence de résonance est de 300 kHz, leur constante de force est de 40 N/m et le rayon de la pointe de 10 nm. L'appareil est un AFM ICON Brucker. La résolution latérale est d'environ 10 nm et la résolution verticale est de moins de 1 nm.

2.5.3 Mesure de contrainte

Lors d'un dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique, il est courant que les couches et notamment Ag, ZnO et Si₃N₄ aient des contraintes résiduelles [Renault *et al.*, 2011]. Afin de connaître leur importance, il est nécessaire de les mesurer dans notre empilement.

Pour mesurer les contraintes des différentes couches utilisées (Ag, ZnO, Si₃N₄), la technique utilisée repose sur la formule de Stoney [Stoney, 1909] :

$$\sigma = \Delta\kappa \frac{E_2 h_2^2}{6(1 - \nu_2) h_1} \quad (2.1)$$

avec E_2 le module de Young du substrat, ν_2 le coefficient de poisson du substrat, h_1 l'épaisseur du film, h_2 l'épaisseur du substrat et $\Delta\kappa$ la variation de courbure de l'échantillon. Le principe consiste donc à calculer la variation de courbure d'un wafer de silicium (disque assez fin de silicium) selon des directions perpendiculaires, avant et après dépôt. Il est alors possible d'appliquer la méthode pour des empilements multicouches. Dans ce cas, il faut soustraire la courbure avant dépôt de la dernière couche au profil après dépôt. Deux valeurs de contrainte sont ainsi obtenues, une par axe. La mesure ne se faisant que selon deux axes, elle n'est

pas très précise (erreur de l'ordre de 20 %). Dans le cas des empilements multicouches, nous obtenons la valeur de la contrainte dans chaque couche en mesurant la courbure entre chaque étape de dépôt.

Pour appliquer l'équation 2.1, il est nécessaire de connaître précisément l'épaisseur de la couche. Elle a donc été mesurée systématiquement, avec le même protocole que la calibration. Le tableau 2.2 résume les résultats obtenus pour les différentes couches testées. Dans ce tableau figure aussi la consigne donnée pour l'épaisseur de la couche ainsi que l'épaisseur réelle. On peut ainsi estimer la précision sur l'épaisseur à 10 %. Sur ce tableau, nous voyons que la couche de Si_3N_4 est en compression avec des contraintes résiduelles de l'ordre de 700 MPa pour une couche de 20 nm. Cette contrainte dépend de l'épaisseur de la couche, car celle-ci est plus faible lorsque la couche est plus épaisse. Concernant la couche de ZnO la contrainte est également en compression et est également d'environ 700 MPa. Ces contraintes sont à comparer avec la contrainte principale dans le plan imposée par la bille qui est d'environ 2 GPa (cf. partie 3.2.1). Elles sont donc non négligeables mais leur rôle dans un essai de rayage est très difficile à appréhender. Ainsi, nous les prendrons en compte dans nos modèles mais pas dans les applications numériques, par soucis de simplification.

Couche déposée	Sous-couche	Épaisseur (nm) / consigne (nm)	Contrainte moyenne (MPa)
Si_3N_4	/	21 / 20	-725
ZnO	/	34 / 30	-745
Si_3N_4	ZnO (30 nm)	140 / 170	-230
Si_3N_4	ZnO (30 nm)	20 / 20	-530

Tableau 2.2 – Tableau récapitulatif des différentes mesures de contrainte effectuées.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

Pendant cette thèse, deux montages expérimentaux ont été utilisés. Il s'agit du test de clivage qui permet de propager un front de fissure au sein de l'empilement et le tribomètre avec visualisation in-situ qui permet de visualiser en direct, au microscope optique un test de rayage.

3.1 Le test de clivage

Le test de clivage ou D. C. B. (Double Cantilever Beam) permet de mesurer l'énergie d'adhésion d'un empilement en propageant une fissure en mode I dans un échantillon composé de deux plaques de verre collées, dont l'une est revêtue avec un empilement [Dalmas *et al.*, 2013]. On délamine alors la couche la plus faiblement adhésive. Il est ensuite possible d'en déduire l'énergie d'adhésion de l'interface la plus faible au sein de l'empilement.

3.1.1 Principe général

Le principe du test de clivage consiste à imposer un déplacement δ entre les deux poutres d'un échantillon afin d'initier une fissure entre celles-ci. Dans notre cas (cf. figure 3.1), la force de séparation est réalisée en insérant une lame entre les deux poutres. Ensuite, le modèle de Kanninen est utilisé pour relier l'ouverture de l'échantillon δ et la longueur de fissuration L au taux de restitution d'énergie élastique critique G_c qui peut être considéré comme équivalent à l'énergie d'adhésion de l'interface fissurée (i. e. l'interface la plus faible) [Kanninen, 1974].

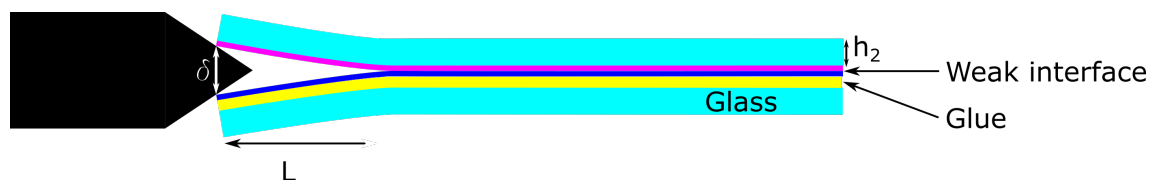


Figure 3.1 – Schéma d'un essai de clivage.

3.1.2 Mesure de l'adhésion d'une couche avec le test de clivage

Soit L la longueur fléchie des bras d'une éprouvette D. C. B. (la longueur de la fissure dans notre cas). Si δ est l'ouverture provoquée par la pénétration d'une lame entre ces deux

poutres (cf. figure 3.1), alors la formule de Kanninen [Kanninen, 1974] permet de calculer le taux de restitution de l'énergie (cf. partie 1.1.4) :

$$G = \frac{3E_2h_2^3}{16} \times \frac{\delta^2}{(L + 0,64h_2)^4} \quad (3.1)$$

avec h_2 l'épaisseur du verre. À partir des mesures expérimentales de δ et L , il est donc possible de calculer G pour chacun des fronts à l'équilibre (cf. figure 3.2 (a)). Puis une régression linéaire de δ^2 en fonction de $(L + 0,64h_2)^4$ permet de calculer le taux de restitution moyen de l'énergie sur tous les fronts de fissure (cf. figure 3.2 (a)). Dans ce modèle, la fissure est considérée comme se propageant en mode I, en effet l'angle entre les deux poutres est très faible (environ 2°). Cependant, la présence d'une couche de colle (cf. partie 3.1.3) peut introduire de la mixité modale et de la dissipation. Cette contribution étant faible [Barthel *et al.*, 2005], elle est négligée. Les fronts étant à l'équilibre, le taux de restitution de l'énergie est alors assimilé à l'adhésion en mode I [Barthel *et al.*, 2005].

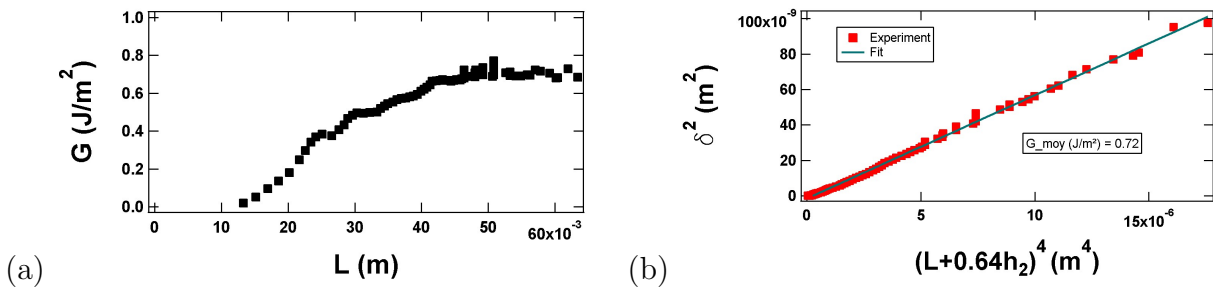


Figure 3.2 – (a) Taux de restitution de l'énergie moyen le long d'un front de fissure en fonction de sa longueur et (b) régression linéaire de δ^2 en fonction de $(L + 0,64h_2)^4$.

3.1.3 Préparation de l'échantillon

Pour réaliser un échantillon de clivage, on commence par coller sur un substrat un verre revêtu avec une plaque de verre d'épaisseur identique (i. e. 2,1 mm). La colle utilisée est une colle époxy deux composants fabriquée par Epotecny. La polymérisation s'effectue pendant 2 h à 70°C . L'épaisseur de colle a été mesurée à l'aide d'une caméra et fait environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Une fois l'échantillon collé, une pointe est réalisée à la polisseuse pour obtenir un échantillon dont la forme est présentée sur la figure 3.5 (b). Cette pointe permet de faciliter l'amorce de la fissure.

3.1.4 Description du test de clivage

La figure 3.3 est une photographie du montage de clivage. L'échantillon est tenu fermement par une structure métallique. Une caméra latérale permet de photographier la tranche de l'échantillon et une caméra verticale permet de photographier la face de l'échantillon (cf. figure 3.4). Deux lumières sont disposées en face des caméras et leur intensité est réglable afin d'obtenir le meilleur contraste possible. Les caméras peuvent se déplacer suivant les 3 axes. Un vérin sur lequel se trouve une lame est disposé en face de l'échantillon. Il permet de déplacer celle-ci et de l'introduire dans l'échantillon. Un logiciel permet de contrôler le vérin et prendre des photos.

L'amorçage est une phase particulièrement délicate. Pour la réussir dans les meilleures conditions, la caméra latérale est déplacée de telle sorte que la pointe de l'échantillon soit

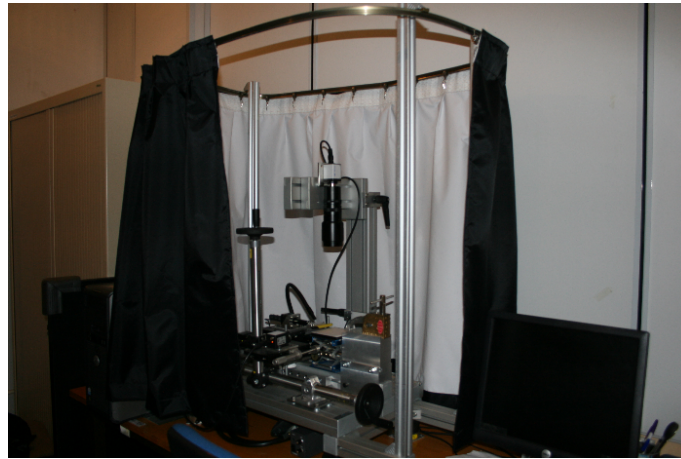


Figure 3.3 – Photographie du montage expérimental de clivage.

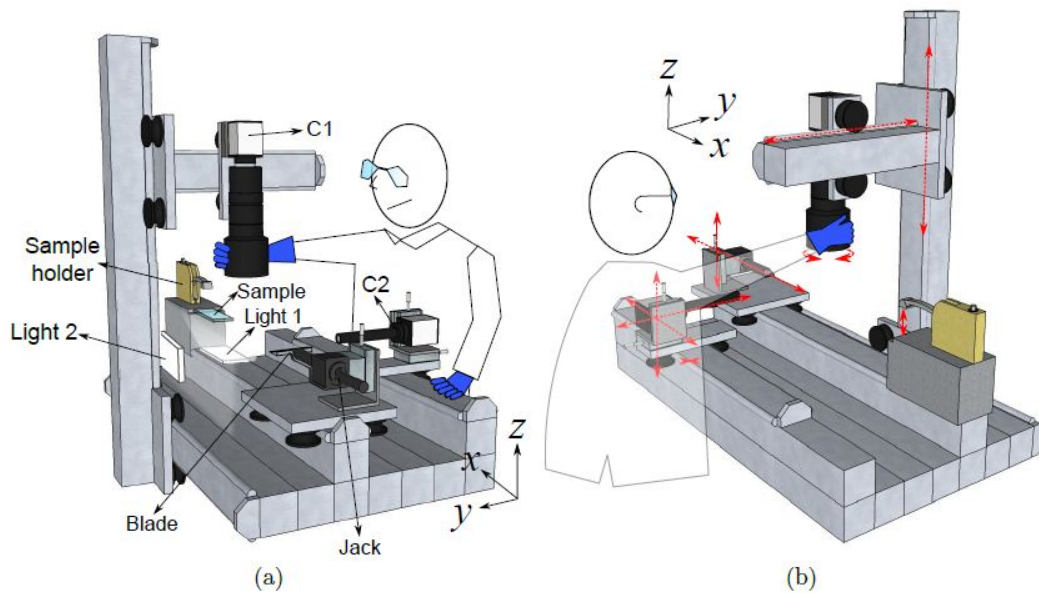


Figure 3.4 – (a) Schéma du test de clivage (b) les différents degrés de liberté, d'après L. Alzate [Alzate, 2012].

visible. En outre, l'échantillon est éclairé afin de repérer la couche de colle. La lame est alors insérée dans l'échantillon, au niveau de cette couche. Une fois l'amorçage terminé, la caméra latérale est disposée de telle sorte que les deux plaques de verre s'écartant soient visibles, au niveau de la tranche de l'échantillon pour pouvoir mesurer l'ouverture δ . Le test de clivage permet de faire des incréments réguliers en ouverture qui pilotent pas à pas l'avancée de la lame dans l'échantillon. Le temps entre chaque incrémentation est choisi de telle sorte que le front soit stabilisé, en général au bout d'une dizaine de minutes. Avant chaque incrémentation d'ouverture, donc lorsque le front de fissure est stable, deux images sont prises : une de côté, pour mesurer l'ouverture (cf. figure 3.5 (a)) et une de face pour visualiser le front (cf. figure 3.5 (b)). Le montage permet donc pour chaque incrémentation d'ouverture de mesurer δ et L . Ainsi, il est possible d'appliquer l'équation 3.1 et d'évaluer le taux de restitution de l'énergie pour chaque position stable du front. Les fronts de fissure étant à l'équilibre, nous avons $G = \Gamma$ avec Γ l'énergie d'adhésion de l'interface la plus faible.

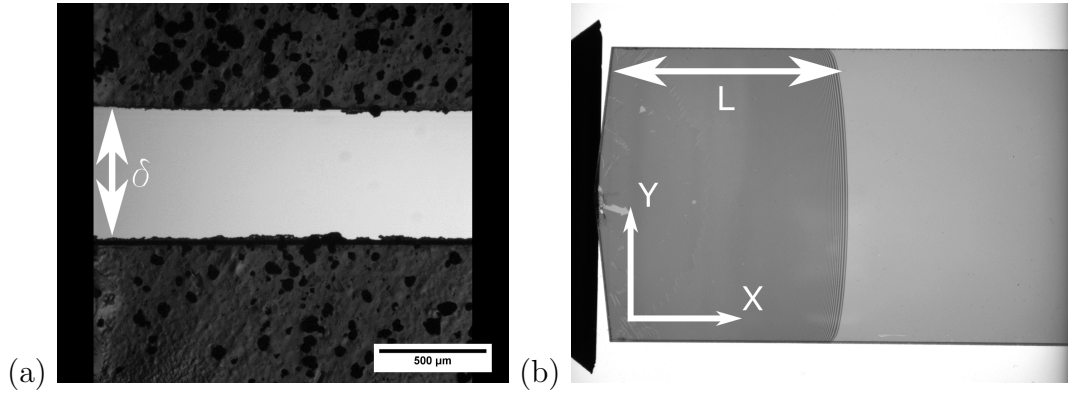


Figure 3.5 – Images prises pendant un test de clivage (a) par la caméra latérale et (b) par la caméra verticale.

3.1.5 Détection des fronts

Lorsque l'expérience de clivage est faite sur un échantillon texturé spatialement, un programme de traitement d'image, développé au laboratoire permet, à partir de l'image de l'échantillon (cf. figure 3.5) d'extraire la morphologie du front [Alzate, 2012] (cf. figure 3.6). Ainsi, une expérience de clivage permet d'obtenir la morphologie du front de fissure pour chaque position stable successive de celui-ci, sur toute la largeur de l'échantillon.

La formule de Kanninen (cf. équation 3.1) permet de calculer l'énergie moyenne d'un front de fissure (en prenant sa longueur moyenne) lorsque celui-ci se propage dans un milieu texturé, si l'amplitude des déformations est faible devant la longueur du front de fissure (cf. figure 3.7 (a)). Une régression linéaire de δ^2 en fonction de $(L + 0,64h_2)^4$ sur les deux parties de l'échantillon, avant et après la bande forte, permet de calculer le taux de restitution moyen dans chacune des deux parties (cf. figure 3.7 (b)).

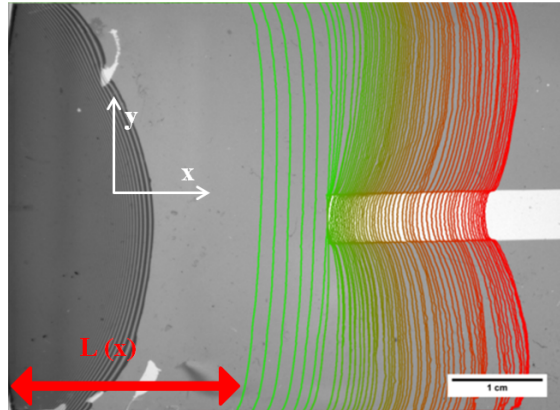


Figure 3.6 – Positions successives des fronts à l'équilibre lors de la propagation d'une fissure dans un échantillon texturé. L'échelle de couleur représente les différentes positions des fronts de fissure au fur et à mesure de l'augmentation de l'ouverture de l'échantillon.

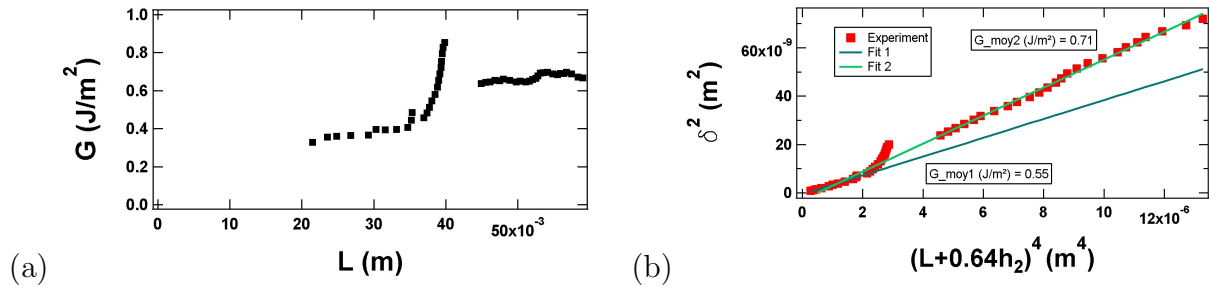


Figure 3.7 – (a) Taux de restitution de l'énergie pour un échantillon avec une bande forte d'adhésion et (b) régression linéaire de δ^2 en fonction de $(L + 0,64h_2)^4$ sur les deux parties de l'échantillon : avant et après la bande de forte adhésion.

3.2 Le test de rayage

Cette partie présente le dispositif de rayure utilisé pendant cette thèse, un tribomètre à vision in-situ. Il sera ensuite présenté un exemple de rayure ainsi qu'une méthode de calcul mise au point pour mesurer l'évolution de la distance entre la bille et la surface à partir des images in-situ pendant le rayage.

3.2.1 Tribomètre à vision in-situ

Les rayures ont été réalisées avec un tribomètre à vision in-situ dont le schéma de principe est présenté en figure 3.8. Il est composé de deux parties : la partie test de rayage et la partie visualisation in-situ. La partie test de rayage est un dispositif CSM Micro Scratch Testeur permettant de faire des rayures avec des charges variant de 0,03 N à 30 N. La partie visualisation in-situ a été également réalisée par CSM. Elle est composée d'un objectif de microscope longue focale de grossissement 10 fois et d'une diode rouge permettant d'éclairer l'échantillon. La longueur d'onde de la diode a été mesurée avec un spectrophotomètre à $\lambda = 630$ nm (avec une largeur à mi-hauteur de 23 nm). La lumière est focalisée par un objectif de microscope et la rayure est visualisée à travers celui-ci par une caméra N&B µeye UI-2240SE-M-GL permettant de prendre 15 images/s. Les images obtenues ont une résolution de 1 µm. D'autres objectifs ont pu être testés durant cette thèse avec des grossissements de 20 fois et 50 fois ainsi qu'une caméra plus rapide : la UI-3160-M-GL R2 qui a permis de réaliser des vidéos à 180 images/s. La plupart des rayures ont été faites avec une bille en acier de 10 mm, avec une charge de 2,5 N et une vitesse de déplacement de 3 mm.min⁻¹. Sauf précision, ce sont ces paramètres qui sont appliqués dans tout le manuscrit.

Sur ce montage, il n'est pas possible d'accéder à la force tangentielle. En revanche, il est possible de la mesurer en démontant le dispositif de visualisation et en le remplaçant par une table de frottement, ce qui permet le calcul du coefficient de frottement, μ . Ce montage a permis de mesurer le coefficient de frottement entre une bille en acier et une couche de 30 nm de Si₃N₄ à 0,9. La force normale était de 0,2 N pour éviter l'endommagement de la couche [Geng *et al.*, 2012].

3.2.2 Le contact de Hertz

Les travaux de Hertz [Hertz, 1882] permettent de calculer les paramètres qui caractérisent le contact élastique entre une bille et un matériau présentant une surface plane (cf. partie 1.2). Dans le cas du contact entre une bille en acier ($E = 200$ GPa et $\nu = 0,27$) de 10 mm de diamètre et un matériau en verre ($E = 71$ GPa et $\nu = 0,22$) sous 2,5 N, le rayon de contact

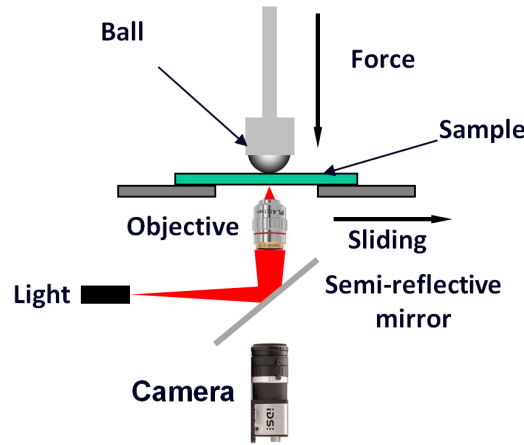
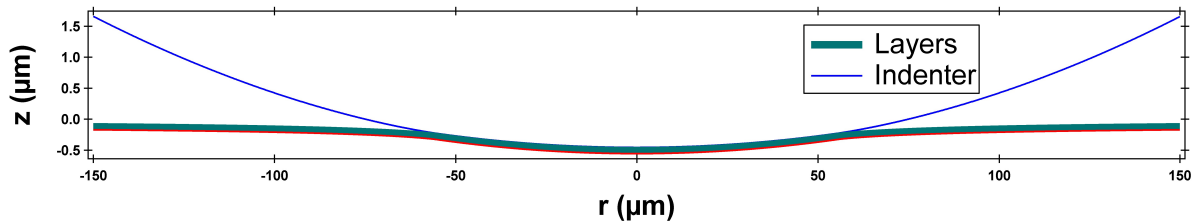


Figure 3.8 – Schéma du tribomètre à vision in-situ.

Figure 3.9 – Contact de Hertz entre une bille en acier de 10 mm de diamètre ($E = 200$ GPa) et du verre ($E = 71$ GPa). Une couche de 100 nm d'épaisseur est ajoutée à titre indicatif.

est de $55\ \mu\text{m}$ et l'enfoncement de la bille dans la surface est de $0,5\ \mu\text{m}$ (cf. figure 3.9). On notera que c'est bien le plan en verre qui se déforme le plus car son module est plus faible que celui de la bille. Dans le cas d'un contact glissant les relations d'Hamilton [Hamilton, 1983] permettent de calculer le champ de contrainte d'une bille frottant sur une surface. Dans le cas d'un contact glissant sur un matériau revêtu d'une couche mince, pour calculer le champ de contrainte dans la couche, il faut appliquer le facteur correctif proposé par X. Geng [Geng, 2008] (cf. partie 1.3.3). Nous calculons ici seulement la contrainte principale dans le plan dans le cas d'une couche de 100 nm de Si_3N_4 ($E = 210$ GPa, $\mu = 0,9$) (cf. figure 3.10). La partie avant du contact est en compression alors que la partie arrière est en tension. La contrainte maximale en tension se trouve à l'arrière du contact et vaut environ 2 GPa.

3.2.3 Visualisation de la formation d'une rayure

À titre d'exemple, une expérience de rayure est réalisée sur un échantillon avec un empilement verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/ Si_3N_4 (20 nm), avec le tribomètre configuré en mode visualisation in-situ. La bille est en acier et fait 10 mm de diamètre, la force appliquée est de 2,5 N et la vitesse de déplacement est de $3\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Comme cela avait déjà été montré par X. Geng [Geng, 2008], une rayure se déroule en 3 étapes :

1. l'initiation ;
2. le développement ;
3. le régime stationnaire.

L'initiation est l'étape de rupture du film. Durant cette étape, une première fissure est créée et débouche sur une rayure (cf. figure 3.11 (a)). Elle sera détaillée dans le chapitre 4.

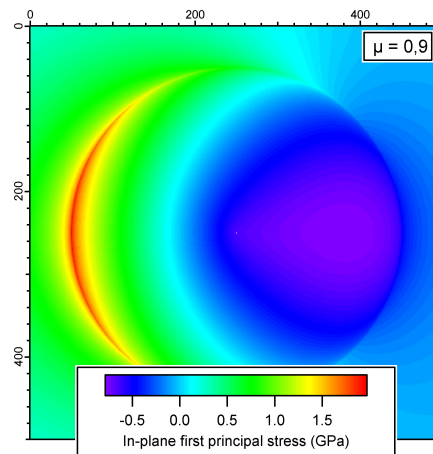


Figure 3.10 – Contrainte principale dans le plan dans le cas d’une bille en acier de 10 mm de diamètre ($E = 200$ GPa et $\nu = 0,27$) glissant sur du verre ($E = 71$ GPa et $\nu = 0,22$) revêtu d’une couche de Si_3N_4 de 100 nm d’épaisseur ($E = 210$ GPa, $\mu = 0,9$).

Le développement est l’étape durant laquelle la rayure évolue considérablement (cf. figure 3.11 (b)). Elle sera détaillée dans le chapitre 5.

À la fin de l’étape de développement, les paramètres de la rayure, et notamment sa largeur se stabilisent. La rayure est alors dans un état stable et se propage sans modification notable de sa largeur (cf. figure 3.11 (c)). Elle sera détaillée dans le chapitre 5.

À partir du film de la rayure, un diagramme spatio-temporel peut être extrait en prenant une ligne verticale de chaque image de la vidéo (cf. figure 3.12). Cette ligne verticale passe par le centre du contact (cf. figure 3.11 (c)) et est perpendiculaire à la direction de rayage. Ce diagramme permet de voir le déroulé de la rayure. Les trois phases de la rayure sont visibles sur celui-ci. Il sera utilisé pour calculer l’évolution la distance entre la bille et la surface de l’échantillon.

3.2.4 Calcul de l’évolution de la distance bille-surface

Sur la figure 3.11 des cercles concentriques sont visibles. Ce sont en fait des franges d’interférence appelées anneaux de Newton, qui se forment lorsqu’une bille réfléchissante est mise en contact avec une surface semi-réfléchissante (ce qui est le cas de la plupart des empilements à l’argent, sous réserve que l’épaisseur soit faible). Ces anneaux sont présents dans toutes les expériences réalisées au tribomètre à vision in-situ. Sur le diagramme spatio-temporel en figure 3.12, ces franges d’interférence sont nettement visibles et celles-ci se déplacent lors de la rayure. En mesurant ce déplacement, j’ai pu calculer l’évolution de la distance entre la bille et la surface. Ce calcul se fait en plusieurs étapes.

La première étape consiste à repérer le centre de l’image, grâce à une corrélation entre une image expérimentale et une image simulée réalisée en calculant la position théorique des franges. La position du centre déviant un petit peu, ce centre est recalculée toutes les 10 images (recalculer à chaque image le centre augmente de manière considérable le temps de calcul). L’étape suivante consiste à extraire pour chaque image le profil des franges le long d’une ligne verticale passant par le centre du contact. Ce profil correspond en fait à une ligne du diagramme spatio-temporel (cf. figure 3.12) mais, afin de limiter le bruit, le profil extrait est la moyenne de 20 profils verticaux juxtaposés. Ce profil est ensuite binarisé avec un seuil choisit de telle sorte que la valeur 0 soit attribuée aux franges claires et la valeur 255 soit attribuée aux franges sombres. Une fois la binérisation effectuée, les positions des transitions

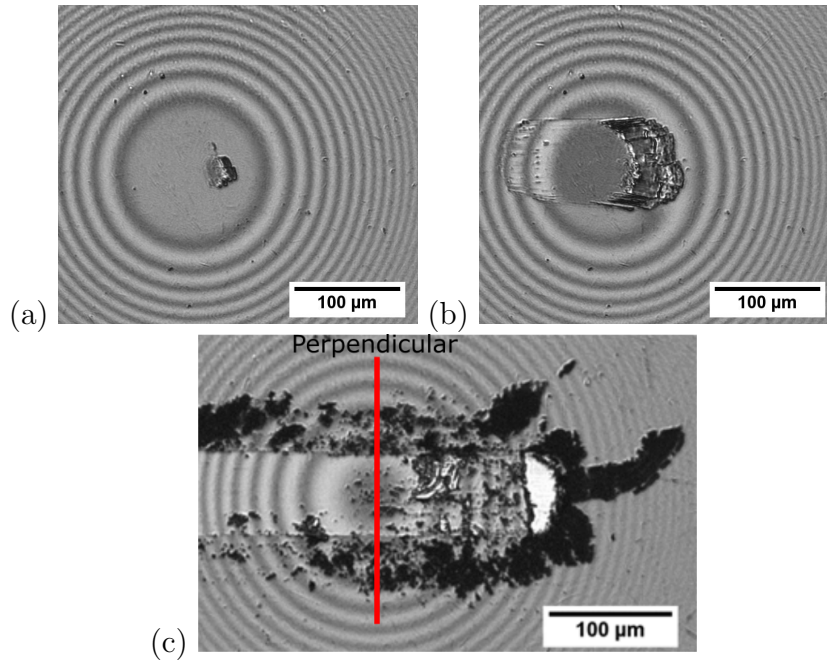


Figure 3.11 – Images d’une rayure faite au tribomètre avec vision in-situ sur un empilement verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm) avec (a) l’initiation, (b) le développement et (c) le régime stationnaire. La ligne rouge correspond à la position d’où est extraite le diagramme spatio-temporel de la figure 3.12.

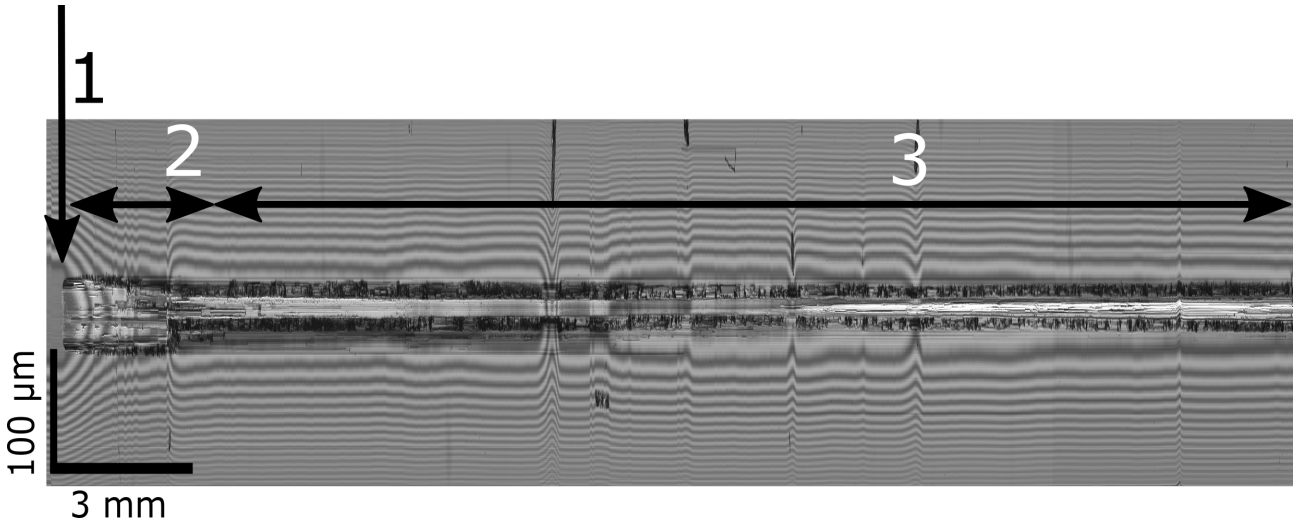


Figure 3.12 – Diagramme spatio-temporel d’une rayure réalisée sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). L’échelle est mise en millimètres et non en minutes, sachant que la vitesse de la rayure est de 3 mm/min.

entre 0 et 255 sont repérées (▲ et ▼ sur la figure 3.13). Les positions des franges sont alors déduites comme étant le milieu de ces transitions. Les positions des franges sombres ◆ et les positions des franges claires ■ sont alors obtenues.

L’étape suivante consiste à calculer le déplacement des franges claires et sombres entre deux images. Ces deux images correspondent à deux lignes verticales du diagramme spatio-temporel dont un exemple est en figure 3.12. Soit i le numéro de la frange et n le numéro de l’image à un instant donné. La comparaison des positions des franges se fait entre la ligne du

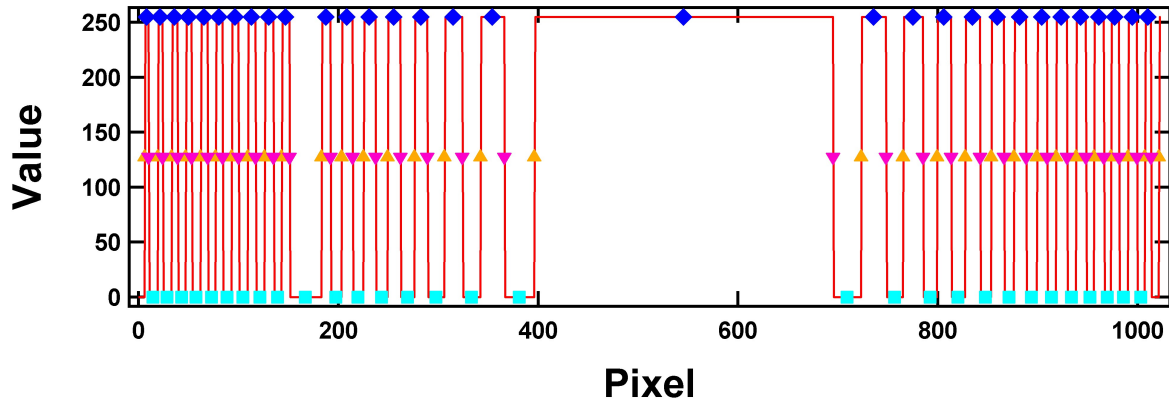


Figure 3.13 – Profil binarisé avec les positions des changements de seuil en montée (▲) et en descente (▼) ainsi que les maxima (◆) et les minima (■).

diagramme spatio-temporel correspondant au pas n et une autre ligne du diagramme spatio-temporel qui est prise comme référence. Nous prenons ici la ligne $n-1$ comme référence. Soit $p_{up}(i, n)$ la position d'une frange sombre i au temps n , $p_{down}(i, n)$ la position d'une frange claire i au temps n et λ la longueur d'onde de la diode. La différence de hauteur entre la position n et $n-1$ pour la frange i , δd_{bs} est alors calculée en utilisant les formules de Newton :

$$\frac{\delta d_{upbs}(i)}{\lambda/2} = \frac{p_{up}(i, n) - p_{up}(i, n-1)}{p_{up}(i, n) - p_{up}(i+1, n)} \quad (3.2)$$

$$\frac{\delta d_{downbs}(i)}{\lambda/2} = \frac{p_{down}(i, n) - p_{down}(i, n-1)}{p_{down}(i, n) - p_{down}(i+1, n)} \quad (3.3)$$

Cette formule suppose qu'entre deux franges successives l'évolution de la distance entre la surface de la bille et la surface de l'échantillon est une droite et donc qu'il y a une linéarité entre le déplacement de la frange et le déplacement de la bille, ce qui est vrai en première approximation, car les franges sont espacées de $\lambda/2$, donc de 315 nm.

δd_{bs} est alors obtenu en moyennant sur tous les $\delta d_{upbs}(i)$ et $\delta d_{downbs}(i)$ puis la distance bille-surface au pas n est obtenue en sommant les n premiers termes de δd_{bs} et en prenant comme référence $d_{bs} = 0$ pour le contact initial. La courbe obtenue est appelée d_{bsref0} (cf. figure 3.14).

En appliquant cette méthode, par récurrence, l'erreur obtenue est en $\sqrt{n}$. Le nombre total d'images étant de plus de 7000, la dérive est importante. Cette dérive est bien visible sur le graphique 3.14, où la distance bille-surface augmente alors que les franges d'interférence ne se déplacent pas. Le phénomène de dérive est directement imputable à la méthode employée, par récurrence. Afin d'éviter ce phénomène de dérive, une autre méthode est possible : au lieu de prendre l'image $n-1$ comme référence, il est possible de prendre des positions fixes. Nous prenons deux références fixes correspondant à deux images p et q prises de telle sorte que les positions des franges de ces deux images soient en opposition de phase. La même méthode que le calcul de d_{bsref0} est appliquée, mais avec cette fois-ci la position p comme référence. Nous obtenons alors d_{bsref1} . De même, d_{bsref2} est obtenu avec la référence q (cf. figure 3.15). Sur cette figure, des sauts sont visibles et les courbes ne dépassent jamais $0,15 \mu\text{m}$. Ce sont des sauts de franges qui apparaissent car la même figure d'interférence est retrouvée à chaque fois que la distance bille-surface évolue de $\lambda/2$. Ainsi les franges se déplaçant, si la frange $i-1$ de l'image n se retrouve à la même position que la frange i de l'image n' , alors le calcul donne une évolution de la distance bille-surface nulle.

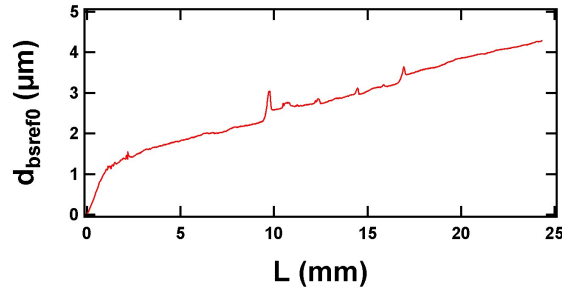


Figure 3.14 – Calcul par récurrence de l'évolution de la distance bille-surface (d_{bsref0}) en fonction de la longueur de la rayure (L).

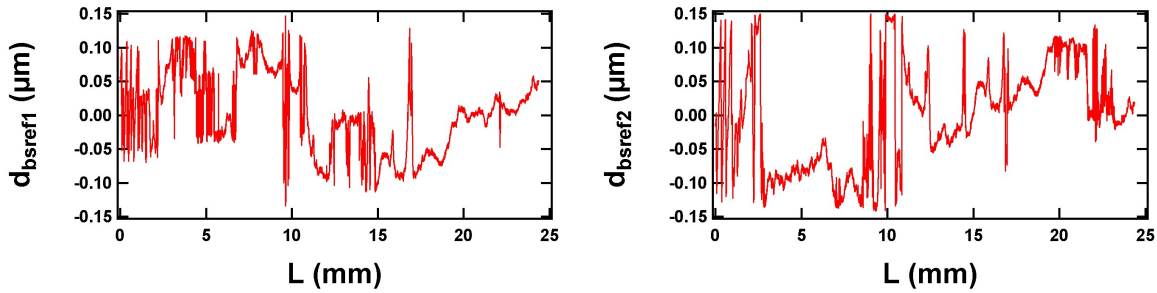


Figure 3.15 – Calcul de l'évolution de la distance bille-surface en fonction de la longueur de la rayure (L). d_{bsref1} prend la position p comme référence et d_{bsref2} prend la position q comme référence.

Ainsi, la première méthode permet un suivi des franges qui n'est pas perturbé par l'apparition d'une nouvelle frange (i. e. $d_{bs} = n\lambda/2$) mais qui accumule de l'erreur à chaque itération tandis que la deuxième méthode minimise l'accumulation d'erreur mais est juste à $\lambda/2$ près. Ainsi, pour minimiser l'erreur sur l'évolution de la distance bille-surface, j'ai utilisé une approche couplant les deux méthodes (référence fixe et par récurrence). Entre les pas $n-1$ et n , la courbe parmi d_{bsref1} et d_{bsref2} dont l'évolution est la plus proche de d_{bsref0} est forcément une courbe qui n'est pas dans un saut de frange et donc dont la valeur a la plus faible erreur (prendre les deux références en opposition de phase permet d'éviter que les deux références soient dans un saut de phase). Cela revient à faire les différences :

$$d_1 = (d_{bsref0}(n) - d_{bsref0}(n-1)) - (d_{bsref1}(n) - d_{bsref1}(n-1))$$

$$d_2 = (d_{bsref0}(n) - d_{bsref0}(n-1)) - (d_{bsref2}(n) - d_{bsref2}(n-1))$$

Puis appliquer un critère :

- Si $d_1 > d_2$ alors $\delta d_{bs} = d_{bsref1}(n) - d_{bsref1}(n-1)$
- Si $d_1 < d_2$ alors $\delta d_{bs} = d_{bsref2}(n) - d_{bsref2}(n-1)$

La distance bille-surface au pas n est alors obtenue en sommant les n premiers termes de δd_{bs} (cf. figure 3.16). La courbe obtenue est bien constante sur les parties où les franges ne se déplacent pas. Pour vérifier que la distance est juste, il suffit de compter les franges qui défilent à partir d'un point fixe sur la vidéo et de multiplier par 315 nm, la valeur obtenue est une bonne approximation (à 315 nm près) de la distance bille-surface. Sur le diagramme spatio-temporel de la figure 3.12 le nombre de franges qui défilent entre $l = 0$ mm et $l = 20$ mm est d'environ 4, soit une distance d'environ 1,3 μm . Cela correspond à la valeur de d_{bs} pour $L = 20$ mm (cf. figure 3.16).

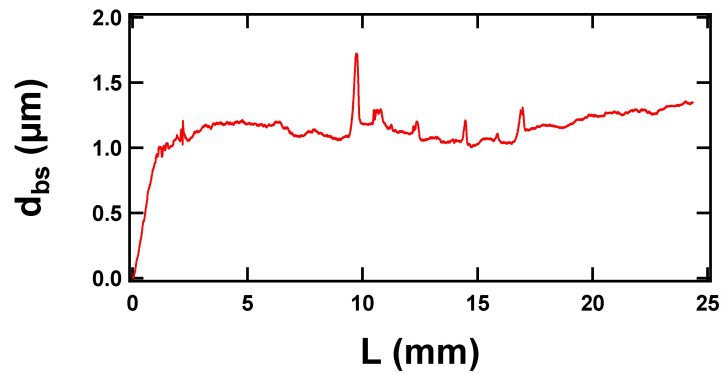


Figure 3.16 – Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L). La courbe est obtenue en couplant l’approche par récurrence et l’approche à référence fixe.

3.2.5 Reproductibilité d’une rayure

Dans toute cette thèse, nous allons étudier l’influence de nombreux paramètres (empilement, force, adhésion, etc.) sur un test de rayage. Ainsi, la question de la reproductibilité des résultats se pose, car cela permet de savoir si les grandeurs caractéristiques sont représentatives.

Nous réalisons une série de 25 rayures au tribomètre en mode table de frottement. La distance de rayage est de 12 mm et la force est de 2,5 N. La bille (10 mm de diamètre) est nettoyée entre chaque rayure en faisant une rayure de 4 mm de long sur un chiffon, à 5 N. La largeur de chaque rayure est mesurée, à la fin de la distance de rayage. La figure 3.17 présente l’histogramme des largeurs des rayures et l’écart-type est de 2,5 μm . Cette valeur faible d’écart-type indique que la largeur de la rayure est dans notre cas un paramètre qui ne varie pas beaucoup d’une rayure à l’autre. Cependant, le mode opératoire ne correspond pas exactement à celui utilisé lorsque le tribomètre est en visualisation in-situ. En effet, il ne permet pas de vérifier que la bille est bien propre avant chaque rayure, et que la bille ne rencontre aucune poussière ou débris qui pourrait perturber la rayure.

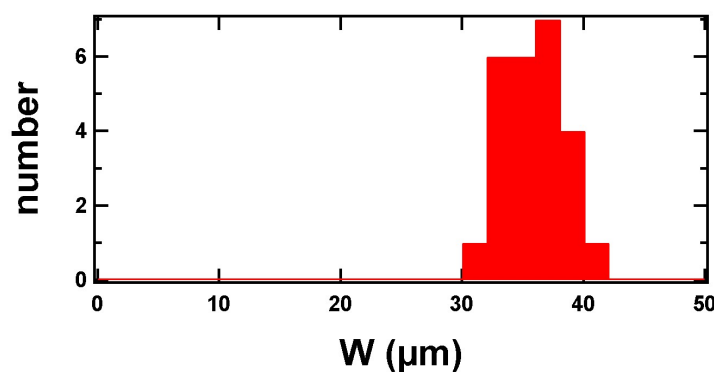


Figure 3.17 – Histogramme des largeurs de rayure (W) pour une série de 25 rayures sur un échantillon avec 50 nm de surcouche.

Afin de s’approcher au mieux des conditions opératoires de la réalisation des rayures lorsque le tribomètre est en mode visualisation in-situ, nous faisons maintenant une étude plus détaillée de la différence entre deux rayures. Nous ne comparerons que deux rayures car les essais de rayage étant coûteux en temps (fabrication de l’échantillon, rayage, exploitation des données, etc.), il est difficile de multiplier les essais.

Afin de mener à bien cela, deux rayures sont réalisées sur un même échantillon avec 200 nm de surcouche (cf. figure 3.18). Sur cette figure, la première partie de la courbe est identique pour les deux rayures. Après une chute brutale, un état où la distance entre la bille et la surface est sensiblement la même selon les rayures est retrouvé.

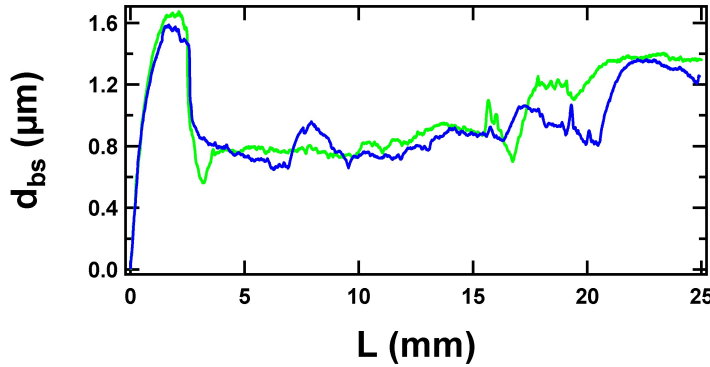


Figure 3.18 – Évolution de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour 200 nm de surcouche.

Deux autres grandeurs caractéristiques sont mesurées : l , la distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (cf. figure 3.19) et W , la largeur de la rayure. Celles-ci sont tracées en fonction de la longueur de la rayure en figure 3.20 pour deux rayures. Sur ces graphiques, le constat est le même, la mesure de ces deux grandeurs caractéristiques donnent le même résultat.

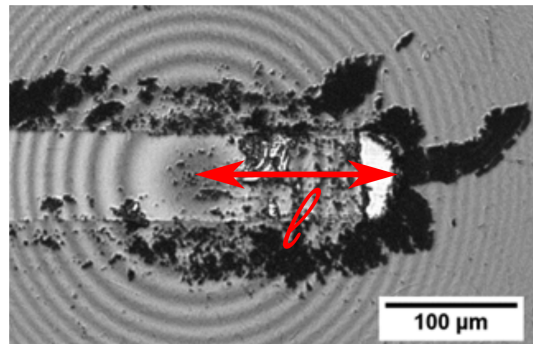


Figure 3.19 – Mesure de la distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (l).

Afin de confirmer ce résultat, des rayures sont réalisées sur des échantillons avec 50 nm de surcouche (cf. figure 3.21). Sur cette figure, on peut voir que les trois grandeurs caractéristiques sont assez similaires : elles ont la même tendance et l'écart entre chacune des deux courbes est faible. Cependant, cet écart n'est pas nul, notamment pour d_{bs} , après quelques millimètres de rayure. Il peut donc y avoir quelques différences entre deux rayures même si elles demeurent assez faibles.

Des rayures sont maintenant réalisées sur des échantillons avec 20 nm de surcouche (cf. figure 3.22). La rayure avec les points bleus (◆) n'est pas faite sur la même série d'échantillon que la rayure avec les points verts (▲) et celle avec les points rouges (■). En revanche, les points verts et les points rouges proviennent de deux rayures sur le même échantillon. La reproductibilité de la rayure est assez bonne au sein d'une même série, car les trois

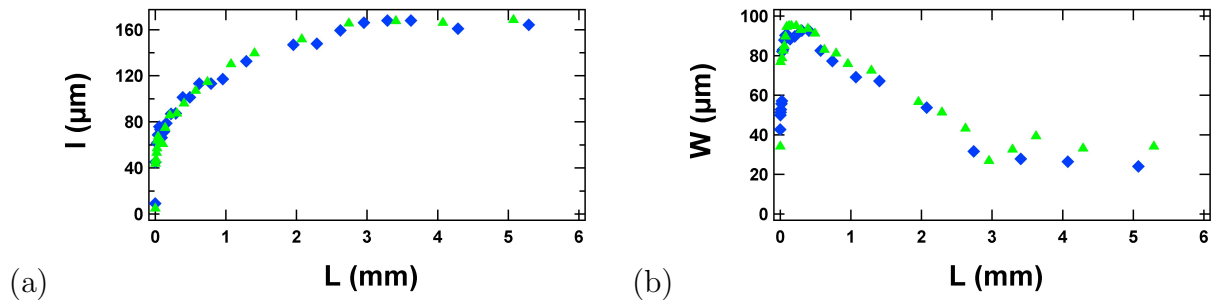


Figure 3.20 – (a) Distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (l) en fonction de la longueur de la rayure (L) et (b) largeur de la rayure (W) en fonction sa longueur (L). La surcouche a une épaisseur de 200 nm.

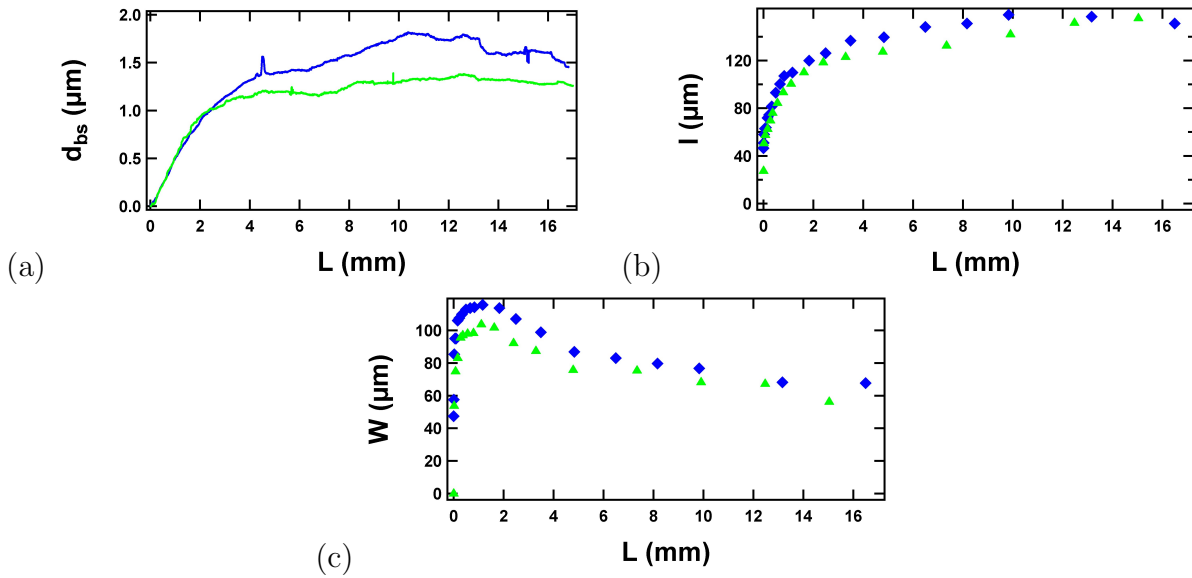


Figure 3.21 – (a) Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L), (b) distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (l) en fonction de la longueur de la rayure (L) et (c) largeur de la rayure (W) en fonction sa longueur (L). La surcouche a une épaisseur de 50 nm.

grandeurs caractéristiques de la rayure sont très proches. En revanche, il peut y avoir parfois des différences sur l et W entre des rayures faites sur deux échantillons différents, réalisés et testés à différentes périodes. Ces différences proviennent des différences entre les couches (les caractéristiques des couches changent un peu entre chaque maintenance de la machine de dépôt) ainsi que les caractéristiques du verre qui évoluent, l'humidité et la température de l'air qui peuvent avoir une influence. Dans la suite de la thèse, nous avons donc réalisé les échantillons et les tests par séries, en comparant les résultats au sein d'une même série.

Grâce à ces trois exemples, il peut être conclu que la rayure est un phénomène reproductible du point de vue des trois grandeurs caractéristiques mesurées : distance bille-surface, position du front de rayure et largeur de la rayure. Des lois générales peuvent donc être extraites pour quantifier les évolutions subies par la rayure et seront discutées dans la suite de la thèse.

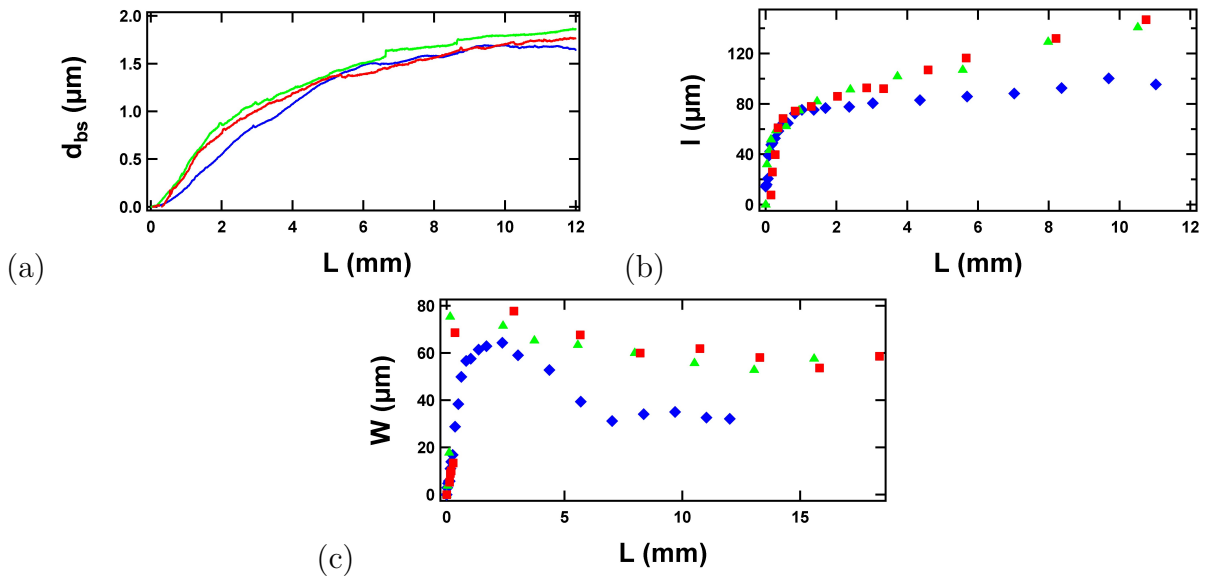


Figure 3.22 – (a) Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L), (b) distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (l) en fonction de la longueur de la rayure (L) et (c) largeur de la rayure (W) en fonction de sa longueur (L) pour 20 nm de surcouche. La rayure avec les points bleu ($\blacklozenge$) n'est pas faite sur la même série d'échantillon que la rayure avec les points verts ($\blacktriangle$) et celle avec les points rouges ($\blacksquare$).

Chapitre 4

Étude de la phase d'initiation d'une rayure

Comme cela a été montré dans les travaux de X. Geng [Geng, 2008], une rayure réalisée sur un empilement comportant une interface faible se déroule en trois étapes :

1. l'initiation qui commence au moment où apparaît un premier endommagement dans la couche et qui se poursuit jusqu'à ce qu'un front de rayure se forme (cf. paragraphe 1.4.4) ;
2. la phase de développement pendant laquelle les caractéristiques de la rayure (largeur, morphologie du tas de débris) vont évoluer ;
3. la phase stationnaire pendant laquelle les caractéristiques de la rayure se stabilisent.

Ce chapitre s'intéresse à l'étape d'initiation et notamment à son mécanisme ainsi qu'à l'influence de paramètres tels que l'adhésion de la couche d'argent et l'épaisseur de la surcouche.

4.1 Les différentes étapes de l'initiation

Lorsqu'une bille est mise sous contact glissant avec un empilement de couches minces, elle peut générer une rayure qui commence par une phase d'initiation. L'influence des différents paramètres sur cette initiation sera étudiée dans la partie suivante, nous commencerons par décrire l'initiation pour un empilement verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm) qui a été choisi, car l'initiation y est représentative de celles observées pour tous nos échantillons et qu'elle y est large et facilement observable.

La figure 4.1 présente une séquence de trois images successives d'une rayure réalisée dans les conditions standard (i. e. une bille en acier de 10 mm, $F = 2,5$ N et une vitesse de 3 mm/min) à une fréquence d'acquisition de 15 images/s, ce qui correspond à une image prise tous les 3,4 μ m de rayage. Sur la première image, aucun endommagement n'est visible. Sur la deuxième image, la rayure est déjà bien amorcée : une fissure s'est créée et la couche est délamainée sur une large zone. Sur la troisième image, la fissure s'est agrandie de manière considérable. Ainsi, ces images ne permettent pas d'avoir une idée très précise du déroulement des événements, car seulement une ou deux images de l'initiation sont obtenues. Afin de mieux comprendre le déroulement de l'initiation qui est un phénomène rapide, une caméra plus rapide est utilisée.

Sur la figure 4.2 est présenté un extrait d'une séquence d'images, prise à 138 image/s d'une rayure à une vitesse de 3 mm/min sur un empilement verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm). Il y a 16 images entre la première et la dernière, mais seules cinq

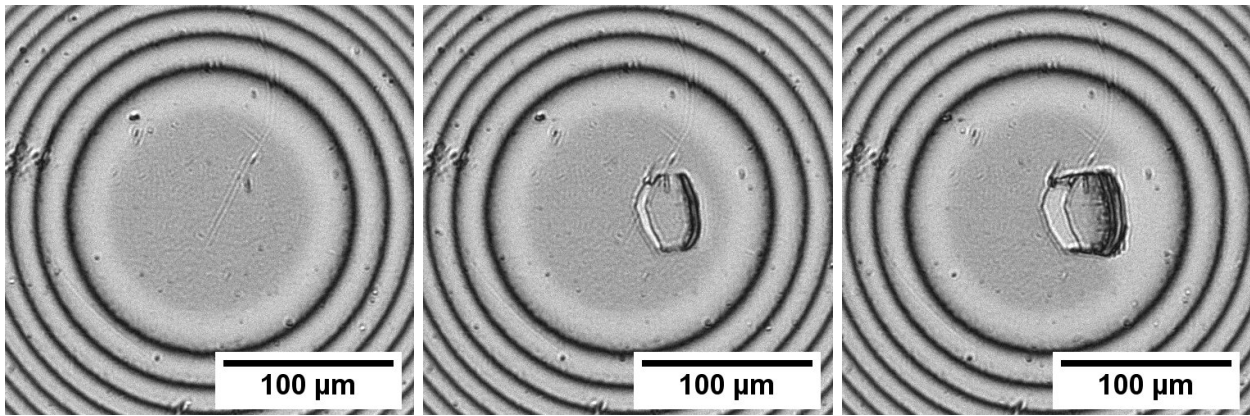


Figure 4.1 – Séquence d'images d'une initiation de rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm) au microscope in-situ. Le temps écoulé entre deux images successives est de 67 ms. La bille se déplace de gauche à droite à une vitesse de 3 mm/min.

images caractéristiques de l'initiation y sont présentées. Sur l'image 4.2 (a), aucun endommagement n'est visible. Sur l'image 4.2 (b), un trait vertical noir apparaît, perpendiculaire à la direction de rayage. Sur l'image 4.2 (c), le trait vertical s'est élargi perpendiculairement à la direction de rayage. Sur l'image 4.2 (d), une zone plus claire, peu visible, apparaît devant le premier trait vertical. En faisant la différence entre l'image 4.2 (d) et l'image 4.2 (a) et en augmentant le contraste, cette zone devient plus aisément visible (cf. figure 4.3). Enfin, sur l'image 4.2 (e), la ligne verticale s'est élargie dans le sens de la rayure et une ligne sombre et perpendiculaire à la direction de rayage apparaît devant la zone claire.

Les différents phénomènes observés sur la séquence d'images permettent de connaître un peu mieux le mécanisme d'initiation d'une rayure. En effet, nous pouvons déduire de ces observations que l'initiation commence par une fissure transverse (le trait vertical noir sur les images 4.2 (b) et (c)). Cette fissure transverse commence d'abord par s'agrandir dans le sens de la longueur, perpendiculairement au sens de rayage. Puis cette fissure bifurque pour se propager au sein de l'empilement (la zone claire sur la figure 4.2 (e)). Cela produit une délamination d'une partie de l'empilement. Ensuite, un premier pli se forme (le trait sombre sur la figure 4.2 (e)) et les couches glissent les unes par rapport aux autres (le premier trait vertical s'élargit dans la direction de rayage).

Afin de connaître les interfaces mises en jeu dans ce processus, une image MEB post-mortem de la zone d'amorçage est réalisée. Cette image (cf. figure 4.4 (a)) est comparée avec une image réalisée au tribomètre avec vision in-situ (cf. figure 4.4 (b)). Sur l'image MEB, il y a une zone blanche, localisée au niveau de la zone d'amorçage, juste après la première fissure transverse. Cette zone blanche est en fait composée principalement d'argent. À droite de la zone blanche, il y a une zone grise, révélant l'absence d'argent. Par comparaison entre l'image MEB et l'image prise au microscope in-situ, il apparaît que la zone d'argent correspond à la zone de première délamination, avant la formation du premier pli. Ainsi, la fissure transverse bifurque d'abord au-dessus de la couche d'argent, se propage le long de cette interface pour ensuite bifurquer sous l'interface d'argent lorsque le premier pli se forme.

En résumé, l'initiation est un phénomène bref qui se déroule en trois étapes :

1. fissuration transverse de la surcouche (cf. images (b) et (c) de la figure 4.2) ;
2. bifurcation de la fissure à l'interface entre l'argent et le ZnO, au-dessus de la couche d'argent (cf. figure 4.2 (d)) ;
3. changement d'interface de la fissure pour atteindre l'interface entre le ZnO et l'argent

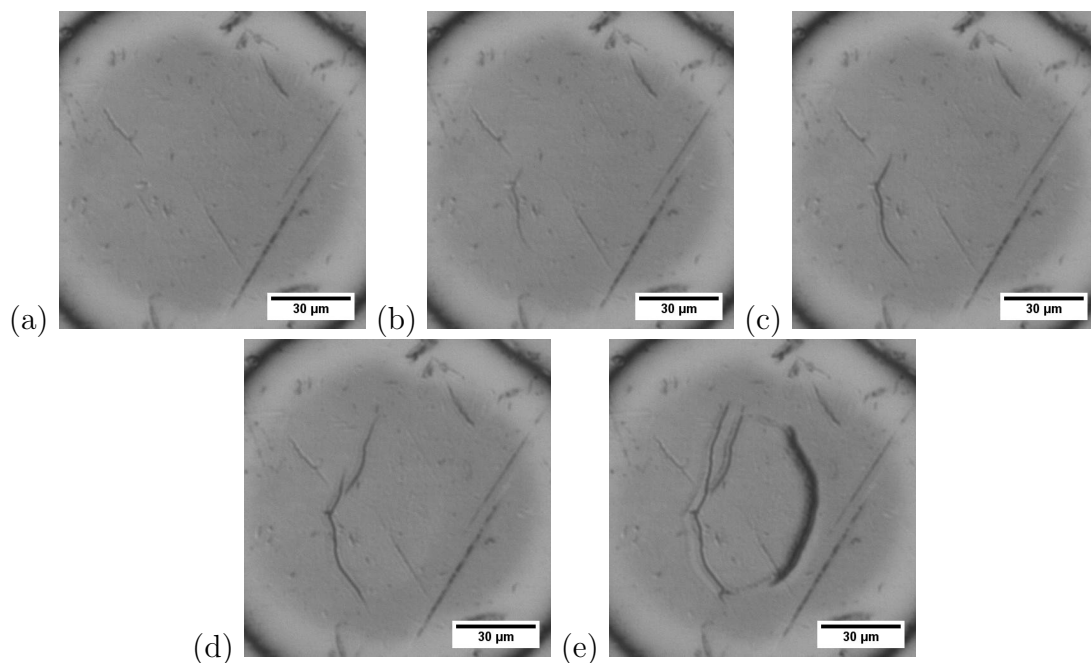


Figure 4.2 – Séquence d'images de l'initiation d'une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm). Le temps écoulé après l'image (a) ainsi que la distance parcourue par la bille est de : (b) 7,2 ms et 0,35 µm, (c) 65 ms et 3,25 µm, (d) 72 ms et 3,5 µm, (e) 116 ms et 5,8 µm. La bille se déplace de gauche à droite à une vitesse de 3 mm/min.

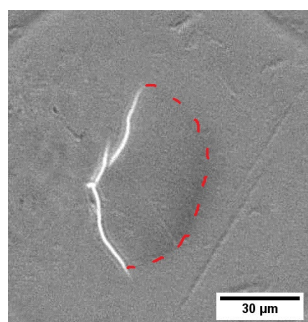


Figure 4.3 – Image obtenue par différence entre l'image 4.2 (d) et l'image 4.2 (a), puis augmentation du contraste. Mise en évidence d'une zone de délamination.

(cf. figure 4.2 (e)) lors de la formation du premier pli.

Un schéma montrant ces trois étapes est présenté en figure 4.5. À partir de la formation de ce premier pli, la rayure quitte la phase d'initiation et entre dans la phase transitoire qui sera traitée au chapitre suivant (cf. chapitre 5).

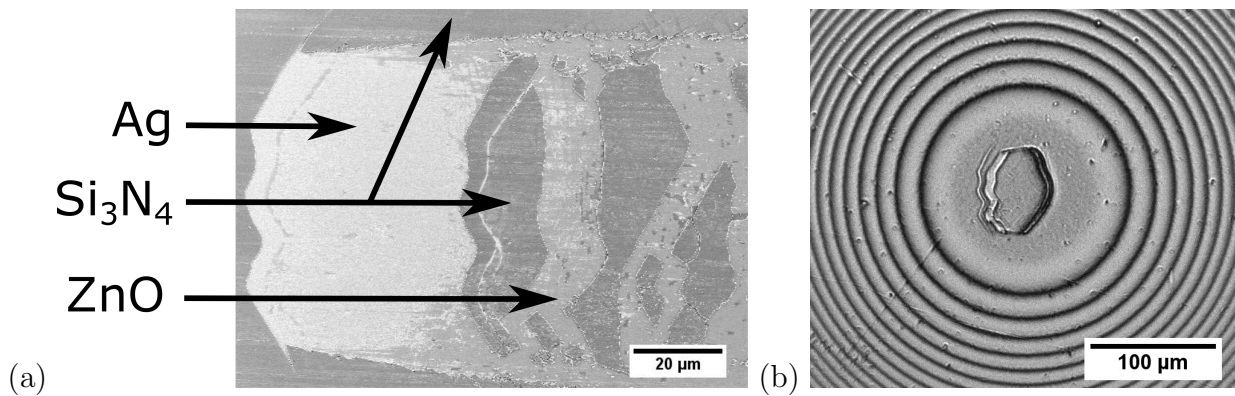


Figure 4.4 – (a) Image MEB de la zone d'amorçage sur un échantillon avec une surcouche de 200 nm. L'image est faite à 2 kV. (b) Image de la zone d'amorçage réalisée au tribomètre avec vision in-situ.

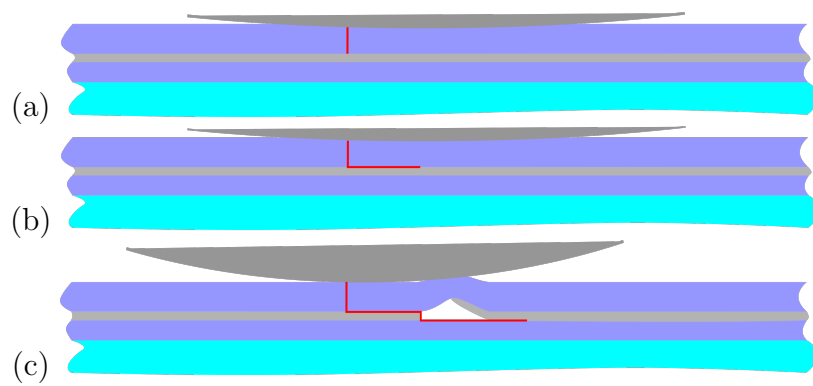


Figure 4.5 – Schéma des trois étapes de l'initiation : (a) fissuration transverse de la surcouche, (b) bifurcation de la fissure entre l'interface d'argent et de ZnO, au-dessus de la couche d'argent et (c) formation du premier pli et changement d'interface de la fissure pour atteindre l'interface entre le ZnO et l'argent, en dessous de la couche d'argent.

4.2 Les paramètres influençant l'initiation

Afin de mieux comprendre le phénomène d'initiation, plusieurs expériences ont été réalisées, en faisant varier différents paramètres : l'épaisseur de la surcouche, l'adhésion entre l'argent et la sous-couche et le remplacement de l'argent par du carbone.

4.2.1 Influence de l'épaisseur de surcouche

Les différentes étapes de l'initiation ont été présentées en partie 4.1 pour un échantillon avec 200 nm de surcouche (cf. figure 4.5). Cependant, ces résultats sont susceptibles de dépendre de l'épaisseur de surcouche. Dans cette partie, nous allons essayer de comprendre son influence.

4.2.1.1 Comparaison des mécanismes d'initiation

Des expériences de rayure (force de 2,5 N et bille en acier de 10 mm de diamètre) ont été réalisées sur des échantillons verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO/Si₃N₄ en faisant varier l'épaisseur de la surcouche (ZnO + Si₃N₄) de la manière suivante :

- 20 nm de surcouche : 10 nm de ZnO et 10 nm de Si₃N₄ ;

- 30 nm de surcouche : 10 nm de ZnO et 20 nm de Si_3N_4 ;
- 40 nm de surcouche : 20 nm de ZnO et 20 nm de Si_3N_4 ;
- 50 nm de surcouche : 30 nm de ZnO et 20 nm de Si_3N_4 ;
- 100 nm de surcouche : 30 nm de ZnO et 70 nm de Si_3N_4 ;
- 200 nm de surcouche : 30 nm de ZnO et 170 nm de Si_3N_4 (deux passages de 85 nm de dépôt) ;
- 500 nm de surcouche : 30 nm de ZnO et 470 nm de Si_3N_4 (trois passages de 157 nm de dépôt).

Ces différents empilements permettent d'avoir un spectre assez large d'épaisseurs. Le choix des épaisseurs de ZnO et de Si_3N_4 a été fait en gardant comme contrainte d'avoir des couches d'au moins 10 nm d'épaisseur pour s'assurer qu'elles soient continues.

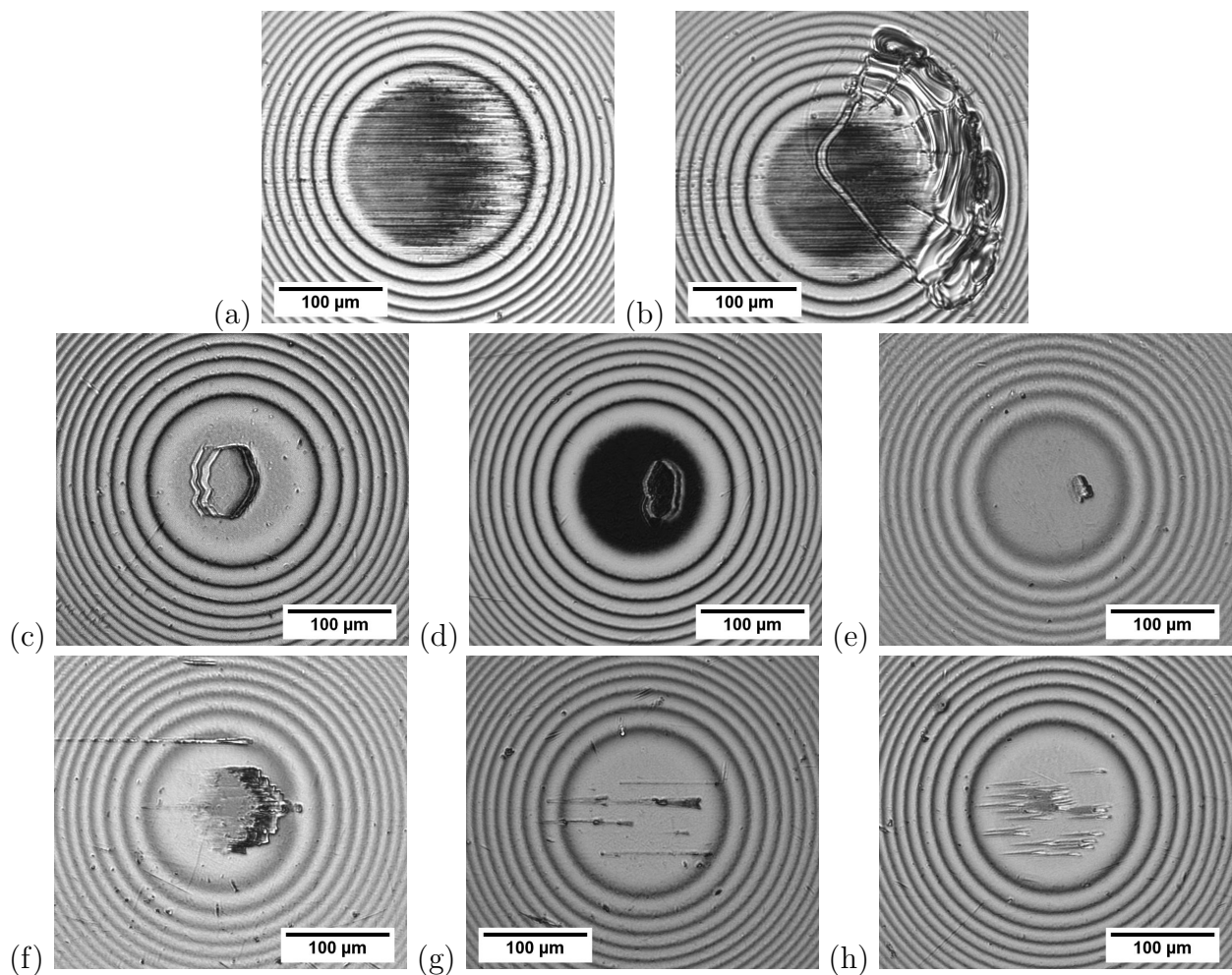


Figure 4.6 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons avec une couche d'argent de 10 nm d'épaisseur et des surcouches d'épaisseurs suivantes : (a) 500 nm, (b) 500 nm avec défaut, (c) 200 nm, (d) 100 nm, (e) 50 nm, (f) 40 nm, (g) 30 nm, (h) 20 nm.

La figure 4.6 présente les différentes morphologies d'initiations observées in-situ pour les empilements choisis. Ces images sont représentatives des morphologies d'initiations observées au cours de cette étude et permettent de constater que l'initiation dépend de l'épaisseur de la surcouche.

- Si la couche est épaisse (500 nm), il n'y a pas d'initiation dans le cas général (cf. figure 4.6 (a)). C'est uniquement dans le cas assez rare de présence d'un défaut de taille macroscopique dans l'empilement que l'on peut observer le type d'endommagement

illustré sur la figure 4.6 (b) (i. e. une zone de délamination plus grande que la zone initiale de contact et la présence de plis). Ce cas ne sera pas traité par la suite, car il est rare et peu représentatif.

- Pour 200 nm et 100 nm de surcouche (cf. figure 4.6 (c) et (d)), l'initiation commence par une délamination de la surcouche, de taille comparable à la taille du contact. La surface délaminée est de l'ordre du quart de la surface de contact.
- Pour des plus faibles épaisseurs de surcouches, 50 nm et 40 nm (cf. figure 4.6 (e) et (f)), il y a plusieurs initiations sous forme de cascade. Il y a d'abord une première initiation de faible taille (environ 10 μm de largeur). Puis s'en suit une cascade d'initiations (cf. figure 4.7), où chaque nouvelle initiation se fait dans la continuité de la précédente avec un bord commun.
- Pour les plus faibles épaisseurs de surcouches, 30 nm et 20 nm (cf. figure 4.6 (g) et (h)), on observe des initiations multiples de très faible largeurs réparties sur toute la surface du contact et notamment en dehors de la zone dans laquelle le film est en traction. Cette observation est en contradiction avec les résultats de X. Geng pour lesquels il y avait une concentration d'initiations à l'arrière du contact [Geng *et al.*, 2012]. On observe moins de points d'initiations pour 30 nm de surcouche que pour 20 nm de surcouche (cf. figure 4.6). La figure 4.8 est une séquence d'images successives d'une initiation de rayure sur un échantillon avec 20 nm de surcouche. Sur cette séquence, de nombreuses initiations ont lieu en même temps. Les initiations étant simultanées, elles sont a priori toutes indépendantes.

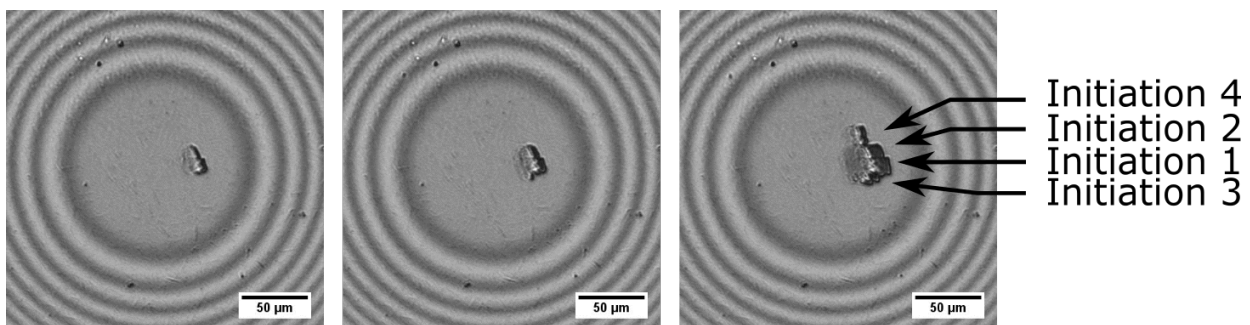


Figure 4.7 – Séquence d'images au microscope in-situ d'une initiation de rayure sur un échantillon avec une surcouche de 50 nm.

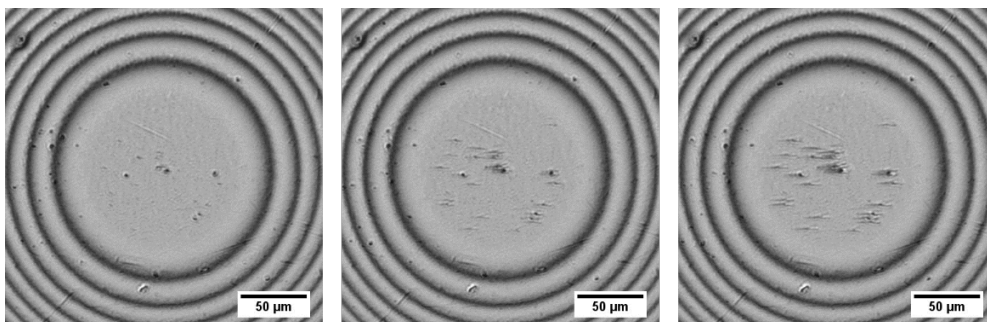


Figure 4.8 – Séquence d'images au microscope in-situ d'une initiation de rayure sur un échantillon avec une surcouche de 20 nm.

Afin de mieux caractériser ces différents types d'initiations, des images MEB de celles-ci ont été réalisées. La figure 4.9 représente une image MEB de la zone d'amorçage pour 50 nm

de surcouche. Sur les images de cette figure, des petites fissures sont visibles en amont de la zone de décollement. Ce sont des fissures traversant la surcouche, mais qui n'ont pas donné lieu à une rayure car l'initiation est restée bloquée à la première étape : la fissure transverse. Dans le cas de ces fissures, l'étape de bifurcation ne s'est pas faite. La présence de ces fissures montre non seulement que dans le cas d'une surcouche de 50 nm il y a également fissuration transverse puis bifurcation au-dessus de la couche d'argent mais également que l'initiation est un phénomène en plusieurs étapes qui doivent toutes être réalisées pour aboutir à une rayure. Sur l'image 4.9 (a) le phénomène de cascade d'initiations est bien visible : il y a une première initiation de faible largeur (environ 1 μm) puis à partir de cette première initiation on observe la présence de fissures perpendiculaires à la direction de rayage qui servent de sites de nucléation pour les autres initiations. Sur cette image, dans la partie endommagée, il y a deux zones : une zone blanche et une zone grise. La zone blanche correspond à la présence d'une couche d'argent : il reste de l'argent dans la zone d'initiation. La zone grise de la partie endommagée correspond à du ZnO et donc à l'absence d'argent. Il y a donc au début un décollement au-dessus de la couche d'argent, puis un décollement sous la couche d'argent comme c'était le cas pour 200 nm de surcouche (cf. figure 4.4).

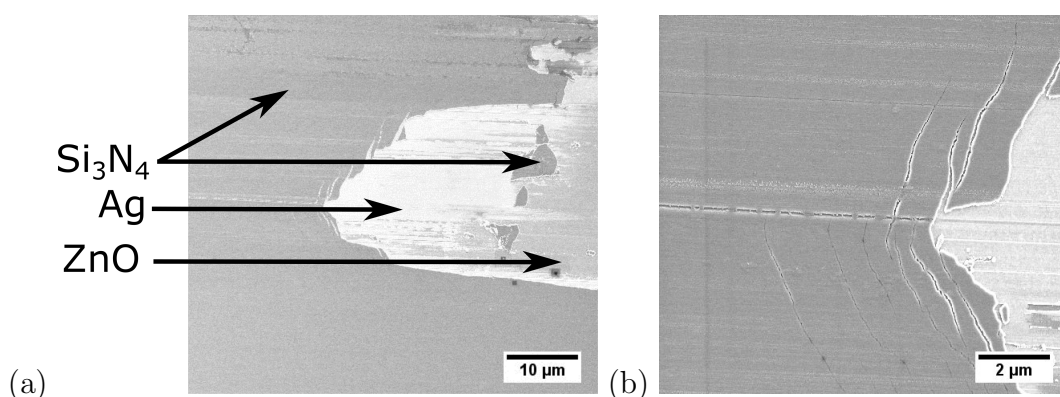


Figure 4.9 – Images MEB à deux grossissements de la zone d'amorçage sur un échantillon avec une surcouche de 50 nm. Les images sont faites à 3 kV.

La figure 4.10 présente des images réalisées au MEB de la zone d'initiation d'une rayure pour une surcouche plus fine (20 nm d'épaisseur). Sur ces images, la présence d'argent au début de la zone d'initiation est également visible (en gris clair), argent qui n'est plus présent après 10 μm de rayure.

Le cas modèle que nous avons présenté en partie 4.1 correspondait à une couche d'argent avec 200 nm de surcouche, car dans cette configuration, l'initiation en trois étapes est facilement observable. Sur les échantillons avec une surcouche plus mince, les trois étapes ne sont pas visibles au microscope in-situ car elles sont plus localisées et donc ont lieu sur des tailles caractéristiques trop petites. Cependant, les observations sur les figures 4.10 et 4.9 permettent de confirmer qu'il y a également un phénomène d'initiation en trois étapes. Ainsi, même si la morphologie des initiations semble différente, la séquence d'endommagements qui caractérise l'initiation est identique. La seule différence réside dans la taille caractéristique du phénomène.

Pour quantifier cette dépendance de taille caractéristique vis-à-vis de l'épaisseur de surcouche, deux paramètres sont mesurables : la longueur de la zone d'amorçage, que l'on notera l_0 et sa largeur que l'on notera W_0 . Dans le cas de l'initiation sur des échantillons avec plus de 50 nm de surcouche, la longueur l_0 est facilement définissable, il s'agit de la distance entre la fissure transverse et le premier pli. Quant à la largeur W_0 , il s'agit de la largeur de la zone délamainée entre la fissure transverse et le premier pli. Ces distances correspondent à la

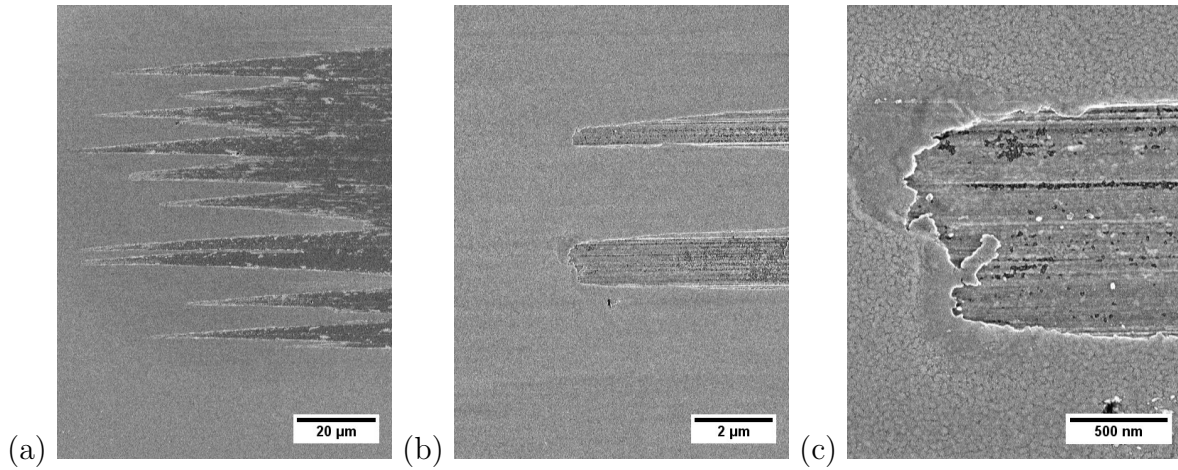


Figure 4.10 – Images MEB à différents grossissements de la zone d'amorçage d'une rayure sur un échantillon avec une surcouche de 20 nm. Les images sont faites à 3 kV.

longueur et la largeur de la zone d'argent (que l'on peut voir sur les images de vision in-situ en figure 4.4). Dans le cas où la surcouche fait plus de 50 nm, l_0 et W_0 ont donc été mesuré sur les images prises au microscope in-situ. En revanche en ce qui concerne les empilements à faible épaisseur de surcouche (moins de 50 nm), il est impossible de le mesurer à partir de la vision in-situ. Il faut alors se référer aux images MEB et nous avons supposé que la zone initiale d'amorçage correspond à la zone où il y a encore de l'argent sur l'échantillon. En faisant la mesure de l_0 et W_0 sur plusieurs échantillons puis en faisant une moyenne pour chaque épaisseur de surcouche, les graphiques de la figure 4.11 sont obtenus.

Sur le graphique 4.11 (a), la largeur de la zone d'amorçage (W_0), est croissante pour les surcouches de moins de 100 nm et se stabilise au-delà. Sur le graphique 4.11 (b), la longueur de la zone d'amorçage (l_0) est croissante. Cette croissance sera commentée en s'appuyant sur le calcul du taux de restitution de l'énergie, dans la partie suivante.

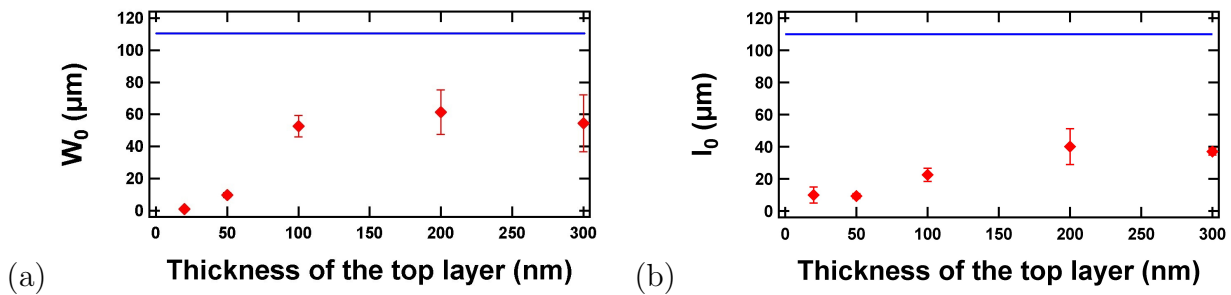


Figure 4.11 – (a) Largeur moyenne de la zone d'amorçage (W_0) en fonction de l'épaisseur de la surcouche et (b) longueur moyenne de la zone d'amorçage (l_0) en fonction de l'épaisseur de la surcouche. La ligne bleue représente le diamètre du contact.

En conclusion, nous avons montré que le mécanisme d'initiation ne dépend pas de l'épaisseur de surcouche, car celle-ci se déroule toujours en trois étapes : fissure transverse puis bifurcation au-dessus de la couche d'argent et enfin basculement sous la couche d'argent pendant l'étape de plissage. Cependant, la taille caractéristique ainsi que le nombre d'initiations dépendent fortement de l'épaisseur de surcouche. En effet, le nombre d'initiation est très grand pour les surcouches fines et l'initiation est unique pour les surcouches épaisses.

Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est que l'initiation, comme tout phénomène de fissuration se produit sur des défauts : des endroits où la couche est plus vulnérable et/ou il

y a une concentration de contrainte plus intense. La répartition de ces défauts est susceptible de varier en fonction de l'épaisseur de surcouche, d'où les initiations multiples lorsque celle-ci est faible. Une deuxième hypothèse pour expliquer ce phénomène vient de la taille de la zone d'amorçage. En effet, il a été observé que celle-ci est plus grande pour les surcouches épaisses que pour les surcouches fines. Or, la taille caractéristique de l'initiation correspond à une zone où le champ de contrainte se relâche. Si $l_0 \ll 2a$ alors il reste suffisamment de place encore sous contrainte dans la zone de contact pour créer d'autres initiations. En revanche si $l_0 \approx 2a$ alors toute la zone est déchargée et la probabilité de créer une nouvelle initiation devient quasi-nulle.

Un autre phénomène observé est l'initiation en cascade pour 40 nm et 50 nm de surcouche. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est qu'il est plus facile d'initier sur un bord libre (laissé par l'initiation précédente) et qui joue en quelque sorte le rôle de défaut initiateur de la fissure suivante, que de créer une fissure transverse.

Enfin, pour 50 nm de surcouche des préfissures ont été observées en amont de l'initiation. Elles sont le signe que la bifurcation est une étape qui ne se fait pas systématiquement.

4.2.1.2 Création d'une fissure transverse

La première étape de l'initiation consistant à créer une fissure transverse à travers la surcouche, nous cherchons à calculer l'influence de l'épaisseur de la surcouche sur cette étape. Pour cela, nous supposons l'existence d'une préfissure de longueur $a = 5$ nm (défaut) dans la surcouche (valeur arbitraire, mais qui doit être inférieure à 20 nm, correspondant à l'épaisseur des couches les plus fines) et que le film est soumis à une contrainte de tension σ (cf. partie 1.3.3). Cette contrainte de tension est due au chargement imposé par le frotteur et aux contraintes résiduelles présente dans la couche. Nous calculons alors la force motrice de la fissure $\frac{GE_1}{\sigma^2 h}$. D'après [Beuth, 1992], nous avons (cf. partie 1.1.2.2) :

$$\frac{GE_1}{\sigma^2 h} = 1,1215 \sqrt{\pi \frac{a}{h}} \left(1 - \frac{a}{h}\right)^{1/2-s} \left(1 + \lambda \frac{a}{h}\right) \quad (4.1)$$

L'équation 4.1 permet d'exprimer $\frac{GE_1}{\sigma^2 h}$ en fonction de h . Cette fonction est tracée dans le cas d'une couche de Si_3N_4 déposée sur du verre, sans couche d'argent (cf. figure 4.12 (a)). Nous supposons donc dans ce calcul que l'amorçage de la fissure transverse ne dépend que de l'épaisseur de la surcouche et nous négligeons l'influence de la couche de ZnO en considérant que la surcouche n'est composée que de Si_3N_4 . Le problème avec la force motrice, c'est que la relation entre elle et le taux de restitution de l'énergie dépend de l'épaisseur h de la couche. Nous calculons donc le taux de restitution de l'énergie en prenant $\sigma = 2$ GPa, la contrainte maximale en tension pour une bille en acier de 10 mm de diamètre, avec une charge de 2,5 N et un coefficient de frottement de 0,9 (cf. partie 3.2.1) et $E_1 = 210$ GPa, le module du Si_3N_4 pour une couche de 200 nm d'épaisseur (cf. figure 4.12 (b)). La courbe obtenue est décroissante. Ainsi, plus la couche est épaisse et plus il est difficile de propager une fissure à partir d'un prédéfaut de taille fixée. Dans cette application numérique, nous ne prenons pas en compte les contraintes résiduelles qui sont d'environ 700 MPa (en compression) et qui dépendent de l'épaisseur des couches (cf. partie 2.5.3) par soucis de simplification.

Afin de confronter ce résultat à la réalité, des expériences de rayure ont été réalisées avec une force croissante (entre 0,03 N et 2,5 N sur 25 mm de rayure) sur deux empilements : 20 nm de surcouche et 50 nm de surcouche. Pour l'empilement avec 20 nm de surcouche, l'initiation se produit à 0,09 N alors que pour l'empilement avec 50 nm de surcouche, l'initiation se produit à 0,41 N. Ainsi, il est plus facile d'initier une rayure pour des surcouches plus fines, ce qui est conforme au calcul.

Le graphique en figure 4.12 (b) permet également d'expliquer pourquoi il y a plus de points d'initiations pour les fines surcouches. En effet comme G est plus élevé, il est plus

facile de dépasser sa valeur critique. En revanche, le taux de restitution de l'énergie étant presque le même à 200 nm de surcouche et à 500 nm de surcouche, le calcul ne permet pas d'expliquer l'absence d'initiation avec 500 nm de surcouche. De plus, la valeur de G obtenue (environ $0,35 \text{ J/m}^2$) est assez faible, car le taux de restitution de l'énergie critique du Si_3N_4 a été mesuré par d'autres équipes de Saint-Gobain et est d'environ 10 J/m^2 . Pour atteindre une telle valeur avec 200 nm de surcouche $\sigma = 2 \text{ GPa}$, il faudrait une préfissure de plus 120 nm. De plus, certaines initiations ont lieu à l'avant du contact, dans des zones en compression alors que le calcul n'est valable que pour des zones en tension. Ces initiations à l'avant du contact peuvent être dues à des défauts sur la bille ou sur la couche qui modifient localement le champ de contrainte.

D'autres paramètres peuvent également jouer et n'ont pas été pris en compte, notamment la non-homogénéité des contraintes résiduelles, la présence de la couche de ZnO , la présence de la couche d'argent et aussi la densité et la taille des défauts qui peuvent dépendre de l'épaisseur de surcouche.

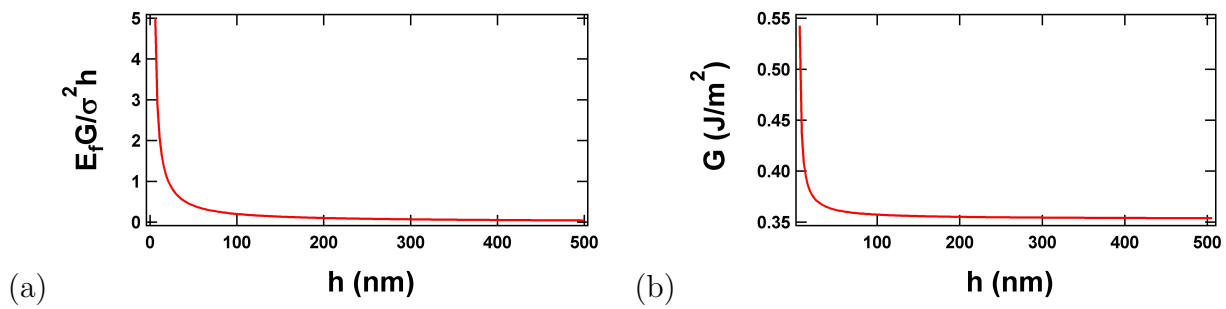


Figure 4.12 – (a) Calcul de la force motrice en pointe d'une fissure de 5 nm de longueur sous l'effet de contraintes de traction σ dans une couche de Si_3N_4 . (b) Calcul du taux de restitution de l'énergie pour une fissure de 5 nm de longueur avec $\sigma = 2 \text{ GPa}$ et $E_1 = 210 \text{ GPa}$.

Nous considérons maintenant que l'initiation a eu lieu et que la préfissure s'agrandit. La taille de la fissure notée a augmente ainsi que le rapport a/h . La force motrice est calculée en fonction de a/h (cf. figure 4.13 (a)). Sur ce graphique, la force motrice est croissante en fonction de a/h . Cela veut dire qu'une fois la fissure amorcée, il est de plus en plus facile pour elle d'avancer. Ainsi, celle-ci se propage facilement jusqu'à l'interface entre la couche et le verre. La difficulté est donc uniquement d'amorcer cette fissure sur un défaut de taille a , puis sa propagation jusqu'à l'interface argent/ ZnO se fait naturellement.

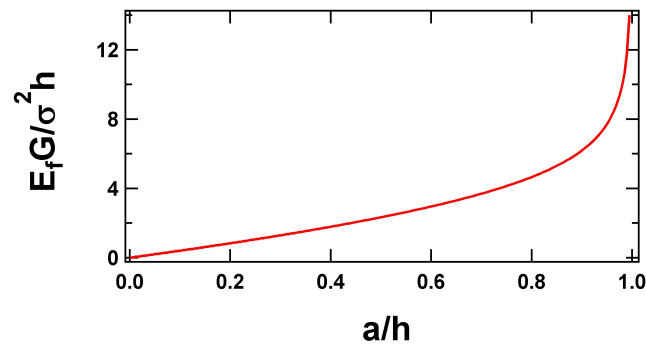


Figure 4.13 – Calcul de la force motrice d'une fissure se propageant dans une couche contrainte en tension σ .

Nous considérons maintenant que la fissure a atteint l'interface argent/ZnO. Dans ce cas, une des possibilités pour la fissure est de se propager sous forme de « chaneling crack » (cf. figure 4.14). Nous supposons que le film est homogène et purement élastique sur un substrat semi-infini. Le film est en tension σ , contrainte prenant en compte le chargement et les contraintes résiduelles. D'après [Hutchinson et Suo, 1992] le taux de restitution de l'énergie pour ce type de fissure se propageant se calcule simplement par la formule :

$$G = 1,976\sigma^2 h / \bar{E}_1 \quad (4.2)$$

Cette formule calcule la quantité d'énergie libérée lors de la propagation d'une fissure, radialement, sur toute l'épaisseur de l'empilement. Ainsi plus la couche est épaisse, plus la fissure se propage facilement radialement. Cela explique pourquoi W_0 augmente avec l'épaisseur de la surcouche : les initiations sont beaucoup plus larges pour les surcouches épaisses, car la fissure transverse s'y propage plus facilement perpendiculairement à la direction de rayage.

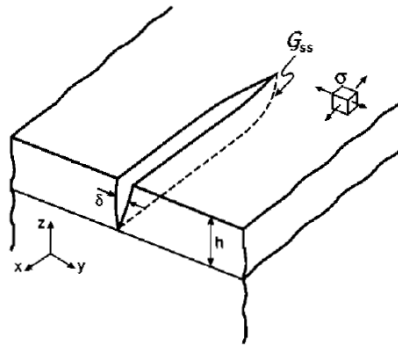


Figure 4.14 – Illustration d'une « chaneling crack », d'après [Hutchinson et Suo, 1992].

Après l'étape de fissuration transverse a lieu l'étape de délamination à l'interface, dans la direction de rayage. La longueur sur laquelle la fissure se propage en délaminant la couche est directement liée à la largeur de celle-ci. En effet, la longueur de délamination l_0 est de même taille que W_0 si la contrainte en tension est suffisamment grande [Jensen *et al.*, 1990]. Bien que les conditions de chargement ne soit pas exactement identiques, ce phénomène est bien visible sur l'image 4.3 où, à partir d'une fissure transverse la couche délamine en arc de cercle sur une longueur l_0 proche de la longueur de la fissure transverse.

De plus, comme la fissure transverse se propage d'autant plus facilement perpendiculairement à la direction de rayage que l'épaisseur de surcouche est grande, alors W_0 croît avec h . Comme $W_0 \approx l_0$ alors l_0 croît également avec h . Cependant, les conditions changent lorsque des fissures dans le sens de la rayure apparaissent sur les bords de la zone délaminiée comme sur la figure 4.2 (e). La configuration est un peu différente car il s'agit d'un film dont une partie est délaminiée et libre sur les bords. La situation se rapproche du cas du modèle de Thouless [Thouless, 1998], avec cependant un chargement assez différent car la bille exerce une pression sur le film. Lorsque la délamination atteint une taille maximale alors le mécanisme d'endommagement change, la couche commence à glisser le long de l'interface nouvellement formée et un premier pli se forme : c'est la troisième étape de l'initiation. Nous verrons aussi dans la partie 4.2.3 que la couche cesse de délaminer et forme des plis lorsque la zone de délamination sort du contact.

4.2.2 Influence de l'adhésion

L'adhésion est une caractéristique qui a une forte influence sur les rayures (cf. partie 1.4.2.3). En effet, la rayure avec une pointe micrométrique est un moyen de mesurer l'adhésion

d'une couche, notamment avec les modèles d'Evans, Burnett et Rickerby ou Tooder (cf. partie 1.4.3). Dans ces modèles, les couches sont de taille micrométrique. Dans notre cas, le système est légèrement différent car le frotteur est une bille de 10 mm de diamètre et l'empilement fait au total entre 60 nm et 240 nm, ce qui est trop mince pour pouvoir appliquer les modèles précédents. Nous verrons d'ailleurs dans toute la suite de ce manuscrit, qu'il est impossible de mesurer l'adhésion d'un empilement comme ceux que nous avons utilisé, en le rayant avec une bille. Cependant, l'adhésion est susceptible de jouer un grand rôle dans l'initiation, car sa deuxième étape est une étape de délamination et sa troisième étape est le décollement de la couche d'argent. Nous avons donc cherché à modifier l'adhésion entre la couche d'argent et la couche de ZnO. Pour cela, plusieurs moyens existent :

- mettre une fine couche dite bloqueur, entre le ZnO et l'argent [Hart, 1984] ;
- faire un empilement avec une faible épaisseur d'argent pour que celle-ci ne soit pas continue [Alzate, 2012] ;
- remplacer l'argent par un autre matériau faiblement adhésif.

Le remplacement de l'argent par du carbone est détaillé dans une partie séparée, car il s'agit d'une modification importante de l'empilement qui ne change pas uniquement l'adhésion. Cette partie traitera uniquement de la modification de l'adhésion par des bloqueurs ainsi que par variation de l'épaisseur d'argent (cf. partie 4.2.3).

4.2.2.1 Modification de l'adhésion par des bloqueurs

Un bloqueur est une couche de faible épaisseur (souvent 1 nm) déposée juste avant (sous-bloqueur) ou juste après la couche d'argent (sur-bloqueur). Plusieurs couches peuvent être utilisées comme bloqueur, comme l'oxyde de titane ou le nickel-chrome. Nous avons donc réalisé des empilements verre/ZnO (30 nm)/NiCr (1 nm)/Ag (10 nm)/NiCr (1 nm)/ZnO/Si₃N₄ avec les deux dernières couches (la surcouche) d'épaisseurs variables. Pour cet empilement, la valeur de l'adhésion n'a pu être déterminée avec précision car elle est trop élevée, l'interface verre/ZnO est clivée avec une valeur de 2,5 J/m². Ainsi, on peut conclure qu'elle est au moins 2,5 J/m².

La figure 4.15 présente des images in-situ de l'initiation sur empilement avec bloqueurs et des surcouches de 20 nm, 50 nm et 200 nm. L'initiation présente quelques similitudes avec les couches sans bloqueur (cf. figure 4.6). En effet, il y a toujours des initiations multiples pour 20 nm de surcouche, même si celles-ci semblent connectées, ce qui n'était pas le cas sans les bloqueurs. L'initiation à 50 nm de surcouche est sensiblement identique, avec le phénomène d'initiation en cascade. La plus grande différence est pour 200 nm de surcouche. Dans ce cas, il y a toujours délamination sur une large zone, mais il y a en plus des fissures de Hertz (i. e. des fissures qui se propagent profondément dans le substrat). Ces fissures sont sensiblement identiques à celles observées par X. Geng [Geng, 2008] sur des empilements verre/ZnO/Si₃N₄ (i. e. sans interface de faible adhésion). Elles se produisent spatialement après le décollement de la couche, mais temporellement avant et sont au nombre de 2 ou 3.

Afin de faire une analyse plus quantitative de la différence entre l'empilement avec bloqueur et celui sans bloqueur, la longueur l_0 de la zone d'amorçage a été mesurée pour trois rayures, pour l'empilement avec 200 nm de surcouche (cf. figure 4.16 (b)). Il y a une légère différence entre les empilements avec bloqueur et sans bloqueur, mais celle-ci étant dans la marge d'erreur elle n'est pas significative. Cependant, il y a une différence en terme de largeur de zone d'amorçage W_0 (cf. figure 4.16 (a)). Ainsi malgré le fait qu'il y a un facteur trois pour l'adhésion, l'initiation en présence de bloqueur n'est pas significativement différente en terme de longueur. Concernant la largeur de la zone d'amorçage, le fait que celle-ci soit plus faible dans le cas des bloqueurs est étrange, car la largeur de la zone d'amorçage est principalement liée à la propagation des « chaneling crack » dans la surcouche. La pro-

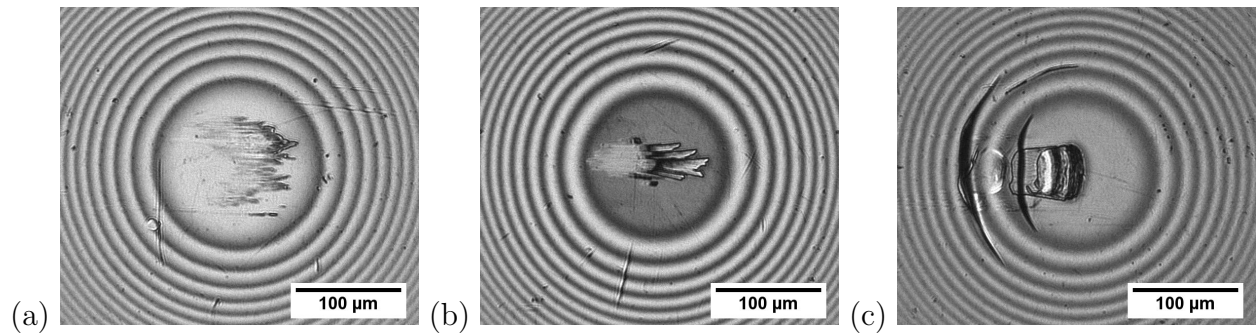


Figure 4.15 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons avec une couche d'argent de 10 nm entre deux couches de NiCr de 1 nm d'épaisseur et une surcouche avec les épaisseurs suivantes : (a) 20 nm, (b) 50 nm et (c) 200 nm.

propagation de ces fissures se faisant dans la surcouche, elles ne sont a priori pas influencées par l'adhésion. Or, l'expérience montre le contraire. Il y a donc probablement un lien entre la propagation des fissures transverses vues précédemment et les conditions de bifurcation à l'interface ZnO/argent. Nous verrons dans la suite cette influence.

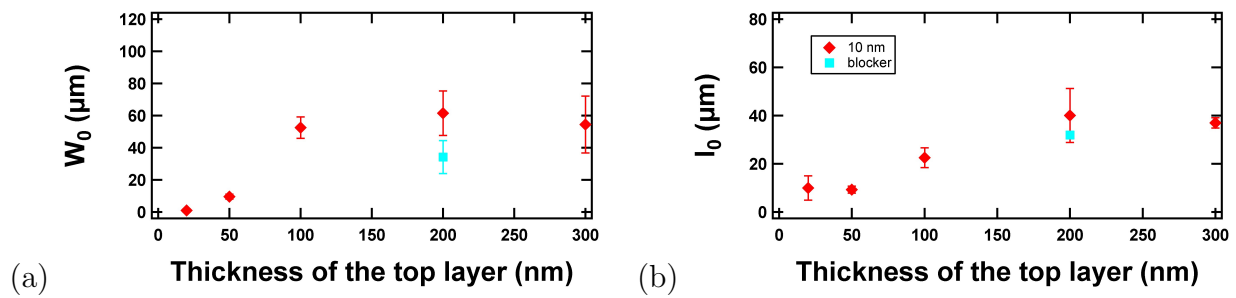


Figure 4.16 – (a) Largeur moyenne de la zone d'amorçage (W_0) en fonction de l'épaisseur de la surcouche (h) et (b) Longueur moyenne de la zone d'amorçage (l_0) en fonction de l'épaisseur de la surcouche (h) pour des couches sans bloqueur (♦) et avec bloqueur (■).

4.2.2.2 Épaisseur d'argent variable avec 50 nm de surcouche

L'autre moyen d'augmenter l'adhésion de la couche d'argent est de diminuer son épaisseur. En effet, d'après L. Alzate si une couche d'argent fait moins de 7 nm d'épaisseur, son adhésion augmente [Alzate, 2012]. Nous avons réalisé des échantillons (sans bloqueur) avec une couche d'argent d'épaisseur variable, entre 2 nm et 20 nm. L'adhésion a été mesurée par clivage pour certaines épaisseurs d'argent sur des empilements verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag/ZnO/Si₃N₄ (cf. figure 4.17). La présence du TiO_x entre le verre et la couche de ZnO permet d'éviter de cliver cette interface lors du test, l'adhésion de la couche de ZnO sur le verre ayant été mesurée à 2,5 J/m². Nous supposons que la couche de TiO_x n'affecte pas l'adhésion de l'empilement (ce qui est vrai pour 10 nm d'argent puisque son adhésion a été mesurée (1,0 J/m²), ce qui est proche de la valeur obtenue avec TiO_x (1,1 J/m²). Dans le cas d'une couche d'argent de 2 nm d'épaisseur, son adhésion sur le ZnO, n'a pas pu être mesurée. En effet, dans ce cas, l'interface de rupture n'est pas l'interface ZnO/Ag, mais verre/TiO_x.

Sur le graphique de la figure 4.17, il y a une très forte dépendance entre l'épaisseur d'argent et l'adhésion, notamment pour des couches d'argent de moins de 7 nm d'épaisseur. En effet dans le cas où la couche d'argent fait 3 nm d'épaisseur, son adhésion a été mesurée à

3,3 J/m² contre 1,1 J/m² dans le cas où la couche d'argent fait 7 nm d'épaisseur. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par L. Alzate. Nous supposons que les couches d'argent de plus de 10 nm ont une adhésion de 1 J/m².

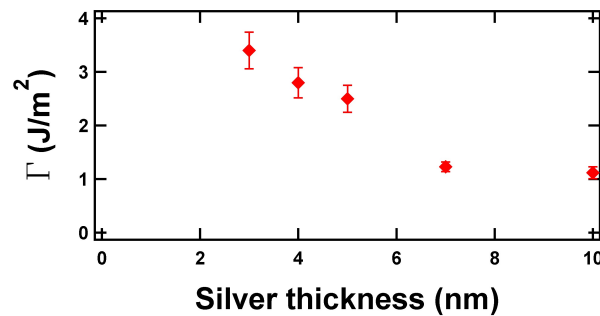


Figure 4.17 – Adhésion de l'interface ZnO/argent (interface sous la couche d'argent) en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent, pour un empilement verre/TiO_x (2 nm)/ZnO (30 nm)/Ag/ZnO/Si₃N₄). La présence du TiO_x entre le verre et la couche de ZnO permet d'éviter de cliver cette interface lors du test, l'adhésion de la couche de ZnO sur le Verre ayant été mesurée à 2,5 J/m².

Nous avons d'abord réalisé des rayures sur des empilements à couche d'argent d'épaisseur variable avec des surcouches de 50 nm d'épaisseur (cf. figure 4.18). On constate que la morphologie de l'initiation dépend fortement de l'épaisseur de la couche d'argent. À faible épaisseur de couche d'argent (entre 2 nm et 3 nm), donc forte adhésion, il y a des fissures de Hertz. En effet, la rayure commence après quelques fissures et contrairement au cas avec bloqueurs et 200 nm de surcouche, celles-ci ont bien lieu temporellement avant la première initiation. Pour des couches d'argent un peu plus épaisses (de 4 nm à 20 nm) il y a peu de différences en fonction de l'épaisseur. Nous pouvons néanmoins noter qu'avec 4 nm d'argent, il ne se produit pas d'initiation en cascade, il y a un seul point d'initiation et de faible taille (moins de 10 μm).

4.2.2.3 Épaisseur d'argent variable avec 200 nm de surcouche

Nous avons pu observer (cf. partie 4.2.1) que dans le cas où l'empilement a une surcouche de 200 nm d'épaisseur, l'initiation est très différente par rapport au cas où l'empilement a une surcouche de 50 nm d'épaisseur. En effet, lorsque la surcouche fait 200 nm d'épaisseur alors l'initiation se fait avec une large délamination. Afin d'étudier le rôle de l'adhésion sur le comportement de l'empilement avec 200 nm de surcouche, nous avons réalisés des rayures sur des échantillons avec une couche d'argent variant de 2 nm à 40 nm d'épaisseur. L'épaisseur totale Ag + surcouche est fixée à 210 nm afin de garder la même épaisseur pour la partie endommagée. L'épaisseur de la surcouche varie donc de 208 nm à 160 nm.

Sur la figure 4.19, nous remarquons que pour 2 nm d'argent, il n'y a pas d'initiation, il y a des fissures de Hertz, mais jamais de décollement de la couche d'argent. Pour 4 nm d'argent, il y a initiation seulement après deux ou trois fissures de Hertz, puis la rayure se poursuit normalement, avec décollement de la couche. Au-delà de 5 nm d'argent, l'initiation ne dépend plus de l'épaisseur d'argent : on retrouve le mécanisme d'initiation vu en partie 4.2.1.

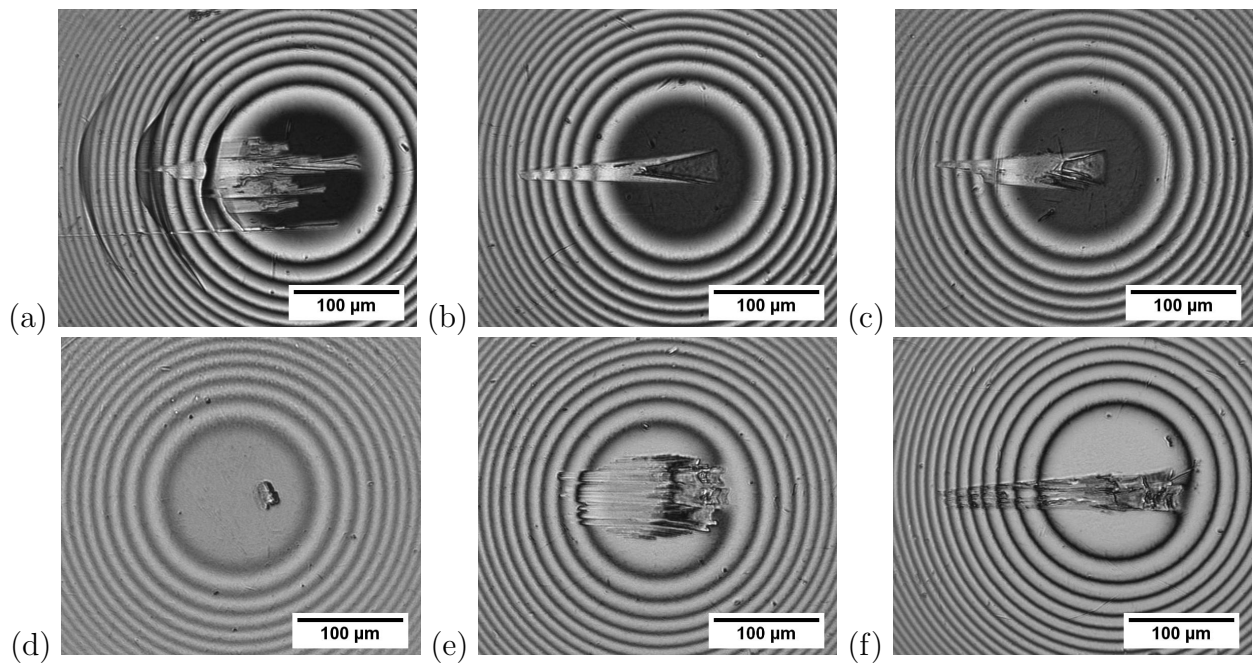


Figure 4.18 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons verre/ Si_3N_4 (30 nm)/Ag/ZnO (30 nm)/ Si_3N_4 (20 nm) avec une couche d'argent de différentes épaisseurs : (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 5 nm, (d) 10 nm, (e) 15 nm et (f) 20 nm.

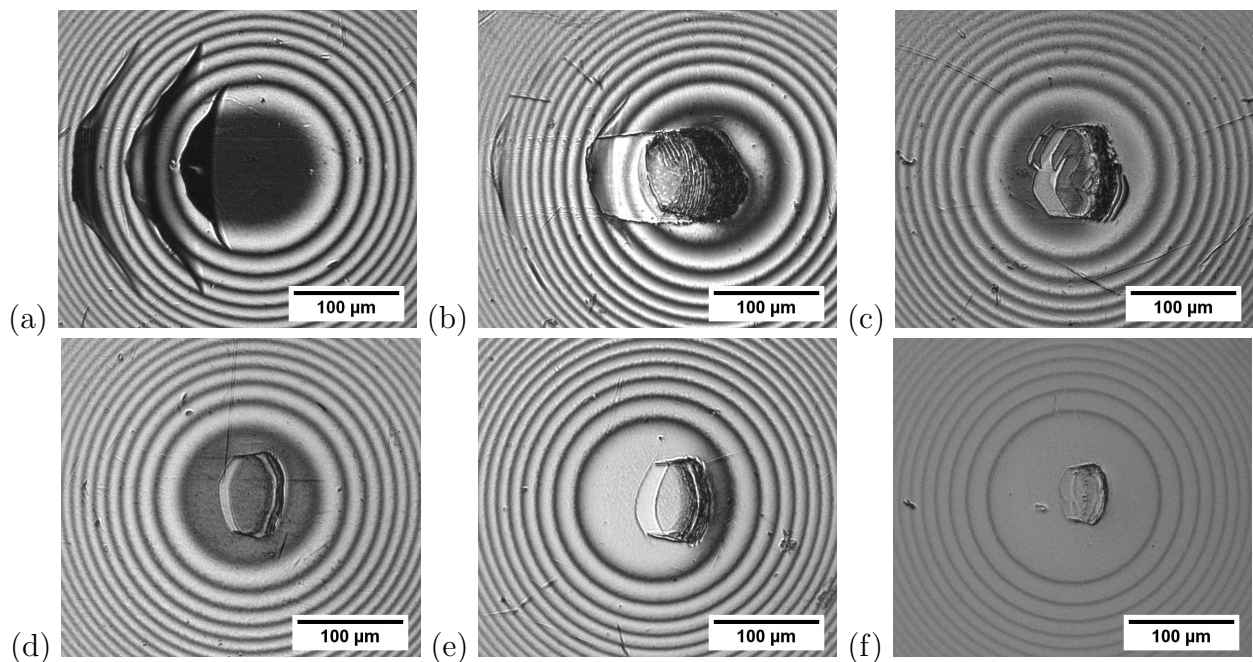


Figure 4.19 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons verre/ Si_3N_4 (30 nm)/Ag/ZnO/ Si_3N_4 . L'épaisseur des couches Ag + surcouche est fixée à 210 nm et la couche d'argent a les épaisseurs suivantes : (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 5 nm, (d) 10 nm, (e) 15 nm et (f) 40 nm.

4.2.2.4 Bilan des expériences sur l'influence de l'adhésion

Trois séries d'expériences ont été réalisées concernant l'adhésion : des expériences avec bloqueurs, des expériences avec une épaisseur de couche d'argent variable et avec 50 nm de

surcouche et des expériences avec une épaisseur de couche d'argent variable et avec 210 nm d'Ag + surcouche. Les différences observées comparativement aux empilements avec 10 nm d'argent sont la présence de fissures de Hertz :

- après l'initiation dans le cas des bloqueurs et avec 200 nm de surcouche ;
- avant l'initiation pour 2 nm et 3 nm d'argent et 50 nm de surcouches ;
- avant l'initiation pour 2 nm, 3 nm et 4 nm d'argent et 200 nm de surcouches, sachant qu'avec 2 nm d'argent il n'y a pas d'initiation, mais seulement des fissures de Hertz. Il est important également de noter que pour la couche d'argent de 4 nm d'argent, il n'y a pas de fissures de Hertz pour 50 nm de surcouche, mais il y en a pour 200 nm de surcouche.

Les fissures de Hertz apparaissent donc plus facilement lorsque la surcouche est plus épaisse et lorsque l'adhésion est plus forte. Les calculs du paragraphe suivant vont tenter d'éclaircir les origines de ces deux observations.

4.2.2.5 Compétition entre bifurcation et fissure dans le substrat

Une fissure transverse, lorsqu'elle se propage dans l'empilement, rencontre l'interface Ag/ZnO. À cet instant, elle a donc trois possibilités :

- s'arrêter ;
- traverser la couche d'argent ;
- bifurquer à l'interface argent/surcouche.

Cette compétition entre bifurcation et fissure dans le substrat a été étudiée par X. Geng [Geng, 2008] en faisant une simulation par éléments finis. Les résultats sont synthétisés sur la figure 1.39 et sont détaillés dans la partie 1.4.4. Ces calculs ont permis de comprendre pourquoi dans certains cas les lieux d'initiation ont lieu à l'arrière du contact. Ils permettent également de prédire qu'à forte adhésion, il est plus favorable de pénétrer le substrat et qu'à faible adhésion, il est plus favorable de bifurquer.

Nous cherchons à faire ici un calcul analytique en fonction de l'adhésion. Nous ne considérons pas ici les contraintes de cisaillement et nous supposons donc que le système est piloté par les contraintes en tension dans le plan. G_i est égal à l'énergie libérée lors de la relaxation des contraintes dans le film, lors de la délamination. Pour simplifier le calcul nous prenons le cas où la longueur de fissure lors de la bifurcation est grande devant l'épaisseur de la surcouche. Cette hypothèse revient à considérer qu'il y a un défaut à l'interface argent/surcouche. Nous négligeons également l'épaisseur de la couche d'argent, considérant seulement une interface entre la surcouche et la sous-couche (cf. figure 4.20).

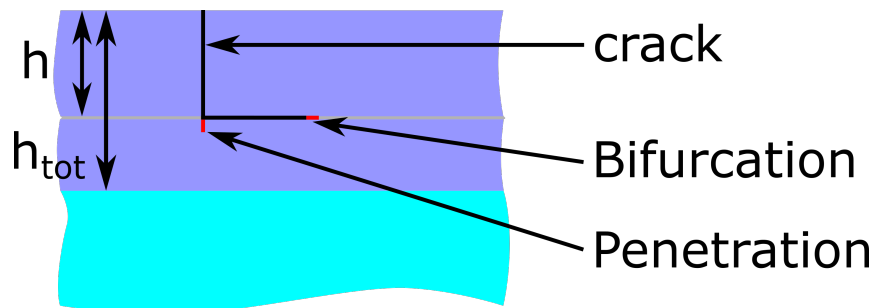


Figure 4.20 – Schéma du système étudié pour le calcul de la compétition entre bifurcation et pénétration.

Le premier cas est celui où la fissure bifurque. Soit G_i le taux de restitution de l'énergie pour une fissure à l'interface argent/ZnO et σ les contraintes de tension dans le film, dues

à l'action de la bille et aux contraintes résiduelles. Nous avons donc d'après [Hutchinson et Suo, 1992] :

$$G_i = \frac{\sigma^2 h}{2\bar{E}_1} \quad (4.3)$$

Le deuxième cas est celui où la fissure pénètre dans la sous-couche. Soit G_s le taux de restitution de l'énergie pour une fissure traversant le substrat. Pour simplifier le calcul nous considérons une couche unique de Si_3N_4 d'épaisseur $h_{tot} = h + 30$ nm sur du verre et une fissure de longueur h . En effet, cette fois-ci, la fissure a traversé toute la surcouche, mais elle n'a pas encore traversé la sous-couche de 30 nm d'épaisseur. Le taux de restitution de l'énergie est ensuite calculé de la même manière que dans la partie 4.2.1.2 :

$$\frac{G_s \bar{E}_1}{\sigma^2 h_{tot}} = 1,1215 \sqrt{\pi \frac{h}{h_{tot}}} \left(1 - \frac{h}{h_{tot}}\right)^{1/2-s} \left(1 + \lambda \frac{h}{h_{tot}}\right) \quad (4.4)$$

La figure 4.21 est obtenue en traçant le rapport G_i/G_s en fonction de h . Il est important de noter que ce rapport ne dépend pas des contraintes σ . Soit Γ l'énergie d'adhésion et Γ_s l'énergie nécessaire pour fissurer le film. Sur le graphique a été superposé plusieurs $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$ pour différentes configurations : Si_3N_4 sur verre, argent sur Si_3N_4 et argent sur Si_3N_4 avec bloqueur. Nous prendrons $\Gamma_s \approx 10$ J/m², mesuré pour la couche de Si_3N_4 par d'autres équipes de Saint-Gobain, car nous ne connaissons pas Γ_s pour le ZnO). D'après He et al. [He et al., 1991] on a :

- si $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} > \frac{G_i}{G_s}$ (i. e. si la ligne pointillée est au-dessus de la courbe rouge) alors il est préférable de pénétrer le substrat ;
- si $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} < \frac{G_i}{G_s}$ (i. e. si la ligne pointillée est en-dessous de la courbe rouge) alors il est préférable de délaminer la couche.

À l'aide de ce critère, nous traitons différentes configurations :

- cas argent sur Si_3N_4 (i. e. cas standard), le graphique (ligne en vert) prédit la délamination, ce qui est cohérent avec les résultats ;
- cas Si_3N_4 sur le verre (i. e. cas X. Geng), le graphique (ligne en bleu) prédit la pénétration, ce qui est cohérent avec les résultats ;
- cas bloqueur (i. e. cas avec couche de NiCr), le graphique (ligne en cyan) prédit la pénétration, ce qui n'est pas cohérent avec les résultats ;
- cas épaisseur d'argent variable, le graphique prédit la pénétration pour les faibles épaisseurs d'argent et la bifurcation pour les fortes épaisseurs d'argent, ce qui est cohérent avec les résultats.

Le modèle est donc cohérent avec certaines tendances, cependant il est incapable d'expliquer le déplacement en faveur de la pénétration pour les surcouches épaisses. Cependant, pour que la comparaison soit plus juste, il faudrait prendre compte la couche de ZnO. De plus, le rapport ne dépend pas des contraintes, mais en revanche peut dépendre de la différence de contrainte résiduelles entre la surcouche et la sous-couche.

Pour conclure, mettre des bloqueurs ou changer l'épaisseur de la couche d'argent n'a pas changé la taille de la zone d'initiation. Cela s'explique par le fait que cette taille de zone d'initiation est en grande partie liée à la première étape (création de la fissure transverse) qui ne met pas en jeu l'adhésion, mais qui est plus liée aux défauts présents dans la couche.

En revanche, nous avons observé la présence de fissures de Hertz pour les faibles épaisseurs de d'argent. Pour ces épaisseurs-là, l'adhésion de la couche d'argent est beaucoup plus élevée qu'avec 10 nm d'argent (cf. figure 4.17). Comme l'adhésion est plus élevée la compétition entre bifurcation et pénétration est plus favorable pour la pénétration.

Un autre phénomène qui a été observé est que la bifurcation est plus facile lorsque la surcouche est épaisse, ce que le calcul du critère pénétration/bifurcation ne permet pas d'expliquer. Cependant, le critère ne prend pas en compte l'effet du cisaillement, il indique juste

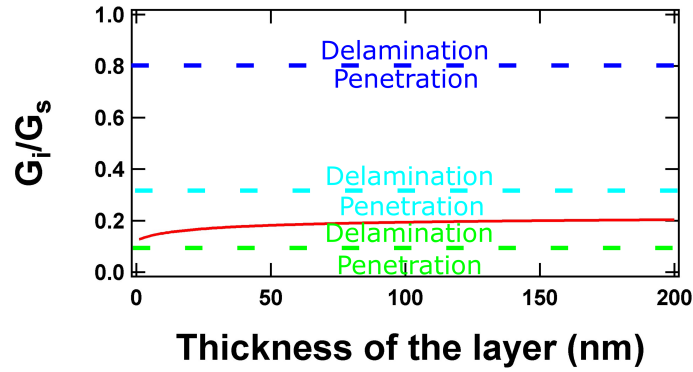


Figure 4.21 – Rapport entre le taux de restitution de l'énergie pour la délamination et le taux de restitution de l'énergie pour la pénétration en fonction de l'épaisseur de la surcouche. En vert ($\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,1$) est représenté le cas argent sur Si_3N_4 , en cyan ($\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,3$) est représenté le cas bloqueur + argent sur Si_3N_4 et en bleu ($\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,8$) est représenté le cas Si_3N_4 sur du verre.

s'il est préférable de bifurquer ou de délaminer lorsqu'une couche est chargée en tension. De plus, l'initiation a lieu au bout de 2 ou 3 fissures de Hertz, ainsi pour un même échantillon dans certains cas il y a pénétration (fissure de Hertz) et parfois bifurcation (la rayure commence). La bifurcation a donc lieu sur des défauts, dont leur taille est difficile à quantifier.

Un autre effet observé peut expliquer pourquoi le modèle est imprécis. L'adhésion de la couche de ZnO sur le verre a été mesurée au test de clivage à $2,5 \text{ J/m}^2$. Pourtant, dans le cas d'un empilement ZnO/ Si_3N_4 sans argent, il y a toujours la présence de fissures de Hertz et jamais de décollement entre le ZnO et le verre. En revanche pour des couches d'argent de 10 nm d'épaisseur avec bloqueurs, dont l'adhésion est supérieure à $2,5 \text{ J/m}^2$, il y a certes, la présence de fissures de Hertz, mais aussi des rayures. Le modèle nécessite donc d'être amélioré en prenant en compte le cisaillement, la mixité modale et l'adhésion en mode II (le clivage mesure l'adhésion en mode I), les propriétés de la couche d'argent (module, plasticité, défauts, etc.) ainsi que la taille des défauts à l'interface argent/ZnO. De plus, dans le modèle de délamination, le cas s'applique lorsque la taille du défaut est grande devant l'épaisseur de la couche. Pour des défauts de plus petite taille la formule 4.3 est un peu différente car il y a un préfacteur qui peut valoir jusqu'à 2 et qui dépend de la longueur du défaut [Ye *et al.*, 1992].

4.2.3 Le cas du carbone

Nous avons vu que le mode d'initiation varie avec l'adhésion dans des cas où on utilise une couche d'argent comme interface faible. Mais quelle est l'influence de la nature du matériau ? Afin de mieux cerner le rôle de la couche d'argent dans la rayure, un autre matériau introduisant une interface faible a été utilisé : le carbone.

Un empilement verre/ZnO/carbone/ZnO/ Si_3N_4 a donc été réalisé. Deux types de couche de carbone ont été utilisés. Le premier type de couche de carbone appelé C1 est déposé en faisant passer un courant de forte intensité dans un fil de carbone, sous vide (cf. partie 2.3). L'épaisseur de la couche de carbone ainsi créée a été mesurée à l'AFM à 8 nm. L'adhésion a été mesurée au clivage à $0,2 \text{ J/m}^2$. Le second type de couche de carbone, appelé C2 a été déposé avec la machine de dépôt magnétron en même temps que les autres couches. Pour des couches de carbone 1 nm, 3 nm et 5 nm, l'adhésion a été mesurée au clivage à $0,8 \text{ J/m}^2$. Cette valeur est sensiblement la même que l'adhésion argent/ZnO dans l'empilement verre/ZnO/Ag

(10 nm)/ZnO/Si₃N₄ (1 J/m²).

En figure 4.22 sont présentées des images optiques de l'initiation durant un test de rayure in-situ, dans le cas du carbone C1 avec différentes épaisseurs de surcouche. L'initiation est assez différente du cas avec argent, car il semble y avoir un décalage vis-à-vis de la dépendance avec l'épaisseur de surcouche :

- l'initiation avec carbone et 20 nm de surcouche ressemble à celle avec 10 nm d'argent et 50 nm de surcouche ;
- l'initiation avec carbone et 50 nm de surcouche ressemble à celle avec 10 nm d'argent et 100 nm de surcouche ;
- les initiations avec carbone et 100 nm ou 200 nm de surcouche ressemblent à celle avec 10 nm d'argent et 500 nm de surcouche, dans le cas de l'initiation sur un défaut.

De manière plus générale, le carbone C1, qui a une plus faible adhésion a pour effet de produire des initiations de plus grande taille caractéristique.

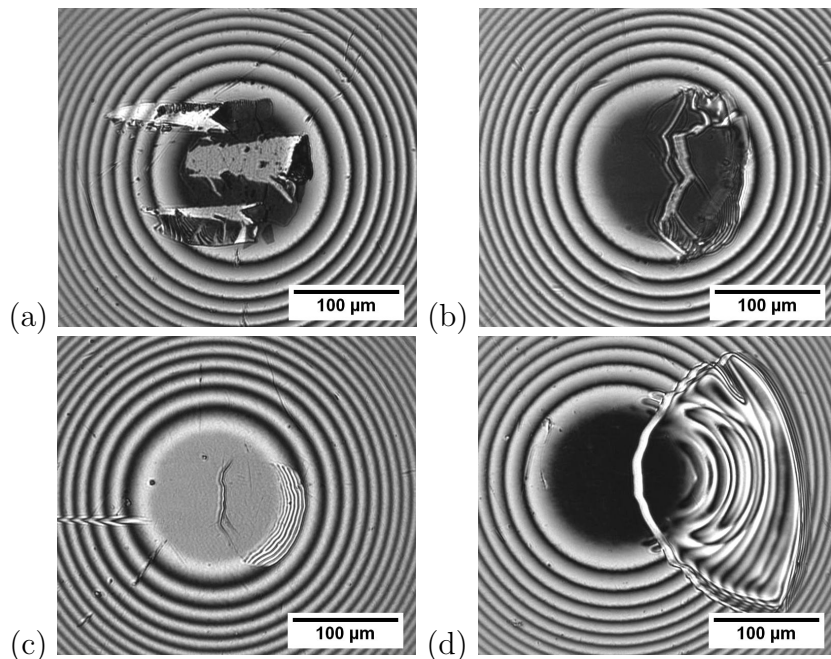


Figure 4.22 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons verre/ZnO (30 nm)/C1 (8 nm)/ZnO/Si₃N₄ et une surcouche de différentes épaisseurs : (a) 20 nm, (b) 50 nm, (c) 100 nm et (d) 200 nm.

La figure 4.23 présente l'initiation dans le cas du carbone C2, avec différentes épaisseurs de surcouche. Les initiations sont cette fois-ci similaires aux initiations sur empilements avec couche d'argent. Cependant quelques différences notables existent. La première différence est la taille de la zone d'initiation qui est plus grande avec le carbone C2. La figure 4.24 présente la longueur moyenne de la zone d'amorçage pour l'argent et le carbone, pour 50 nm et 200 nm de surcouche. Sur ce graphique, la longueur l_0 est plus grande pour le carbone C2, à la fois pour 50 nm et 200 nm de surcouche. La seconde différence notable est la présence de fissures de Hertz pour 200 nm de surcouche.

Nous avons vu qu'avec le carbone C1, la délamination se produit sur une plus grande zone. Cette longueur est liée à l'étape de délamination entre la couche de carbone et la surcouche. En effet, lors de la première étape, la fissure transverse se propage dans l'empilement perpendiculairement à la direction de rayage. La longueur de cette « chaneling crack » n'est pas liée à l'adhésion. Lors de la deuxième étape, la fissure bifurque et se propage sous la sous-couche. Pendant cette étape, la configuration passe d'une configuration Jensen [Jensen

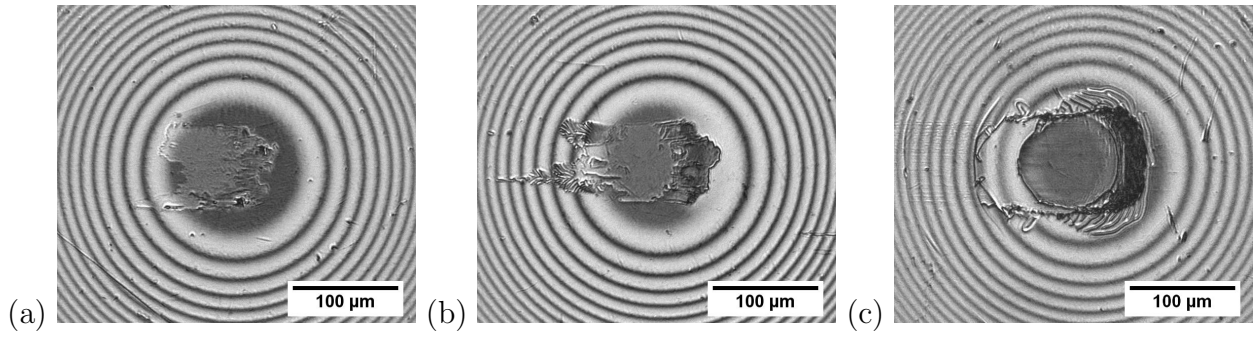


Figure 4.23 – Images au microscope in-situ d'initiations de rayures sur des échantillons verre/ZnO (30 nm)/C2 (5 nm)/ZnO/Si₃N₄ et une surcouche de différentes épaisseurs : (a) 20 nm, (b) 50 nm et (c) 200 nm.

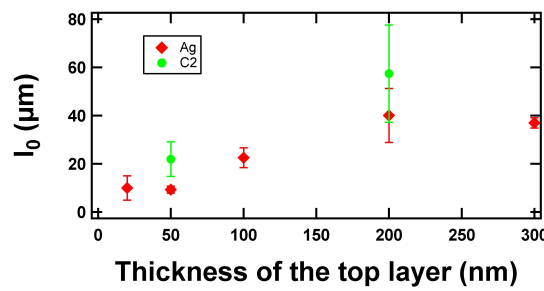


Figure 4.24 – Longueur moyenne de la zone d'amorçage (l_0) en fonction de l'épaisseur de la surcouche pour des couches avec argent (♦) et avec carbone 2 (●).

et al., 1990] où la délamination s'effectue à partir d'une fissure transverse à une configuration Thouless [Thouless, 1998] où la délamination se fait avec une fissure transverse et deux fissures parallèles à la rayure. Dans la configuration Thouless, la longueur l_0 n'est plus uniquement liée à la longueur de la fissure transverse, mais aussi à la compétition entre délamination et glissement/plissage (entrée dans la troisième étape). Cette compétition dépend a priori de l'adhésion d'où les tailles de délamination plus grande pour le carbone C1. En outre, lors de la délamination en configuration Thouless, les bords ne sont pas nécessairement parallèles ce qui autorise W_0 à évoluer et ainsi dépendre de l'adhésion. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.22 (b), (c) et (d) ainsi que la figure 4.23 (c). La taille de la zone qui délamine est limitée par la taille initiale du contact. En effet, dès que la fissure interfaciale atteint le bord de la zone de contact alors un phénomène de glissement et de plissage apparaît.

Concernant le carbone C2, la différence en terme de l_0 peut-être imputable à la différence entre l'adhésion de l'empilement avec carbone C2 (0,8 J/m²) et l'adhésion avec argent (1 J/m²), ce qui nous remet dans le cas du paragraphe précédent. En revanche, la présence des fissures de Hertz ne peut pas être expliquée uniquement avec l'adhésion et l'épaisseur de surcouche. Cela illustre bien que ce ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte lors de l'initiation, mais que la nature de la couche introduisant l'interface faible joue un rôle. En outre, ces fissures de Hertz sont apparues dans le cas du carbone C2 et 200 nm de surcouche. Ainsi, avec le carbone, la compétition entre pénétration et bifurcation se déplace dans le sens de la pénétration. Comme ce phénomène ne se produit qu'à 200 nm de surcouche, nous retrouvons cependant le fait qu'il est plus favorable de faire des fissures de Hertz pour des surcouches épaisses. Ainsi, la compétition entre bifurcation et pénétration n'est pas un phénomène uniquement lié à l'adhésion et à l'épaisseur de la surcouche, mais aussi à la nature

même des couches, leurs défauts, les hétérogénéités de contraintes résiduelles, les conditions de croissance des couches, etc. Les calculs effectués dans ce chapitre sont dans le cas d'une couche de Si_3N_4 sur du verre avec une interface faible entre la sous-couche de Si_3N_4 et la surcouche de Si_3N_4 , négligeant ainsi le rôle des propriétés de la couche d'argent ou de carbone. La couche d'argent a seulement été considérée comme une interface faible d'épaisseur nulle. Or, les expériences avec le carbone montrent que les propriétés de la couche entrent en jeu. Ainsi, pour faire des calculs plus précis, il faudrait prendre en compte les propriétés de la couche d'argent.

4.3 Influence de l'initiation sur la suite de la rayure

Nous avons vu que l'initiation, malgré un mécanisme unique présente une grande disparité, en taille caractéristique et en nombre d'initiations. Cependant, nous pouvons nous demander quelle est l'influence d'une initiation différente sur la suite de la rayure? Pour répondre à cette question, deux rayures ont été initiées de deux manières différentes. Le premier mode d'initiation est le même que celui vu précédemment, à savoir une mise en contact directement sur un empilement avec une couche d'argent (cf. figure 4.25 (a)). Le second mode d'initiation est obtenu en faisant une rayure sur un échantillon texturé spatialement par photolithographie. Grâce à la photolithographie (cf. partie 2.4), il est possible de faire des échantillons avec une zone avec un empilement verre/ $\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (i. e. sans interface faible) et une autre zone avec l'empilement verre/ $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (i. e. avec interface faible) (cf. figure 4.25 (b)).

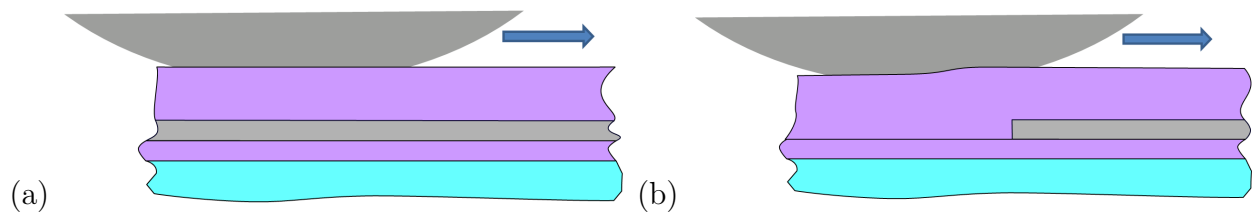


Figure 4.25 – Schéma d'une initiation de rayure sur (a) une zone de faible adhésion et (b) à la transition entre une zone de forte adhésion et une zone de faible adhésion.

La figure 4.26 présente les initiations de rayures obtenues dans ces deux cas, pour 20 nm et 200 nm de surcouche. Dans la partie de l'échantillon sans argent, l'endommagement est caractérisé par des fissures de Hertz [Geng *et al.*, 2012] (cf. partie 1.4.4). Lorsque la bille arrive à la transition entre les deux zones texturées et entre dans la zone de faible adhésion, l'initiation de la rayure se produit immédiatement à cette transition, avec une morphologie différente. En effet, on constate (cf. figure 4.26 (b)) que dès que la rayure passe la ligne de transition (fort/faible), elle s'initie et se propage quasi instantanément avec une largeur élevée. L'effet est un peu moins visible à 200 nm de surcouche (cf. figure 4.26 (d)) car dans les deux cas, la largeur de la rayure est proche de la taille du contact. Cette initiation le long de la ligne de transition est a priori due à la présence de défauts le long de cette ligne (cf. figure 4.27).

Afin de comparer l'influence de ces deux types d'initiations, deux paramètres sont mesurés : la largeur de la rayure W et l'évolution de la distance bille-surface d_{bs} . Ces deux paramètres sont tracés en fonction de la longueur de la rayure pour les deux types d'initiation (cf. figure 4.28).

Dans le cas à 20 nm de surcouche (cf. figures 4.26 (a) et (b) et 4.28 (a) et (b)). La largeur de la rayure est dès l'initiation très élevée dans le cas de la transition zone forte/zone faible et

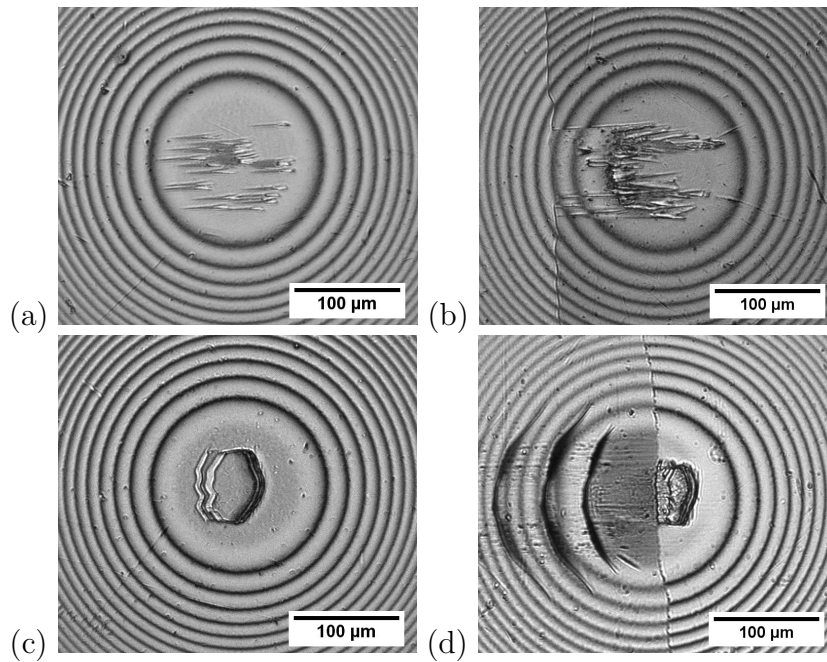


Figure 4.26 – Images au microscope in-situ de deux types d'initiations différentes : directement sur zone faible (a) et (c), ou passage zone forte à zone faible (b) et (d), pour deux épaisseurs de surcouches différentes : 20 nm (a) et (b), ou 200 nm (c) et (d).

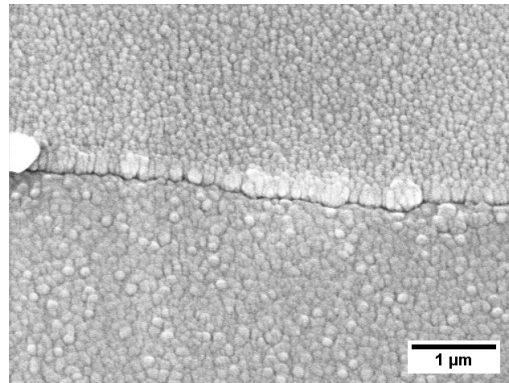


Figure 4.27 – Image MEB d'une transition entre une zone de forte adhésion et une zone de faible adhésion pour un échantillon avec 50 nm de surcouche.

entre quasiment directement dans une phase de décroissance. Pour l'autre mode d'initiation, la rayure est plus mince au début et s'élargit progressivement. L'évolution de la distance entre la bille et la surface est également différente pour les deux types d'initiations. En effet, celle-ci est très lente pour le premier mode d'initiation et est très rapide pour le deuxième. En revanche, ces différences disparaissent après 2 mm de rayage. La largeur de la rayure est alors la même et la distance bille-surface évolue de la même manière (mais en gardant un retard).

Dans le cas où l'épaisseur de la surcouche est de 200 nm (cf. figures 4.26 (a) et (b) et 4.28 (a) et (b)), l'évolution de la largeur de la rayure ainsi que l'évolution de la distance bille-surface sont similaires. Les largeurs des rayures sont certes légèrement différentes au début, mais les courbes se rejoignent rapidement au bout de moins de 100 μm de rayage et il n'y a pas de différence sur l'évolution de la distance entre la bille et la surface dans les premiers millimètres de rayage.

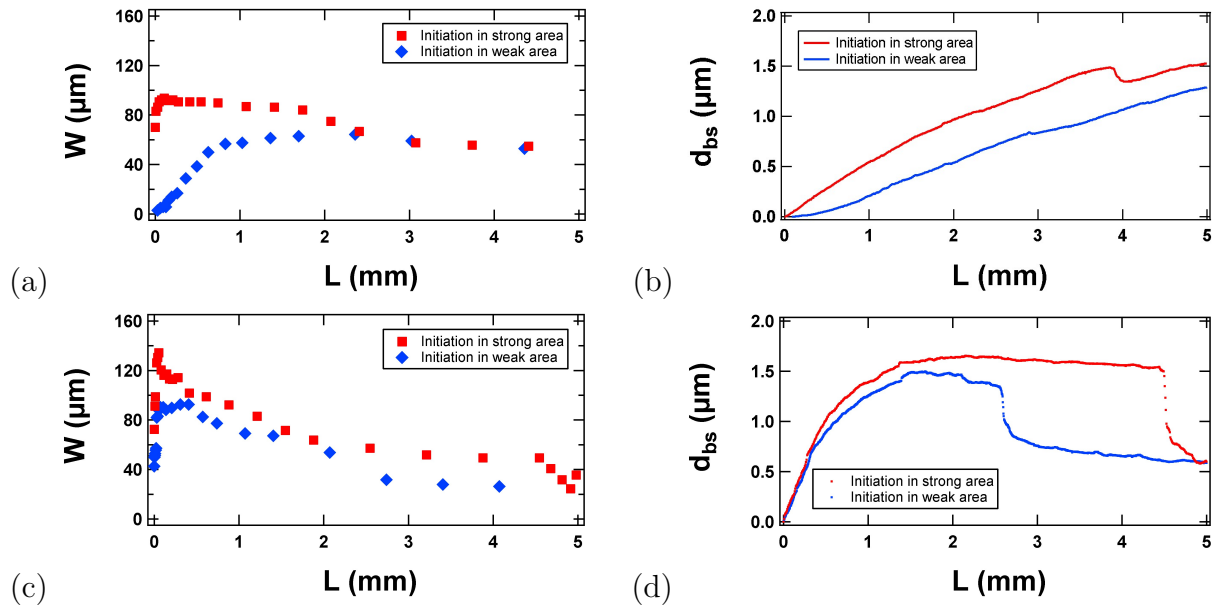


Figure 4.28 – Influence du mode d'initiation sur la largeur de la rayure et la distance entre la bille et la surface : (a) largeur de la rayure (W) en fonction de sa longueur (L) pour 20 nm de surcouche, (b) distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour 20 nm de surcouche, (c) largeur de la rayure (W) en fonction de sa longueur (L) pour 200 nm de surcouche et (d) distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour 200 nm de top layer.

Une autre grandeur caractéristique est mesurée, la distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure et celle-ci est tracée en fonction de la longueur de la rayure (cf. figure 4.29). Pour 20 nm de surcouche, l'évolution de l dépend de l'initiation, mais cette différence tend à disparaître quand la rayure progresse. Pour 200 nm de surcouche les deux rayures évoluent de manière identique malgré les différences sur l'initiation.

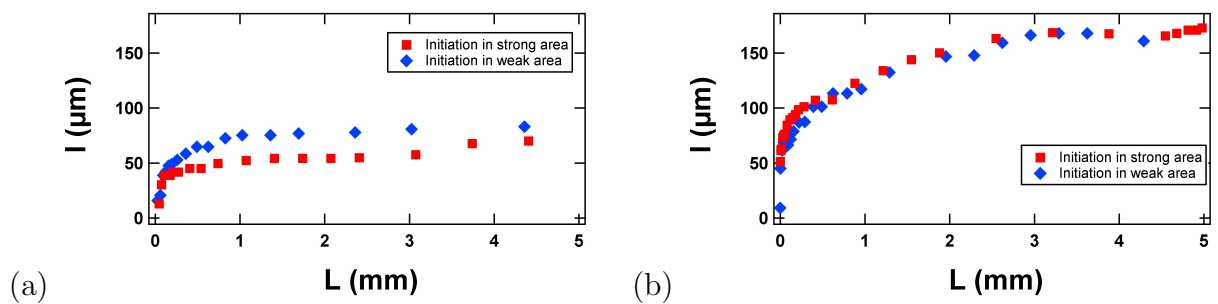


Figure 4.29 – Distance entre le centre de la position initiale du contact et la position du front de rayure (l) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour (a) 20 nm de surcouche et (b) 200 nm de surcouche.

Ces expériences permettent de conclure que l'influence de l'initiation sur le régime stationnaire de la rayure est assez faible. En effet, malgré deux initiations relativement différentes, la rayure converge vers le même état dit « stationnaire ». Cet état est donc indépendant de l'initiation. En revanche, si le régime stationnaire est indépendant de l'initiation, ce n'est pas le cas du régime transitoire qui lui est fortement influencé par la morphologie et surtout

la taille caractéristique de l'initiation. Le régime de développement et le régime stationnaire seront étudiés dans le chapitre suivant.

4.4 Conclusion

On a montré dans ce chapitre que l'initiation d'une rayure est un phénomène en trois étapes : fissuration de la surcouche, bifurcation au-dessus de la couche d'argent puis plissage de la surcouche.

L'étape de fissuration de la surcouche dépend principalement de son épaisseur (plus la surcouche est épaisse, plus il est difficile d'initier la fissure). Le nombre de points d'initiation dépend de l'épaisseur de surcouche. En effet, pour des surcouches minces, le nombre de points d'initiation est plus élevé, principalement à cause de leur petite taille comparée à la zone de contact et de la présence des défauts.

L'étape de bifurcation à l'interface Ag/ZnO, au-dessus de la couche d'argent est en fait une compétition entre bifurcation à l'interface Ag/ZnO et propagation de la fissure transverse, dans les couches inférieures et le substrat. Les expériences montrent que cette compétition dépend de l'adhésion et de l'épaisseur de la surcouche. Cependant, la dépendance avec l'épaisseur de la surcouche reste encore difficile à cerner. De plus, les conditions de bifurcation dépendent du matériau introduisant l'interface faible puisque qu'elle est plus difficile avec une couche de carbone de la même adhésion.

L'étape de formation du premier pli qui met fin à la phase d'initiation, se fait après une délamination sur une longueur l_0 et sur une largeur W_0 . Cette longueur et cette largeur dépendent fortement de l'épaisseur de surcouche puisque plus la surcouche est épaisse, plus l_0 et W_0 sont grand. Cependant W_0 tend à se stabiliser pour les plus grandes épaisseurs de surcouches (> 100 nm) car ces deux grandeurs deviennent alors d'une taille similaire à la zone de contact. La zone de délamination dépend également de l'adhésion puisqu'elle est légèrement plus faible pour les fortes adhésions et beaucoup plus élevée dans le cas du carbone C1 qui a une adhésion plus faible. Pendant la formation du premier pli, la rayure passe sous l'interface d'argent. La rayure sort alors du stade de l'initiation pour entrer dans le stade du développement qui sera vu au chapitre suivant.

Chapitre 5

Étude des régimes transitoires et stationnaires d'une rayure

Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'après la phase d'initiation, une rayure subit une phase de développement en plusieurs étapes. À partir de la première délamination dans la couche, la rayure passe devant le contact et un tas de débris se forme par accumulation. Cette accumulation de débris modifie profondément le contact. Une fois le tas de débris formé, la rayure entre dans une phase stationnaire où celle-ci n'évolue plus. La nature de la rayure dépend alors principalement de l'interaction entre le tas de débris et l'empilement de couches minces. Cette interaction dépend de nombreux paramètres, mais cette phase étant reproductible, elle obéit à des lois générales.

5.1 De l'initiation au régime transitoire

À partir de l'initiation, une rayure subit de nombreuses transformations avant que s'établisse un régime stationnaire. Ces transformations se passent en deux étapes. La première étape est la sortie du front de rayure de la zone de contact. La deuxième étape est la formation d'un tas de débris qui a pour conséquence le décollement entre la bille et la surface.

5.1.1 La sortie de la zone de contact

Nous avons défini dans le chapitre précédent la fin de l'initiation au moment de la formation du premier pli en avant de la zone endommagée. À partir de ce premier pli, la rayure continue à se développer et à subir de nombreuses transformations. Comme pour la phase d'initiation, l'étape de développement est susceptible de dépendre de nombreux paramètres et peut générer des morphologies de rayure assez variées. L'étude de la morphologie de l'initiation en fonction de l'épaisseur de la surcouche a permis de différencier trois cas : 20 nm de surcouche, 50 nm de surcouche et 200 nm de surcouche. Dans cette partie, ces trois cas seront repris également, car la morphologie de l'initiation a une influence importante sur la phase de développement.

Le premier cas que nous étudions est celui où la surcouche est de faible épaisseur (20 nm). Sur la figure 5.1 qui présente l'initiation dans ce cas-là, on constate que la largeur de chaque rayure élémentaire est en forme de triangle, elle croît de façon constante jusqu'à ce qu'elles fusionnent. Après quelques dizaines de micromètres (cf. figure 5.2), nous pouvons observer une fusion des différentes rayures élémentaires. Cependant, même pendant ces fusions, il peut y avoir encore de nouvelles initiations. Petit à petit, un front de rayure assez homogène se forme et la rayure devient large. Nous observons également que le front d'endommagement

(situé à l'avant des débris) sort progressivement de la zone de contact, symbolisée par le cercle noir de plus petit diamètre.

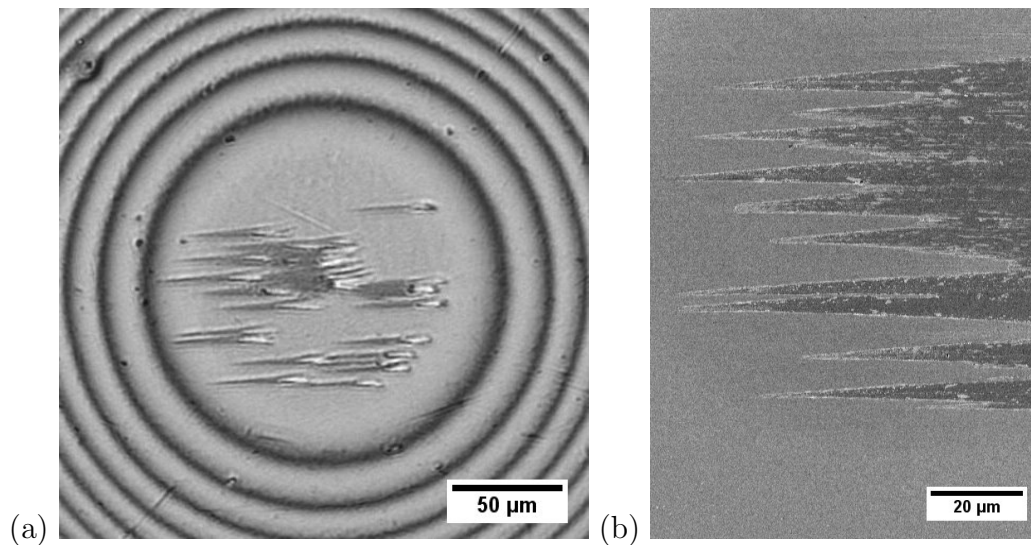


Figure 5.1 – Images d'une initiation de rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm) (a) au microscope in-situ et (b) au MEB.

Pendant toute cette phase, presque aucun débris n'est éjecté dans ou en périphérie de la rayure. Les débris n'étant pas évacués, ils s'accumulent sous la bille, et restent fixés à celle-ci. Alors, les nouveaux débris se placent devant, repoussant ainsi la zone d'endommagement et ainsi, la bille se soulève. En effet, le soulèvement de la bille est visible ici grâce au déplacement des franges d'interférence (cf. figure 5.2). Les anneaux se rapprochent du centre ce qui signifie que la bille s'éloigne de la surface. Ces deux effets : accumulation des débris qui déplace le front d'endommagement et soulèvement de la bille ont pour conséquence que la rayure ne se produit plus dans la zone confinée entre la bille et l'empilement, mais en avant de celle-ci, dans une zone où l'espace disponible est plus important. Si nous observons l'image de la figure 5.2 (d), nous remarquons que la zone du front de rayure est presque au niveau de la deuxième frange d'interférence. À ce niveau, la distance entre la bille et la surface est de l'ordre de 315 nm (la diode a une longueur d'onde de 630 nm). La surcouche faisant 20 nm, la taille de confinement (la distance entre la surface de la bille et la surface de l'échantillon) est alors relativement élevée par rapport à l'épaisseur de la couche.

La deuxième morphologie d'initiation observée au chapitre précédent correspond aux échantillons avec 50 nm de surcouche. En effet, dans ce cas, la rayure commençait par initiations successives. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 5.3, il y a une phase de développement en forme de triangle, à partir de l'endommagement initial. On observe un élargissement progressif de la rayure et des bords de rayure non-parallèles. En regardant de plus près la séquence d'image de la figure 5.4, les éléments évoqués précédemment sont encore présents ici, à savoir très peu de débris perdus, la majorité restant charriés par la bille, ce qui implique une progression du front et une perte du confinement. Une analyse plus quantitative du déplacement du front de rayure vers l'avant et du soulèvement de la bille sera faite dans la partie suivante.

Afin de mieux comprendre ce qu'il se passe dans la zone de confinement, des images MEB de rayures ont été réalisées. Il est assez délicat de faire des images correctes de cette zone, car dans une majorité de cas les débris restent collés à la bille. Nous avons cependant pu le faire dans deux cas.

Le premier cas est une rayure qui n'a pas continué sa course et qui s'est arrêtée assez

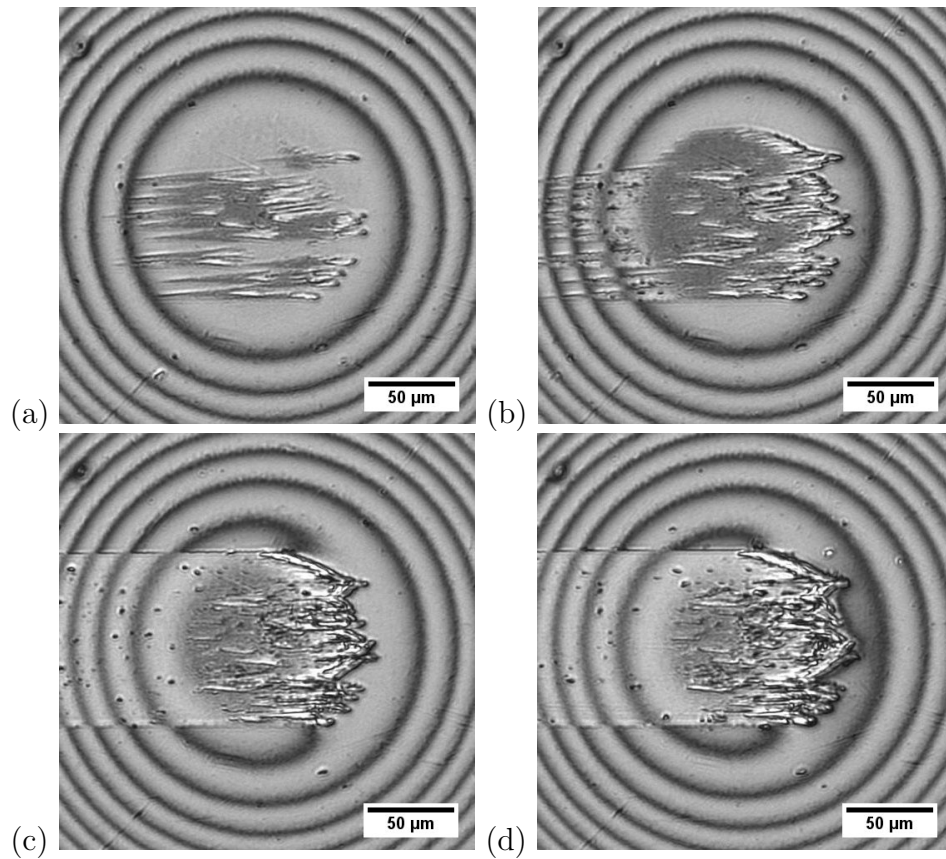


Figure 5.2 – Séquence d'images au microscope in-situ d'une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm). La distance de rayage (L) est de : (a) 100 μm, (b) 150 μm, (c) 270 μm et (d) 400 μm.

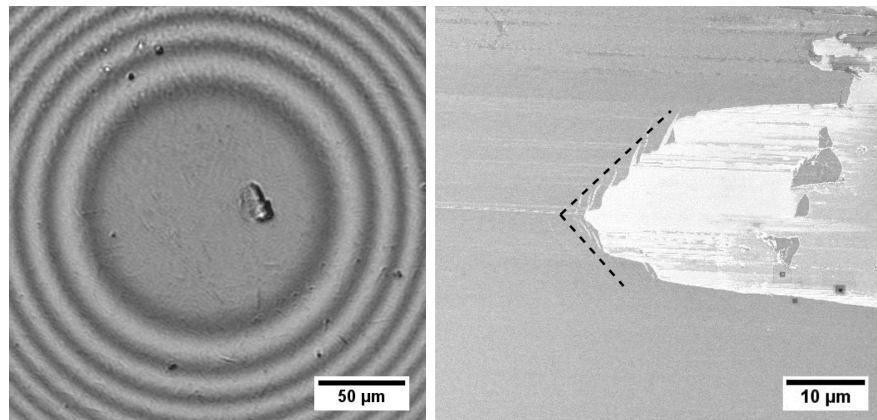


Figure 5.3 – Images d'une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm) avec (a) au microscope in-situ et (b) au MEB.

rapidement (cf. figure 5.6 (a) et (b)). Sur ces images, le premier élément qui a délaminé est visible (la forme ronde avant les plis sur l'image (b)). Puis, le développement en triangle est très net et on observe bien la présence de nombreux plis. L'endommagement est causé par la formation de ces plis et comme le milieu est très confiné, ces plis s'accumulent les uns sur les autres et produisent un effet accordéon (cf. figure 5.5). Comme les débris sont fixes par rapport à la bille, le front se déplace alors vers l'avant, d'un nouvel incrément à chaque pli, jusqu'à sortir de la zone initiale de contact.

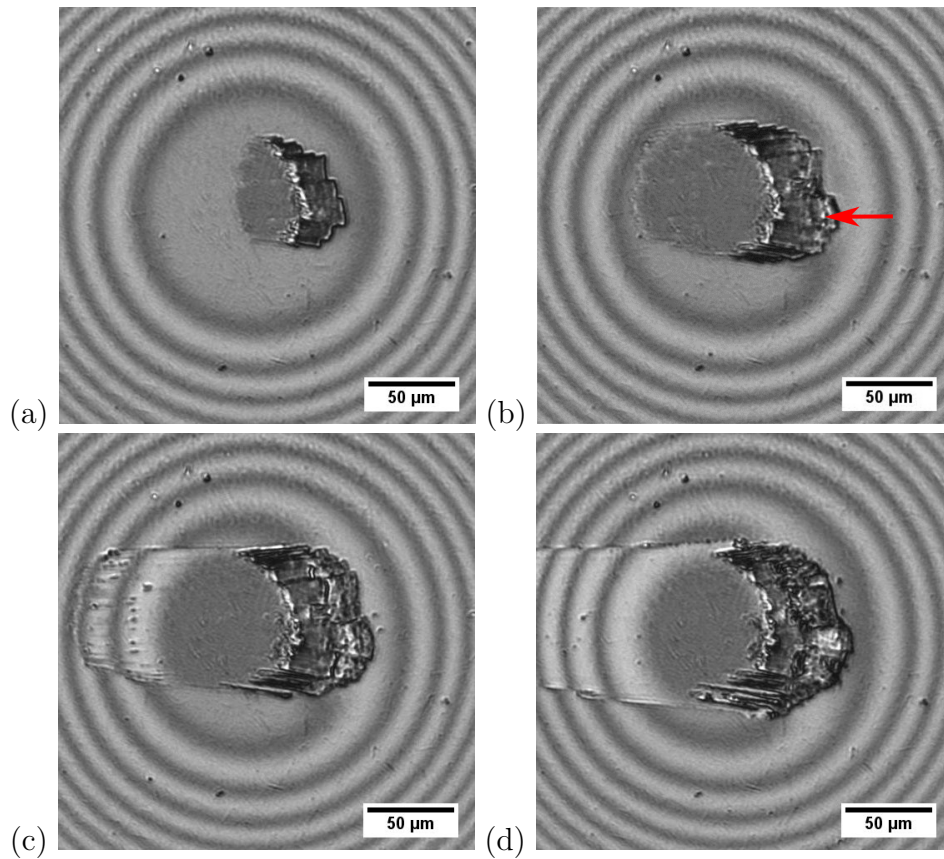


Figure 5.4 – Séquence d'images au microscope in-situ d'une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). La distance de rayage (L) est de : (a) 10 μm , (b) 90 μm , (c) 190 μm et (d) 250 μm . La flèche rouge sur l'image (b) indique la zone de provenance des débris sur la figure 5.6 (c) et (d).

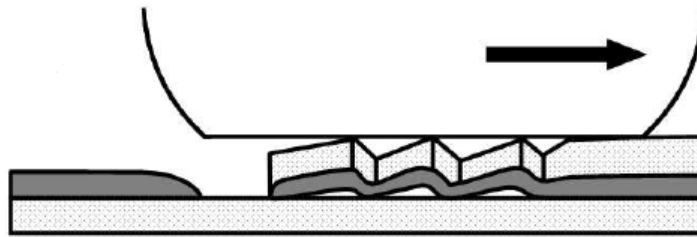


Figure 5.5 – Représentation schématique d'un plissage de couche sous l'action d'une bille. L'effet accordéon résulte de l'accumulation des plis, d'après X. Geng [Geng, 2008].

Le deuxième cas est celui d'un tas de débris qui s'est séparé en deux et dont l'arrière est resté sur l'échantillon (cf. figure 5.6 (c) et (d)). Les débris sur l'image (c) proviennent de la zone marquée par la flèche rouge sur la figure 5.4 (d). Il s'agit en fait du bord de la zone de confinement. Il y a toujours de nombreux plis sur une zone assez large (20 μm), signe de l'effet accordéon dans la zone confinée. Cependant cette zone est limitée dans l'espace car sur la partie droite du tas de la figure 5.6 (d), il n'y a pas de pli. L'effet accordéon n'est donc pas permanent.

Enfin, la troisième morphologie d'initiation observée au chapitre précédent correspond aux échantillons avec 200 nm de surcouche. Cette fois-ci, l'initiation se fait à un seul endroit,

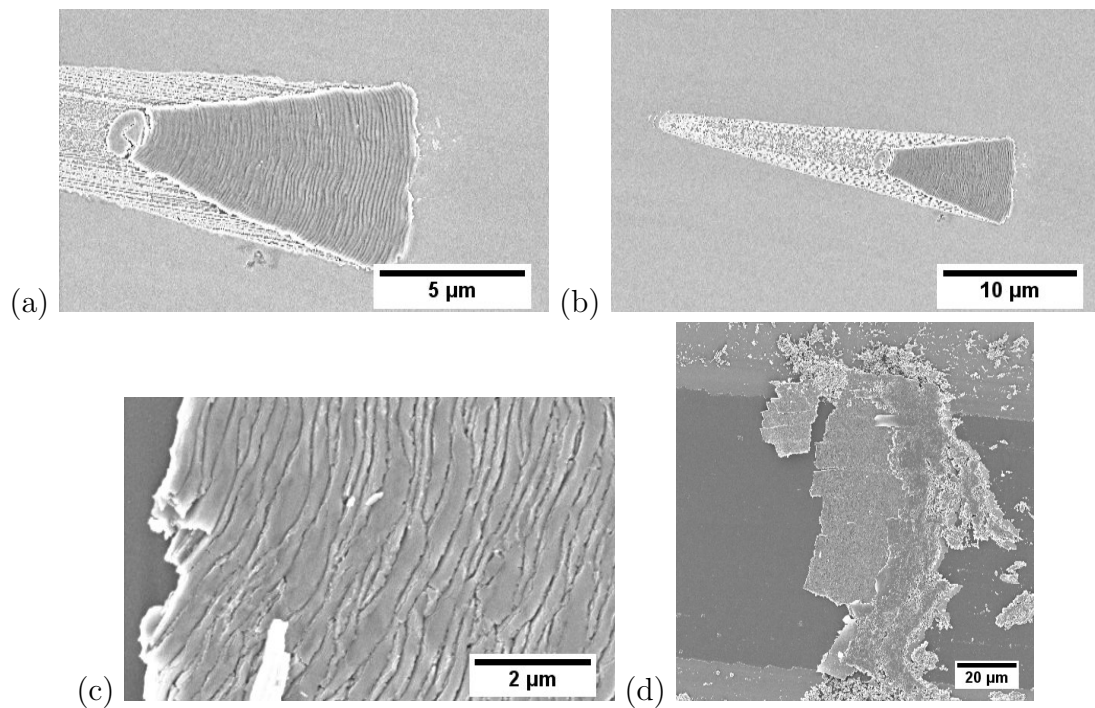


Figure 5.6 – Images MEB de deux rayures réalisées sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). L'image (a) est un plus fort grossissement de la rayure sur l'image (b) et l'image (c) est un plus fort grossissement des débris sur l'image (d).

mais est beaucoup plus étendue. Sur la figure 5.7 nous pouvons voir que la taille de la rayure n'augmente pas en triangle. En effet, dans ce cas, la zone d'initiation est très large. Le développement en triangle n'a alors pas lieu, car la rayure fait déjà approximativement sa taille maximale. Ici encore, tous les débris restent dans la zone de contact et comme ils sont fixes par rapport à la bille, le front de rayure qui est juste devant les débris se déplace et sort de la zone de contact. Cependant, un phénomène nouveau apparaît ici, c'est la présence de plis en avant des débris. Ces plis se propagent et sont en fait la source de l'endommagement dans la couche. Ils disparaissent lorsque que le confinement diminue, comme en figure 5.7 (d). La formation et la disparition de ces plis sera traité dans la partie suivante.

Dans cette partie, nous avons donc vu qu'il y a, dans le cas où la taille de la zone d'initiation est faible devant la taille initiale du contact, un développement de la rayure en forme de triangle. Ce développement en triangle continue jusqu'à ce que la largeur de la rayure ait une taille proche du diamètre initial de contact.

La rayure commence dans une zone où la distance de confinement est très faible car il y a peu d'espace libre entre la bille et la couche, devant le front de délamination. Ce confinement entraîne un phénomène de plissage qui a pu être observé grâce à des images MEB. La formation successive de plis produit ainsi un effet accordéon. Pendant cette phase, tous les débris générés restent au niveau de contact, sous forme de plis ce qui a pour effet que le front de rayure se déplace vers l'avant de la rayure. Ce déplacement vers l'avant est assez rapide, si bien qu'au bout de quelques centaines de micromètres de rayage, le front de rayure sort de la zone initiale de contact. Lorsque le front de rayure sort de cette zone alors le confinement au niveau du front de rayure est modifié car il y a plus d'espace libre devant le front de rayure.

Ainsi, à cause de l'accumulation des débris, le front de rayure progresse vers l'avant par un effet accordéon sur une zone de plus de 20 μm de long. Cette progression aboutit à une sortie de zone de confinement. Nous verrons dans la suite que cette perte de confinement a

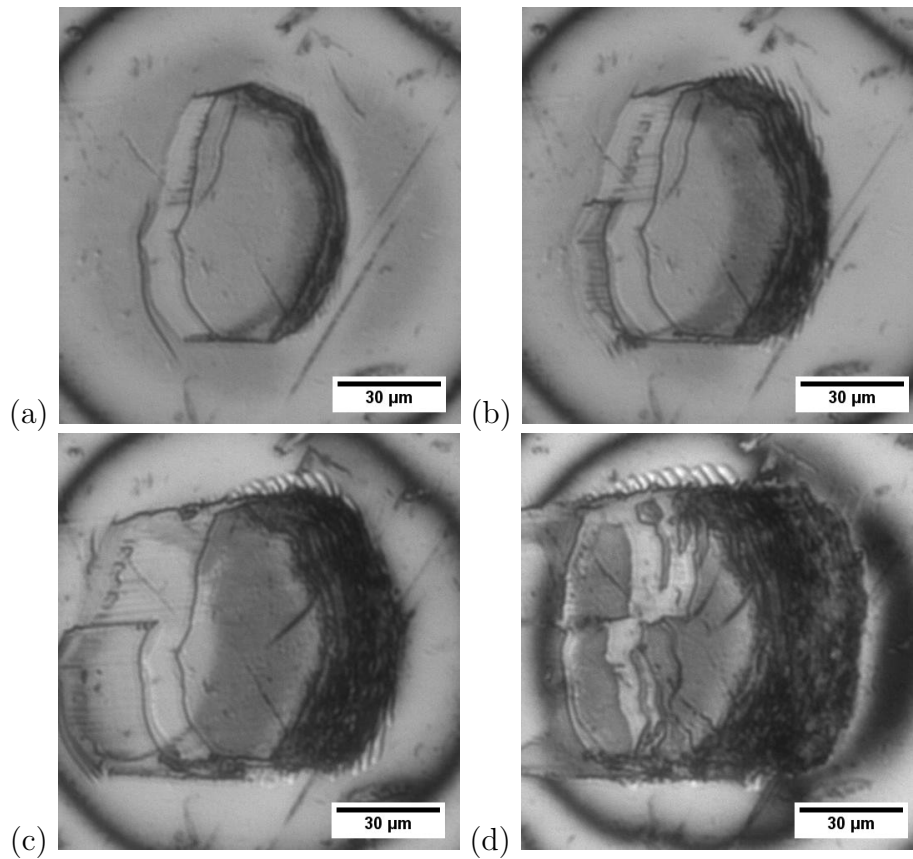


Figure 5.7 – Séquence d’images au microscope in-situ d’une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (170 nm). La distance de rayage L est de : (a) 6 µm, (b) 14 µm, (c) 31 µm et (d) 61 µm.

une influence considérable sur la rayure, et notamment la disparition de l’effet accordéon. La nature et les conditions d’existence de ces plis sont l’objet d’une autre partie.

5.1.2 La seconde initiation

Lorsque le front de délamination sort de la zone initiale de contact il peut se produire un phénomène bien particulier : une seconde initiation. La figure 5.8 présente une séquence d’images prise après 160 nm de rayure. Sur les deux premières images, la rayure s’arrête. En effet, la zone noire sur la deuxième image est une couche intacte. En fait, les débris passent sur la couche et ne l’endommagent plus. Sur la troisième image, il n’y a toujours pas de rayure, la bille glisse sans faire de dommages. En revanche sur les deux dernières images, un nouveau front est créé : il y a réinitiation. La rayure n’est donc pas le résultat d’un processus dépendant de l’initiation, mais elle est un véritable équilibre résultant d’un contact complexe entre une bille, des débris et une couche. C’est la raison pour laquelle l’initiation a si peu d’influence sur le reste de la rayure. Cette interaction complexe entre les débris et la couche est traité dans la suite du manuscrit.

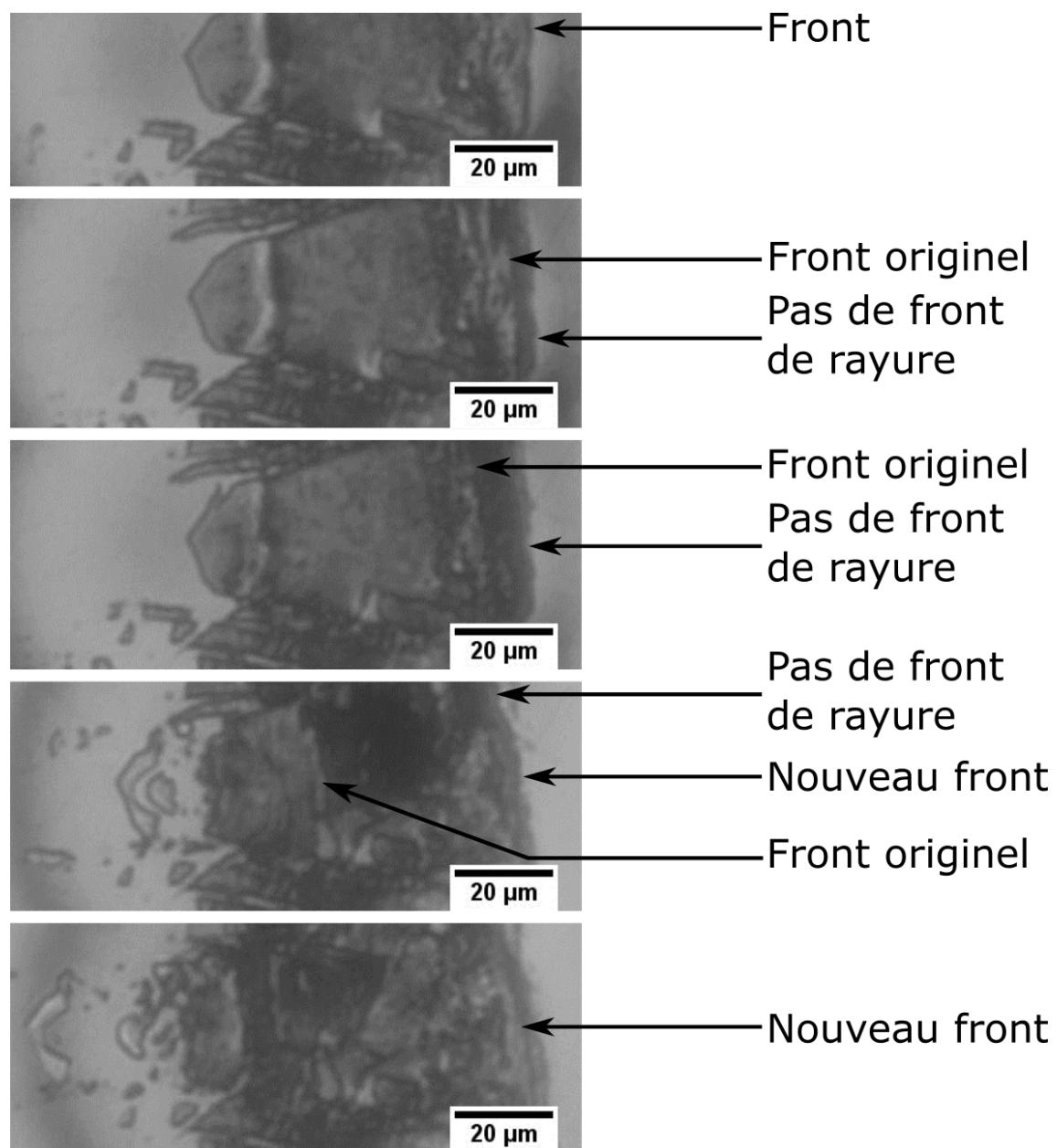


Figure 5.8 – Séquence d’images prise au bout de 160 μm de rayage. La surcouche fait 100 nm d’épaisseur et les flèches montrent les positions des différents fronts de rayure.

5.1.3 Décollement bille-surface

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu’avec l’accumulation de débris, la rayure sort de la zone de confinement. Néanmoins, au fur et à mesure de son avancée, elle continue à créer de nombreux débris qui s’accumulent dans un tas.

La présence de débris accumulés entre la bille et l’empilement est visible sur la figure 5.9. Ils se situent au niveau du front de rayure et proviennent des couches endommagées. Cette accumulation de débris modifie profondément la rayure puisqu’elle modifie le confinement : il y a moins d’espace libre devant le tas de débris entre la bille et la surface. Afin de mieux visualiser l’évolution d’une rayure, deux diagrammes spatio-temporels sont réalisés à partir d’un film de rayage in-situ (cf. figures 5.10 et 5.11). Ces diagrammes sont effectués à partir de l’évolution d’une ligne verticale, à l’arrière d’une rayure et d’une ligne dans la direction parallèle à la rayure (cf. figure 5.9).

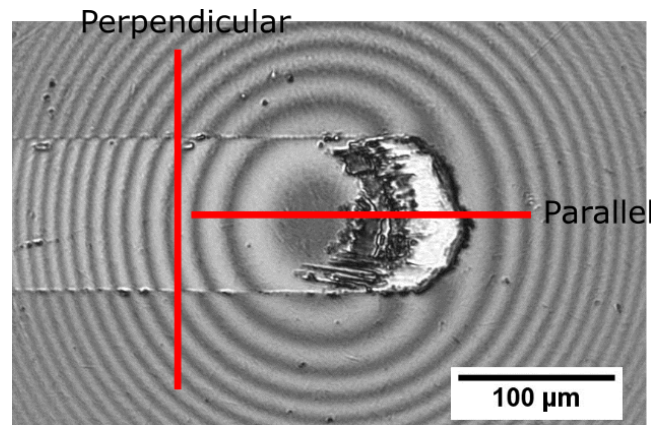


Figure 5.9 – Image d'une rayure réalisée sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). Les deux lignes rouges correspondent aux positions d'où sont extraites, à partir de la séquence vidéo les deux diagrammes spatio-temporels.

Sur le premier diagramme spatio-temporel (cf. figure 5.10), nous pouvons remarquer que la largeur de la rayure diminue au fur et à mesure qu'elle progresse et semble se stabiliser au bout d'environ 5 mm. L'observation de ce diagramme permet d'observer trois phases :

1. la phase de développement en triangle, pendant laquelle la largeur de la rayure augmente et tous les débris vont dans le tas, cette phase faisant une centaine de micromètres dans le cas étudié ;
2. une phase de réduction de la largeur de la rayure pendant laquelle quelques débris sont évacués à l'extérieur, cette phase faisant quelques millimètres dans le cas étudié. La diminution de la largeur de la rayure est le signe d'un changement dans le cours de la rayure ;
3. une phase stable en largeur, où de nombreux débris sont évacués.

Des débris sont visibles (en noir) de part et d'autre de la rayure et sont beaucoup plus nombreux sur la zone où la largeur de la rayure est stable. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'au début de la rayure tous les débris restent au niveau du contact. Au bout de quelques centaines de micromètres de rayage, ce n'est plus vrai, on observe que de nombreux débris sont évacués, i. e. ne participent pas au tas de débris.

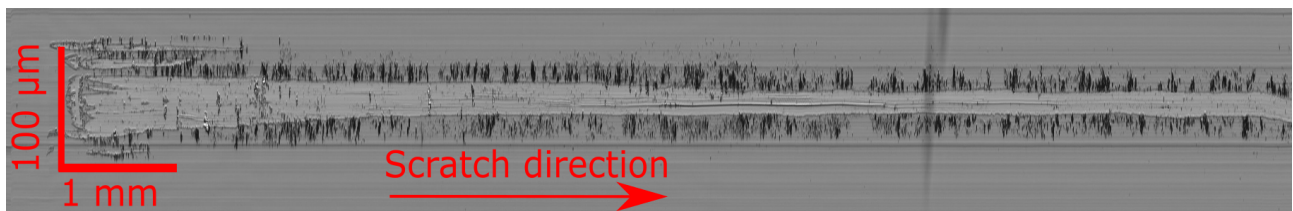


Figure 5.10 – Diagramme spatio-temporel, perpendiculaire à la direction de la rayure (cf. figure 5.9), d'une rayure réalisée sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). L'échelle est mise en millimètres et non en minutes, sachant que la vitesse de la rayure est de 3 mm/min.

Sur le deuxième diagramme spatio-temporel (cf. figure 5.11), il est possible d'observer l'évolution des débris situés au niveau du contact et on observe que la zone d'endommagement progresse vers l'avant de la rayure pour s'éloigner de plusieurs dizaines de micromètres de la

zone initiale de contact. Cependant, cette progression semble s'arrêter au bout de plusieurs millimètres et le front de rayure se stabilise à plusieurs dizaines de micromètres de la zone de confinement. Sur ce diagramme, on observe également un phénomène de déplacement des franges d'interférence, dont certaines disparaissent. Le déplacement des franges d'interférence est le signe que la bille s'éloigne de la surface pendant cette phase.

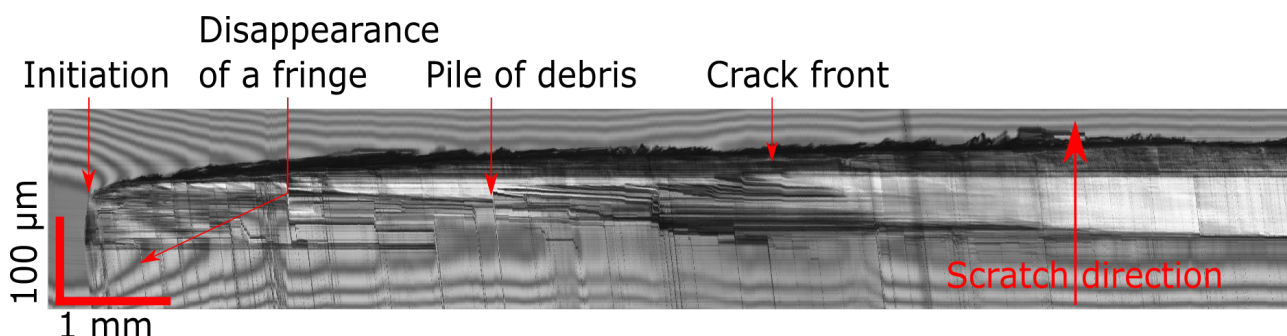


Figure 5.11 – Diagramme spatio-temporel, parallèle à la direction de la rayure (cf. figure 5.9), d'une rayure réalisée sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm). L'échelle est mise en millimètres et non en minutes, sachant que la vitesse de la rayure est de 3 mm/min.

Afin d'évaluer l'impact de l'accumulation de débris sur l'évolution de la rayure, on s'intéresse à l'évolution de la distance entre la bille et la surface, notée d_{bs} qui est calculée en mesurant le déplacement des franges d'interférence (cf. partie 3.2.4). Sur la figure 5.12, d_{bs} est tracé en fonction de la longueur de rayure pour la même rayure que celle utilisée pour les deux diagrammes spatio-temporels des figures 5.10 et 5.11.

Nous pouvons remarquer que la distance entre la bille et la surface augmente pendant les premiers millimètres de rayage et se stabilise seulement au bout de 5 mm. En outre, cette distance dépasse la valeur de 0,5 μm qui correspond à l'enfoncement initial de la bille dans la surface (cf. partie 3.2.1). Cela correspond approximativement au moment où la première frange disparaît (visible sur le diagramme spatio-temporel en figure 5.11). À partir de ce moment la bille n'est plus directement responsable de l'endommagement de la couche, car il n'existe plus de contact entre la bille et la couche. La bille transmet seulement une charge. La présence du tas de débris modifie le contact. En effet, il n'est plus question de contact purement hertzien, mais d'un contact bille/tas de débris/couche. Nous pouvons également voir que la distance entre la bille et la surface se stabilise à environ 1,8 μm au bout d'une dizaine de millimètres de rayage.

Afin de vérifier qu'il y a bien décollement entre la bille et la surface, nous effectuons une image MEB d'un tas de débris resté sur l'échantillon après avoir retiré la bille (cf. figure 5.13 (a)). Il s'agit du même tas que sur la figure 5.13 (b) qui est réalisée au microscope in-situ. Sur l'image MEB, à gauche, la partie rayée (en gris sombre) est visible alors que le reste de la couche n'est pas endommagé. Les débris visibles sur l'image sont des débris accumulés pendant la rayure et ceux-ci sont au contact avec la bille via la partie supérieure. Sur cette image, il est clairement visible que ce sont ces débris qui rayent, car l'interface entre la zone endommagée et non endommagée est située sous le tas, entre la partie blanche et la partie noire visible sur l'image (b). La bille, située au-dessus de ce tas n'est pas en contact avec la surface.

En fait, comme nous le verrons plus en détail par la suite, il existe trois grandeurs caractéristiques principales permettant de caractériser une rayure : sa largeur (cf. figure 5.10), la position de son front (cf. figure 5.11) et l'évolution de la distance bille-surface (cf. figure 5.12). Dans l'exemple que nous avons étudié, ces grandeurs caractéristiques évoluent

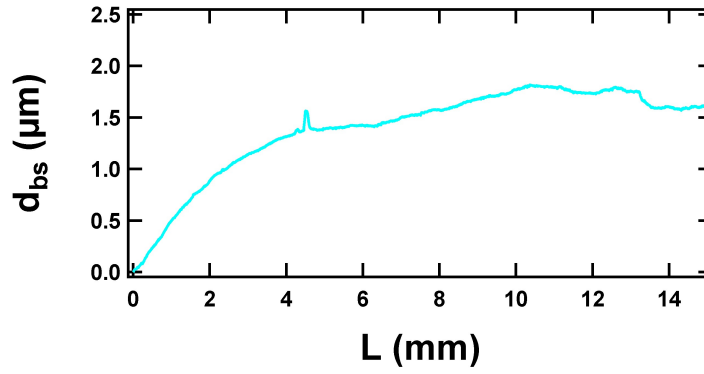


Figure 5.12 – Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la distance de rayage (L) pour l'échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm).

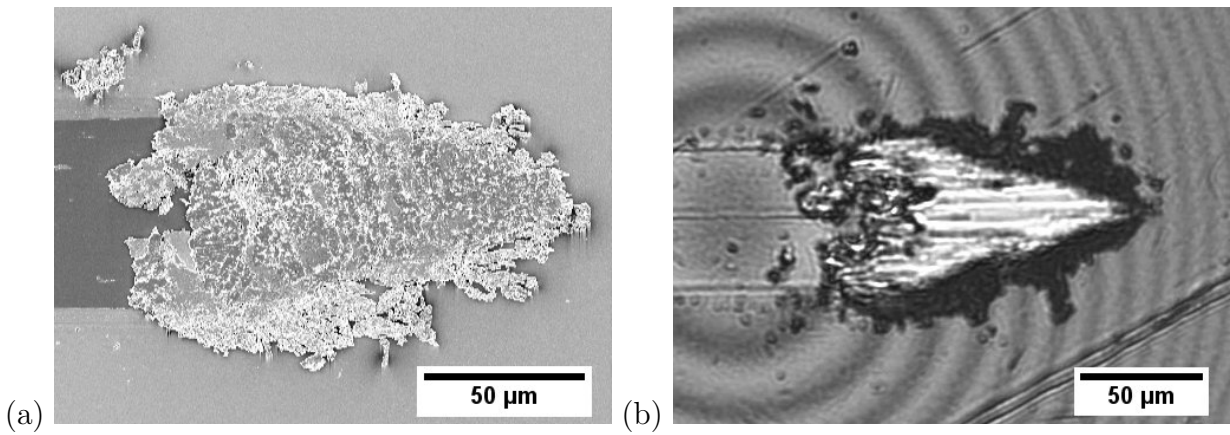


Figure 5.13 – Images d'un tas formé lors d'une rayure sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (10 nm)/Si₃N₄ (10 nm) avec (a) vue au MEB du tas resté sur l'échantillon et (b) vue au microscope in-situ.

beaucoup dans les premiers millimètres de rayage pour ensuite se stabiliser. Ces premiers millimètres de rayage correspondent au régime transitoire durant lequel un tas de débris est en cours de formation. Cette phase de transition se fait en deux temps : développement en triangle pour atteindre une largeur de rayure maximale puis diminution de la largeur de la rayure. Durant cette phase, les débris s'accumulent ce qui entraîne une augmentation de la distance entre la bille et la surface et un éloignement du front de rayure de la zone initiale du contact. Après quelques millimètres de rayage, les trois grandeurs caractéristiques étudiées sont constantes, la rayure entre alors dans régime de propagation. C'est un régime stable où c'est le tas qui raye la surface sans beaucoup évoluer.

Ces deux phases seront étudiées plus en détail dans la suite du chapitre avec une attention particulière sur le tas de débris, notamment sa formation et son interaction avec la couche puisque c'est elle qui pilote la largeur de la rayure.

5.2 Formation et évolution d'un tas de débris

Le tas de débris qui se forme en avant de la bille lors du processus de rayage joue un rôle très important. Cette importance est mise en évidence par le fait que la largeur de la rayure diminue lorsque le tas se forme. Nous nous proposons donc dans cette partie, d'étudier plus

en détail sa structure et sa composition.

5.2.1 Description du tas de débris

La rayure génère une très grande quantité de débris, ces débris s'agglomèrent pour former un tas. Afin de vérifier qualitativement que le tas fait bien environ $2\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, le protocole suivant a été appliqué (cf. figure 5.14 (a)). Une rayure de 20 mm de long est réalisée avec une bille en verre sur un échantillon avec 50 nm de surcouche, le tout dans un récipient. Au terme de la rayure, l'échantillon est laissé sous charge et le récipient est rempli d'une résine époxy. Après polymérisation, un bloc de résine est obtenu, avec à l'intérieur la bille et l'échantillon encore en contact. Après polissage, perpendiculairement à la surface rayée, et ce, jusqu'au tas de débris, il est possible d'observer au MEB la tranche du tas (cf. figure 5.14 (b)). Sur cette figure, le tas de débris situé entre la bille et l'échantillon est visible. Il est bien de taille importante, car il fait environ $3\text{ }\mu\text{m}$ et la bille est bien complètement décollée de la surface. Il est malheureusement impossible d'extraire d'autres informations de cette image, car le tas se dégrade sous l'effet de la polisseuse. Cette dégradation est due à l'arrachage des débris par les grains de la polisseuse et de l'attaque de l'eau sur l'argent et le ZnO.

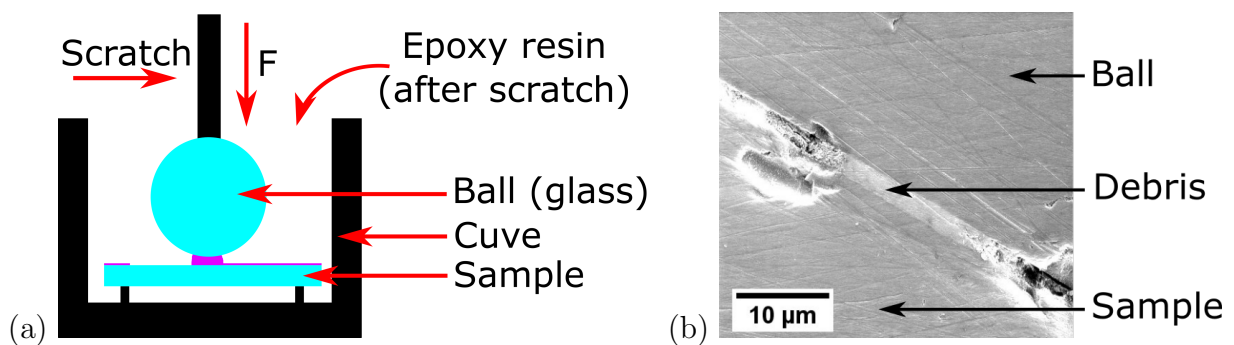


Figure 5.14 – Schéma de montage permettant d'encapsuler une bille sous charge avec échantillon et (b) image MEB d'un tas de débris entre une bille en verre et un échantillon.

Nous cherchons maintenant à étudier plus en détail la structure du tas de débris. Sur la figure 5.15 (a), un tas de débris formés lors d'une rayure de 20 mm sur un échantillon avec 50 nm de surcouche est montré. Nous pouvons voir que le tas est divisé en deux parties : une partie blanche et une partie noire. Le front de rayure se situe à la frontière entre les deux parties. La figure 5.15 (b) est une image MEB de ce tas de débris. Le tas étant resté collé sur la bille lors de la décharge, c'est donc un tas sur une bille en acier qui a été visualisé et l'interface tas/échantillon qui est visible. Sur cette image, nous pouvons constater que la partie blanche et la partie noire correspondent à deux zones bien distinctes : la zone noire correspond à une zone poreuse alors que la partie blanche correspond à une zone plus compacte.

Afin de savoir si ces différences de couleur sont dues à une différence de composition, une cartographie EDS est faite sur le tas de débris de la figure 5.15 (cf. figure 5.16). Sur l'image (b) est présentée la cartographie EDS du tas pour l'élément fer (élément présent seulement sur la bille). La zone noire au centre de l'image correspond au tas de débris. Ainsi, cette image montre que le tas de débris est trop épais pour être analysé dans toute son épaisseur puisque le fer de la bille présent sous le tas n'est pas détecté (l'épaisseur analysée en EDS est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$). La cartographie EDS du tas est donc principalement celle de la face en contact avec l'échantillon. On remarque qu'il y a une grande concentration d'argent à l'arrière du tas et

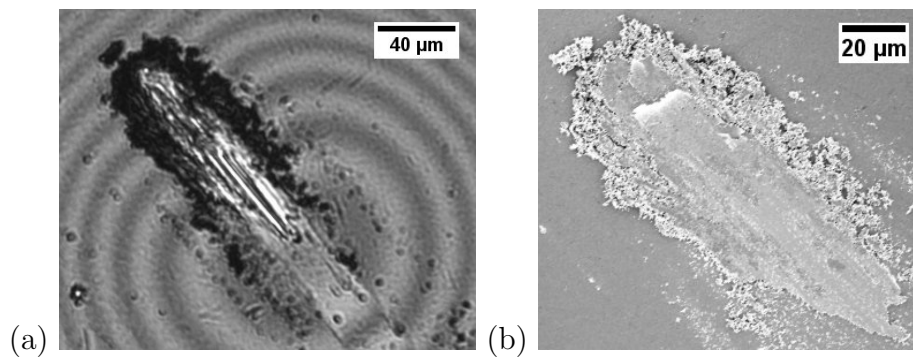


Figure 5.15 – Visualisation d'un tas de débris formé après 20 mm de rayage sur un empilement avec 50 nm de surcouche avec (a) au microscope in-situ et (b) au MEB à 2 kV.

une faible concentration (non nulle) à l'avant. Pour le ZnO, nous constatons l'inverse : une forte concentration à l'avant et une faible concentration à l'arrière. Cependant la frontière entre les débris blancs et noirs sur l'image 5.15 (a) ne correspond à aucune différence en terme de composition. Si ces débris sont de couleur différente sur les images au microscope, ce n'est pas à cause de la composition, mais de la manière dont ils sont agglomérés : la partie en blanc est une partie plus dense que la partie en noir qui est composée de débris épars. La rayure a lieu entre cette partie dense et ces débris épars. La plus grande concentration à l'arrière est a priori due à des résidus d'argent laissés lors de la rayure et ramassés ensuite par le tas. L'analyse EDS ne permettant pas de faire une analyse quantitative, il est difficile de connaître la proportion d'argent aggloméré avec la surcouche à l'avant du tas. Cependant, elle permet de constater qu'une part importante de l'argent reste sur l'échantillon après passage du front de rayure et s'agglomère ensuite à l'arrière du tas.

Cependant, cette analyse EDS ne correspond qu'à la partie du tas en contact avec l'échantillon. Afin de connaître la composition du tas de l'autre côté, sur la partie en contact avec la bille, une autre analyse EDS est nécessaire, sur un tas resté sur l'échantillon (cf. figure 5.17). La répartition en zinc est assez homogène, donc les débris de la surcouche se retrouvent sur tout le tas avec peu de différences entre les débris blancs et noirs. En revanche, la répartition de l'argent n'est pas très homogène, car il n'y a pas d'argent dans la partie dense du tas de débris, à part de manière très localisée en forme de ligne. Il y a une grande concentration d'argent à l'arrière et sur le côté du tas.

Ainsi, les débris alimentant le tas au niveau du front de rayure sont issus de la surcouche et une partie de la couche d'argent. L'autre partie de la couche d'argent alimente la partie arrière du tas lorsque le tas de débris passe dessus.

Afin de mieux comprendre la structure du tas de débris, des images MEB de deux tas de débris formés après 20 mm de rayage sur un empilement avec 50 nm de surcouche sont réalisées (cf. figures 5.18 et 5.19). Dans les deux cas, les tas de débris sont restés collés sur la bille. La figure 5.18 (b) correspond à la zone du front de rayure. Deux types de débris sont visibles : une plaque feuilletée, qui semble assez dense et sous cette plaque, des débris agglomérés de manière moins dense. À l'arrière du tas, en figure 5.19 (c), l'effet feuilleté est très visible. Une troisième population de débris est également très visible sur l'image 5.19 (b). On observe devant le tas des petits débris en forme de copeaux et dans le tas lui-même, un bloc sans porosités apparentes. La zone de délamination se situe entre le tas dense qui apparaît en blanc sur les images en visualisation in-situ et les petits débris qui apparaissent en noir sur les images en visualisation in-situ (cf. figure 5.15 (a)). Ce sont ces petits débris qui sont évacués du tas de débris, sur les bords.

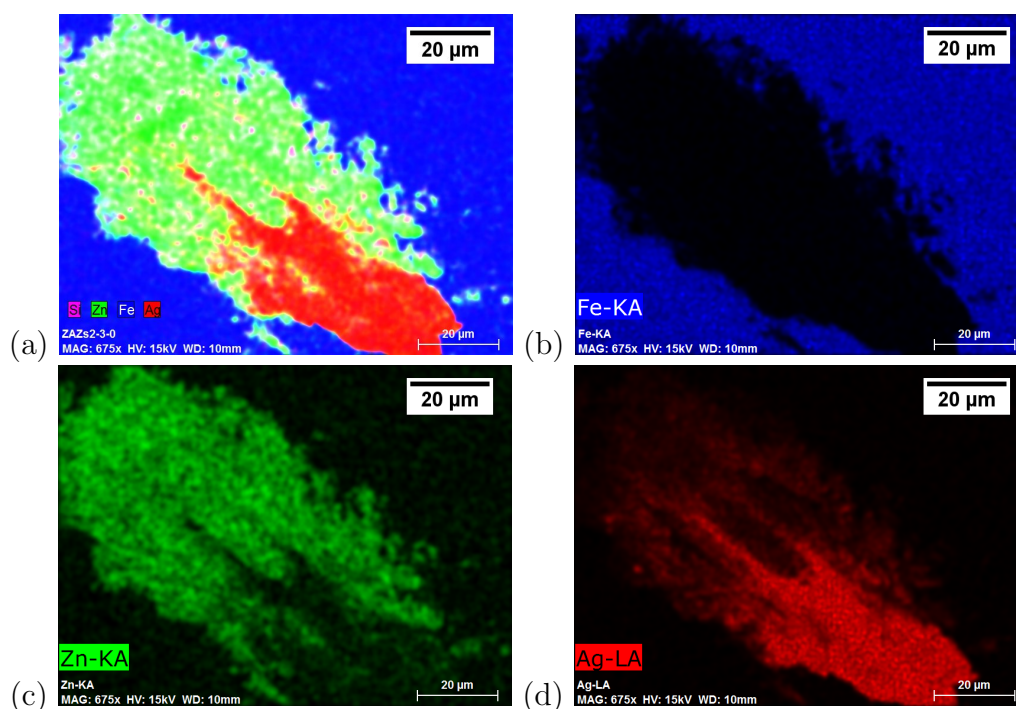


Figure 5.16 – Analyse EDS d'un tas de débris formé après 20 mm de rayage sur un empilement avec 50 nm de surcouche, il s'agit du même tas de débris que la figure 5.15. (a) Cartographie EDS des éléments Si, Zn, Fe et Ag, (b) cartographie EDS du fer, (c) cartographie EDS du zinc et (d) cartographie EDS de l'argent.

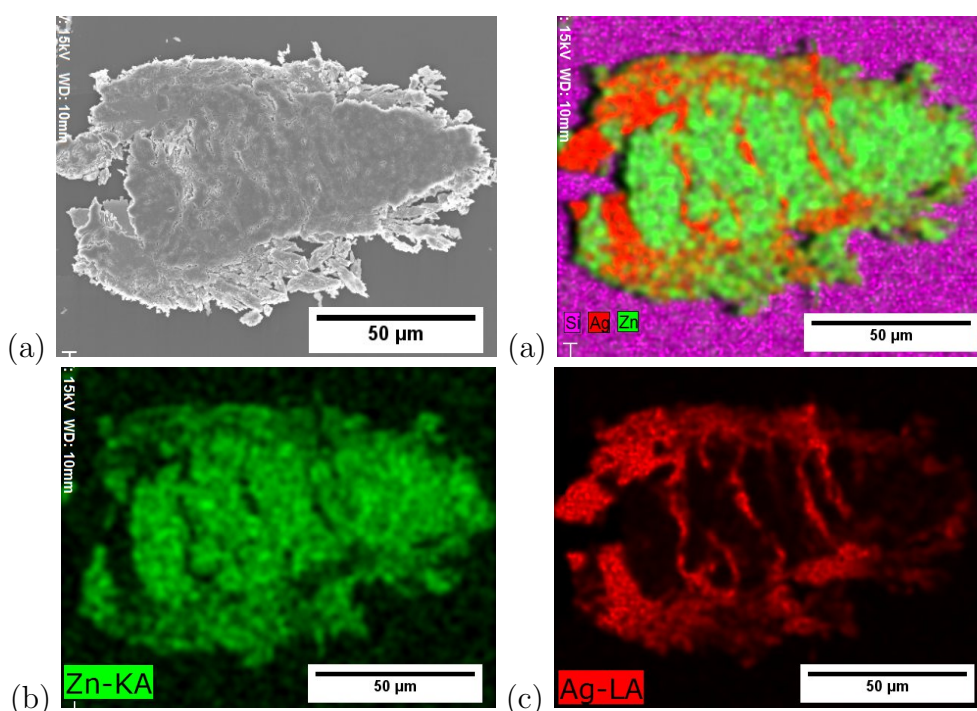


Figure 5.17 – Analyse EDS d'un tas de débris formé après 20 mm de rayage sur un empilement avec 20 nm de surcouche, il s'agit du même tas de débris que la figure 5.13. (a) Image MEB à 15 kV, (a) cartographie EDS des éléments Si, Zn et Ag, (b) cartographie EDS du zinc et (c) cartographie EDS de l'argent.

Il y a donc trois populations de débris :

1. ceux qui vont dans le tas, et qui s'agglomèrent sous la forme d'une plaque feuilletée. C'est cette plaque qui raye la surface ;
2. ceux qui vont dans le tas, et qui s'agglomèrent entre eux et sont moins compacts que la plaque feuilletée ;
3. ceux qui ne rentrent pas dans le tas et ne participent pas directement à la rayure. Ils sont visibles sur l'image 5.15 (a), de part et d'autre du tas de débris. Ces débris-là sont évacués sur le côté et sont visibles sur le diagramme spatio-temporel (cf. figure 5.10).

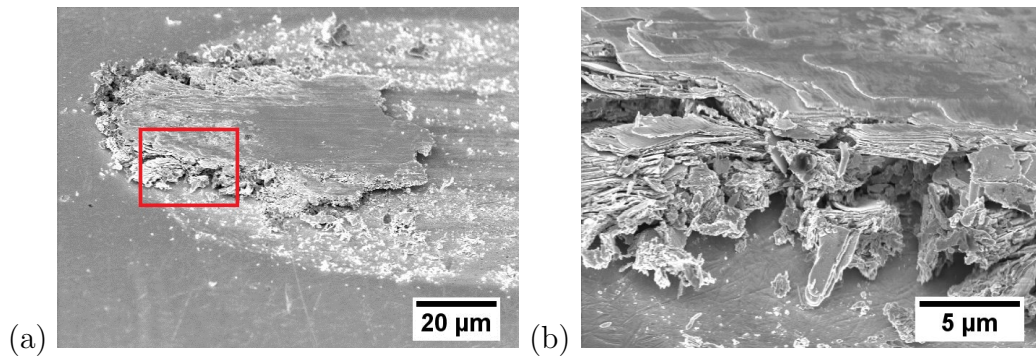


Figure 5.18 – Images MEB d'un tas de débris sur une bille en acier avec (a) vue générale et (b) détail.

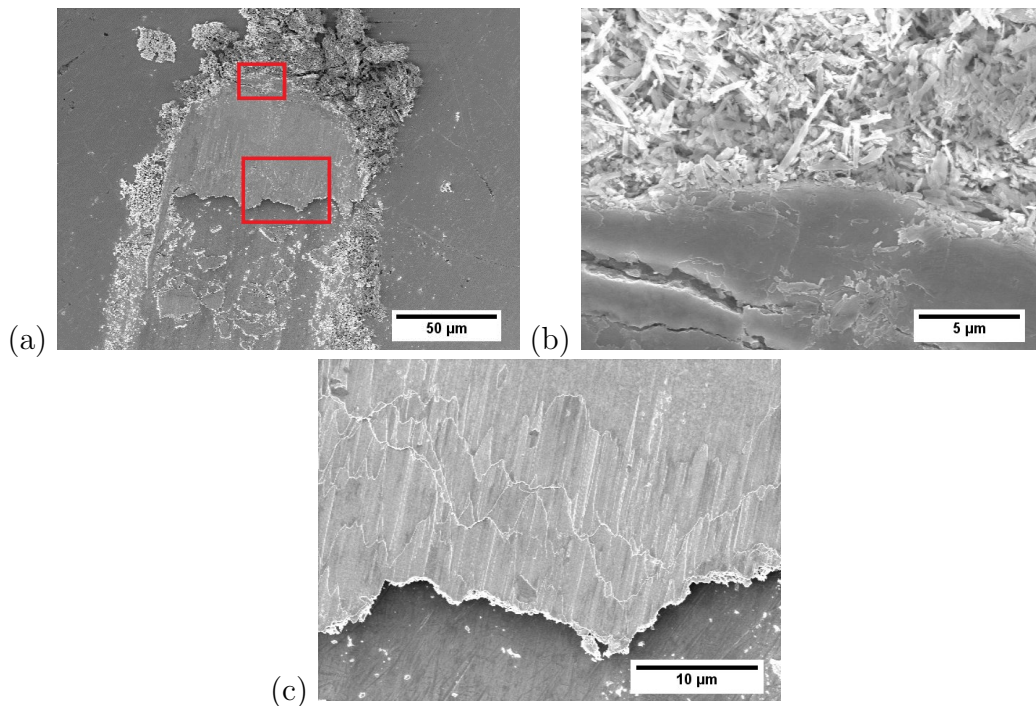


Figure 5.19 – Images MEB d'un tas de débris sur une bille en acier avec (a) vue générale (b) détail de l'avant (petit rectangle rouge) et (c) détail de l'arrière (grand rectangle rouge).

5.2.2 Modèle de développement du tas de débris

Un tas de débris se forme petit à petit au cours du processus de rayage. Tout au long du rayage, des débris sont formés et approvisionnent le tas. Nous nous proposons d'étudier

l'accumulation des débris dans le tas en considérant un cas modèle décrit sur la figure 5.20. Sachant que a est le rayon initial du contact, le tas commence à une distance a du contact puisqu'il se forme à partir de l'extrémité de la zone de contact. l est la distance entre l'axe de la bille et l'extrémité du tas. δ est l'enfoncement initial de la bille dans la surface et d_{bs} est la distance de soulèvement de la bille.

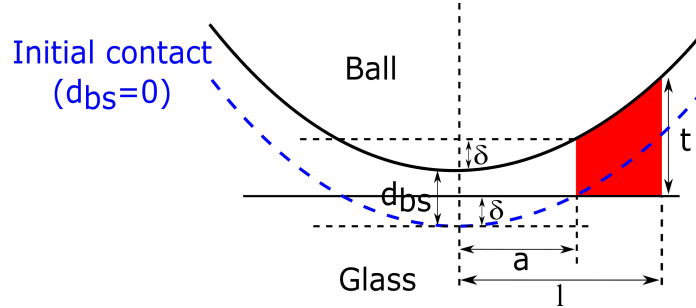


Figure 5.20 – Schéma simplifié d'un tas de débris.

Au cours du rayage, la bille avance et crée des débris. Il y a trois populations de débris :

1. les débris allant sous le tas et qui contribuent directement au soulèvement de la bille ;
2. les débris s'agglomérant devant le tas et qui contribuent à le faire croître vers l'avant ;
3. les débris ne rentrant pas dans le tas et qui soit sont expulsés de part et d'autre du tas, soit restent devant le front de rayure (les débris en noir sur l'image 5.13 (a)). Ces débris n'apportent pas de contribution au tas.

Soit V_1 le volume élémentaire de débris allant sous le tas, V_2 le volume élémentaire de débris allant devant le tas et V_3 le volume élémentaire de débris sortant du tas. On a $V_1 + V_2 + V_3 = V$ avec V le volume total de débris généré pendant un pas déplacement élémentaire. On a donc $V = h \times W \times dL$ avec W la largeur de la rayure et dL le déplacement élémentaire. Dans la suite, nous ne considérerons que les volumes V_1 et V_2 , car ce sont les seuls qui participent au tas de débris. Le volume V_3 n'y participe pas et est par ailleurs très difficile à estimer, car les débris sont charriés de part et d'autre de la rayure de manière désorganisée. Pendant un déplacement élémentaire donné, les débris allant sous le tas font croître le tas d'une variation élémentaire de hauteur dd_{bs} tandis que les débris allant devant le tas font croître celui-ci d'une variation élémentaire de longueur dl . Nous avons donc les équations suivantes :

$$\begin{aligned} V_1 &= dd_{bs} \times (l - a) \times W \\ V_2 &= dl \times t \times W \end{aligned} \quad (5.1)$$

Soit P_1 la probabilité qu'un débris aille sous le tas et P_2 la probabilité qu'un débris aille devant le tas. Alors, pendant toute la rayure :

$$V_1 = \frac{P_1}{P_2} V_2 \quad (5.2)$$

Nous supposons que pendant toute la rayure les conditions ne changent pas, à savoir $V_1 = \frac{P_1}{P_2} V_2$ et on note $\alpha = \frac{P_1}{P_2}$. Cela veut dire que durant la rayure un débris qui est capté par le tas a toujours la même probabilité d'aller dessous ou devant. Attention, si le rapport des probabilités est constant, la somme ne l'est pas. En effet, certains débris ne sont pas captés par le tas et sont rejetés vers l'extérieur (probabilité P_3). L'hypothèse consiste donc à différencier les débris qui sont captés par le tas des débris qui ne sont pas captés par le tas.

En combinant les équations 5.1 et 5.2, nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} dd_{bs} \times (l - a) &= \alpha dl \times t \\ &= \alpha dl \left(\frac{l^2 - a^2}{R} + d_{bs} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Avec $t = \frac{l^2}{R} + d_{bs} - \frac{a^2}{R}$

Nous avons donc l'équation différentielle suivante :

$$d'_{bs}(l) = \alpha \left[\frac{l + a}{R} + \frac{d_{bs}(l)}{l - a} \right] \quad (5.4)$$

Finalement, nous obtenons, en résolvant l'équation :

$$d_{bs}(l) = C_1(l - a)^\alpha + \frac{a^2\alpha^2 - 3a^2\alpha + 2a\alpha l - \alpha^2 l^2 + \alpha l^2}{R(1 - \alpha)(2 - \alpha)} \quad (5.5)$$

avec C_1 une constante. En ajustant les courbes de d_{bs} en fonction de l avec l'équation, nous pouvons déterminer α , le rapport des deux probabilités. Ce paramètre sera calculé en fonction de différents paramètres de l'empilement dans la partie 5.3.

5.2.3 Alimentation du tas de débris par cloquage

Nous venons de voir que le tas est composé d'une zone peu poreuse et nous pensons que cette partie du tas est suffisamment dense et rigide pour être à l'origine de la suite du processus de rayage. Nous nous intéressons donc à son interaction avec l'empilement de couches minces pour comprendre le mécanisme de formation des débris alimentant le tas. L'hypothèse formulée est qu'ils sont le résultat d'un cloquage sous l'action de la partie dense du tas qui poussent l'empilement.

Cette hypothèse est formulée grâce à des observations. En effet, pendant la sortie de la zone d'initiation, nous avons observé du cloquage, dans le cas de surcouches épaisses (cf. figure 5.7). Ce phénomène de cloquage est également visible pendant l'étape de propagation (cf. figure 5.21). Sur l'image (b), un trait noir apparaît, juste devant le tas en blanc, au niveau de la zone d'endommagement. Ce trait noir est une cloque venant de se former devant le tas.

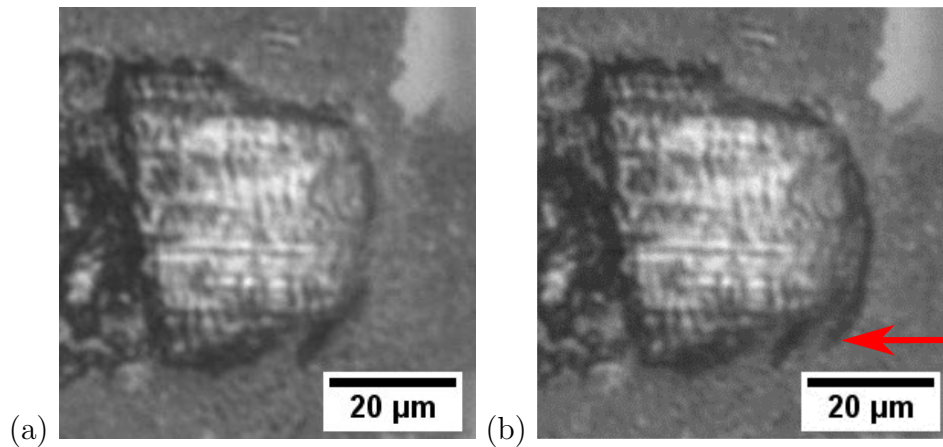


Figure 5.21 – Images successives d'une rayure sur un empilement avec 200 nm de surcouche. 7 ms séparent les deux images.

Ces observations nous permettent de proposer un modèle pour comprendre la formation des débris. Le schéma 5.22 présente les différentes étapes de ce processus. On considère que le

tas exerce une contrainte dans le plan, de compression, sur l'empilement, ce qui entraîne une délamination, c'est la première étape. Lorsque la longueur de délamination est suffisamment grande, une cloque se forme, c'est la deuxième étape. Cette cloque se brise ensuite en deux parties générant alors deux débris, c'est la troisième étape.

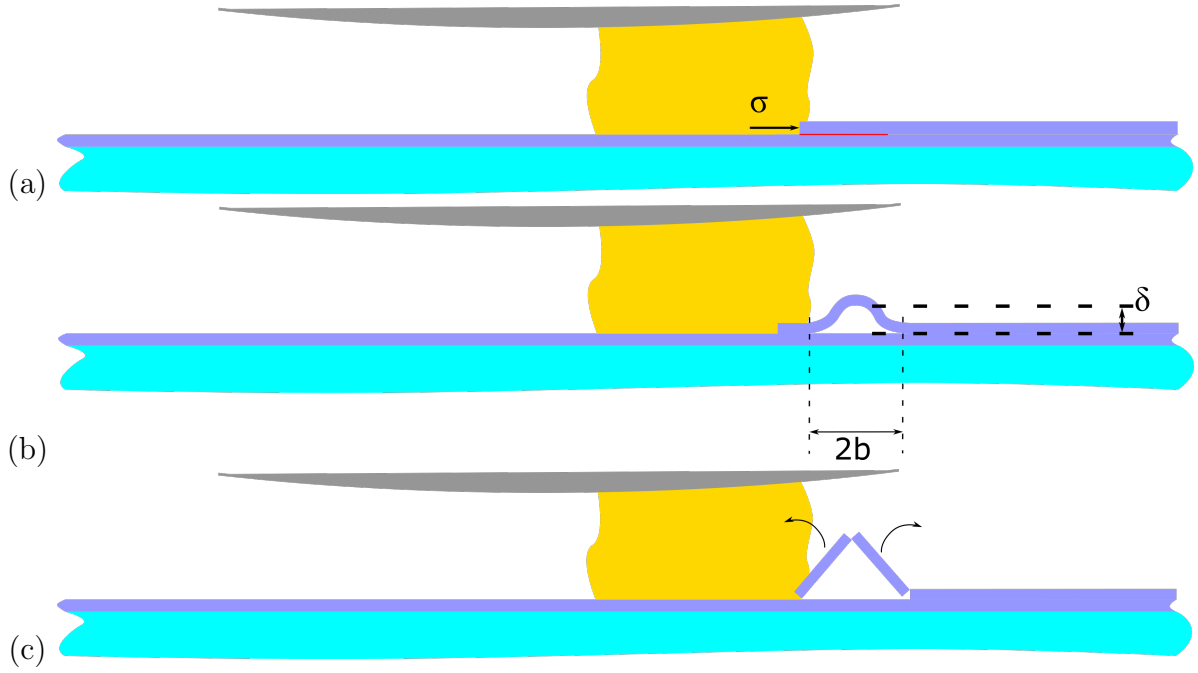


Figure 5.22 – Schéma du modèle expliquant la formation des débris. (a) Étape de délamination, (b) étape de formation d'une cloque au niveau du front de rayure et (c) étape de fissuration de la cloque formée.

On note h_c , l'épaisseur de la couche rayée (ici la couche d'argent + la surcouche). Lors de la délamination du film la contrainte de compression σ (liée au chargement et aux contraintes résiduelles) est reliée à l'adhésion Γ par l'équation [Jensen *et al.*, 1990] :

$$\sigma = \sqrt{\Gamma \frac{2E_1}{1 - \nu_1^2} \frac{1}{h_c}} \quad (5.6)$$

Le front de délamination progresse jusqu'à ce qu'il y ait flambement. La contrainte critique de formation d'une cloque σ_c est donnée par l'équation [Hutchinson et Suo, 1992] :

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 E_1}{12(1 - \nu_1^2)} \left(\frac{h_c}{b} \right)^2 \quad (5.7)$$

Pour former une cloque de déflexion δ non nulle il faut $\sigma > \sigma_c$. Nous obtenons alors la relation suivante :

$$b > \sqrt{\frac{\pi^2 E_1}{12(1 - \nu_1^2)} h_c^2 \sqrt{\frac{1}{\Gamma} \frac{h_c(1 - \nu_1^2)}{2E_1}}} \quad (5.8)$$

Cette relation sur la longueur minimale de la cloque est proche de celle obtenue par X. Geng [Geng, 2008], à un préfacteur près. Nous remarquons que la longueur minimale de la cloque est proportionnelle à $h_c^{5/4}$ et inversement proportionnelle à $\Gamma^{1/4}$. Ainsi, la taille de la cloque dépend principalement de l'épaisseur de la surcouche.

Une fois la cloque formée celle-ci croît car le taux de restitution de l'énergie augmente lorsque b augmente [Hutchinson et Suo, 1992]. Elle s'arrête ensuite de croître pour se casser en

h_c (nm)	E (GPa)	ν	b calculé (μm)	b mesuré (μm)	b calculé en mode II (μm)
30	140	0,33	0,19	0,1	0,11
60	143	0,33	0,45	0,35	0,28
110	174	0,29	1,01	0,9	0,62

Tableau 5.1 – Tableau récapitulatif de la taille de la cloque calculée à partir de la mesure de l'adhésion en mode I (b calculé), calculée à partir de l'estimation de l'adhésion en mode II (b calculé en mode II) ainsi que de sa mesure grâce aux images MEB (b mesuré). Le module calculé est un module moyen prenant en compte les trois couches : la couche d'argent ($E = 97$ GPa et $\nu = 0,38$), la couche de ZnO ($E = 112$ GPa et $\nu = 0,37$) et celle de Si_3N_4 ($E = 211$ GPa et $\nu = 0,24$).

deux parties de longueur b , soit à cause de confinement, soit à cause de l'adhésion apparente qui augmente lorsque la mixité modale augmente trop [Liechti et Chai, 1992]. Nous obtenons donc la valeur minimale de b . Ainsi, la relation 5.8 permet de donner une estimation de la taille minimale des débris. En revanche, c'est la relation 5.6 qui permet de calculer la contrainte minimale exercée par le tas pour délaminer la couche. En effet, si le tas n'exerce pas une contrainte suffisante pour délaminer la couche, alors il ne raye pas et passe au-dessus de celle-ci. En revanche, si la force exercée par le tas parvient à délaminer la couche alors la couche finit par cloquer, car comme $\sigma_c \propto \frac{1}{b^2}$ alors il existe forcément une longueur b suffisamment grande pour que σ_c soit suffisamment petit. C'est donc la contrainte critique de délamination qui autorise un endommagement, donc une rayure. Nous en déduisons que la contrainte critique de délamination est proportionnelle à $\sqrt{\Gamma}$ et inversement proportionnelle à $\sqrt{h_c}$.

Grâce à l'équation 5.8, des calculs de taille de cloques pour différentes configurations ont été effectués. À chaque fois E et ν sont obtenu en moyennant la couche d'argent ($E = 97$ GPa et $\nu = 0,38$), la couche de ZnO ($E = 112$ GPa et $\nu = 0,37$) et celle de Si_3N_4 ($E = 211$ GPa et $\nu = 0,24$). On prend $\Gamma = 1$ J/m². Cette valeur d'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO a été mesurée en mode I par clivage. Nous prendrons cette valeur sachant que des travaux internes ont pu montrer que dans le cas de nos couches l'adhésion en mode II est supérieure d'un facteur 7. Nous calculons alors b pour quelques empilements en mode I et en mode II (cf. tableau 5.1).

Nous comprenons maintenant pourquoi les cloques ne sont visibles que pour les surcouches épaisses, en effet, elles sont bien trop petites pour être visibles au tribomètre avec visualisation in-situ. En revanche, il est possible de mesurer la taille des débris situés en avant du tas de débris, grâce à des images MEB. La figure 5.23 présente une vue générale de l'avant d'un tas de débris. En zoomant sur la partie où les débris ne sont pas agglomérés, il est possible de d'estimer leur taille (cf. figure 5.24).

Ces valeurs obtenues sont très proches des longueurs de demi-cloque (cf. tableau 5.1), ce qui confirme le mécanisme. Une autre image permet d'apporter un autre élément en faveur de ce mécanisme. Sur la figure 5.25, le front de rayure est visible, pour 200 nm de surcouche. Un morceau de couche qui se détache y est visible. Ce morceau de couche est encore attaché à la partie non fissurée de la couche. Ce morceau provient vraisemblablement de la partie droite de la cloque fissurée, sur le schéma 5.22 (c).

Un zoom sur la figure 5.24 (c) permet de comprendre un peu mieux comment sont disposés les débris (cf. figure 5.26). Nous pouvons voir que les débris sont non symétriques en effet, ils ont dans la tranche une partie claire et une partie foncée. La partie claire correspond à la couche ZnO et la partie plus foncée correspond à la couche Si_3N_4 . La plupart des débris sont orientés la couche ZnO vers le tas, ce qui est un élément en plus en faveur du mécanisme (cf. figure 5.24 (c)). En effet, dans le mécanisme proposé, c'est la partie droite de la cloque

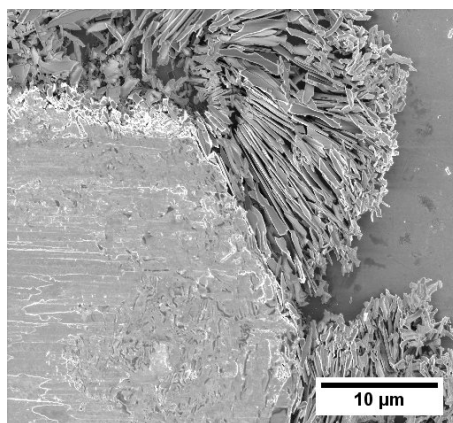


Figure 5.23 – Image MEB de la partie avant du tas de débris après 20 mm de rayage sur un empilement avec 100 nm de surcouche. Le tas est resté sur la bille.

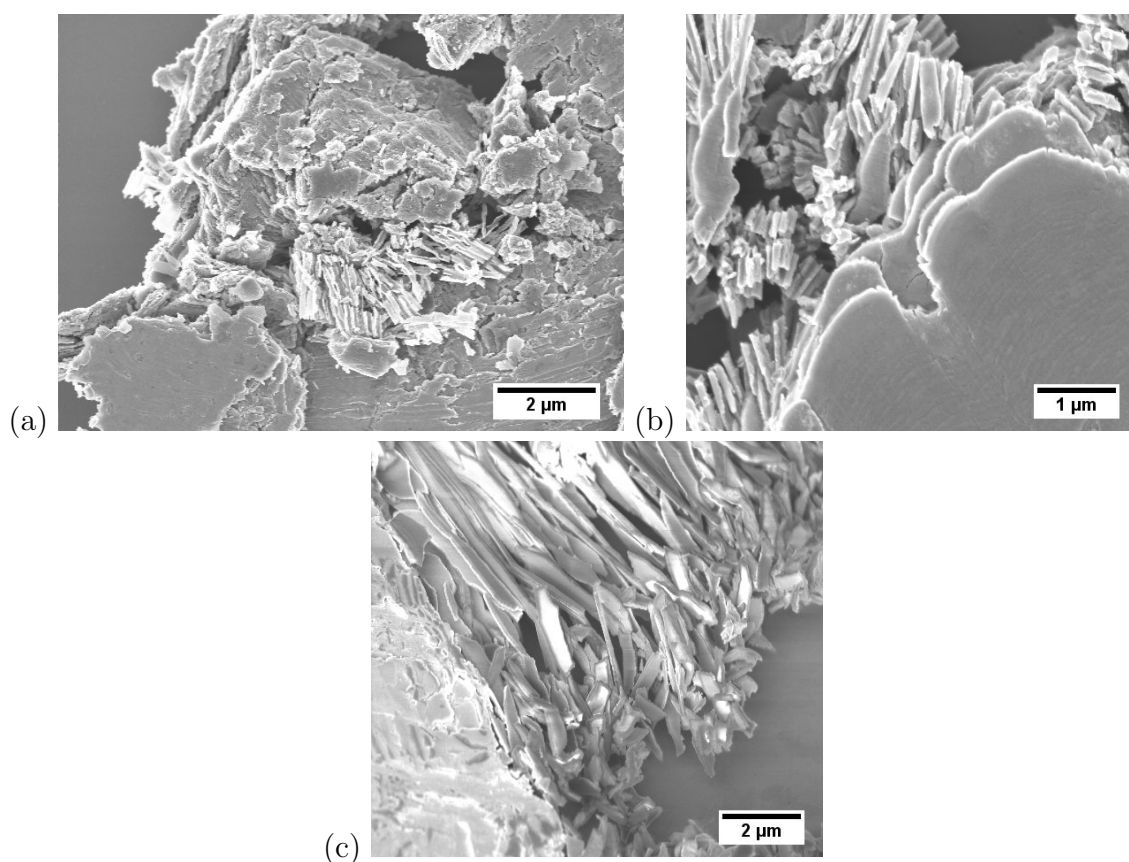


Figure 5.24 – Images MEB de la partie avant du tas de débris formé au cours de 20 mm de rayage avec (a) 20 nm de surcouche, (b) 50 nm de surcouche et (c) 100 nm de surcouche.

fissurée qui a le plus de probabilité de sortir du tas et de ne pas être agglomérée par celui-ci.

À la vue de ce mécanisme d'endommagement par cloquage, il est possible de déduire que les paramètres pertinents pour l'étude d'une rayure sont l'épaisseur de la surcouche, l'adhésion de la couche d'argent, la taille de la bille et la force appliquée. Un autre paramètre susceptible de jouer un rôle est le coefficient de frottement entre le tas et la couche. En effet, le tas de débris applique une contrainte sur la couche pour la faire délaminer. Si la contrainte transmise n'est pas suffisamment élevée, celui-ci peut passer au-dessus de la couche sans l'endommager. Comme la valeur maximale de la contrainte pouvant être transmise par le tas

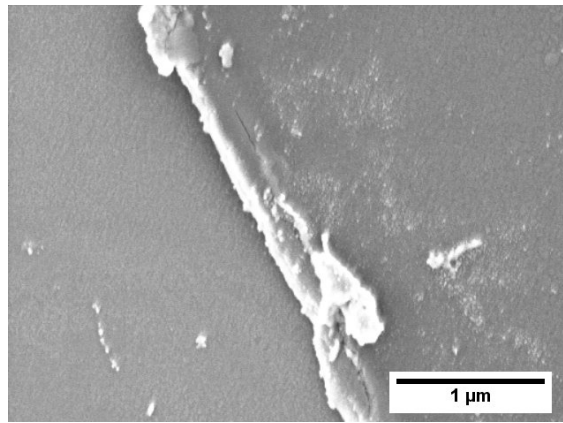


Figure 5.25 – Image MEB du front d'une rayure après 20 mm de rayage sur un échantillon avec 200 nm de surcouche.

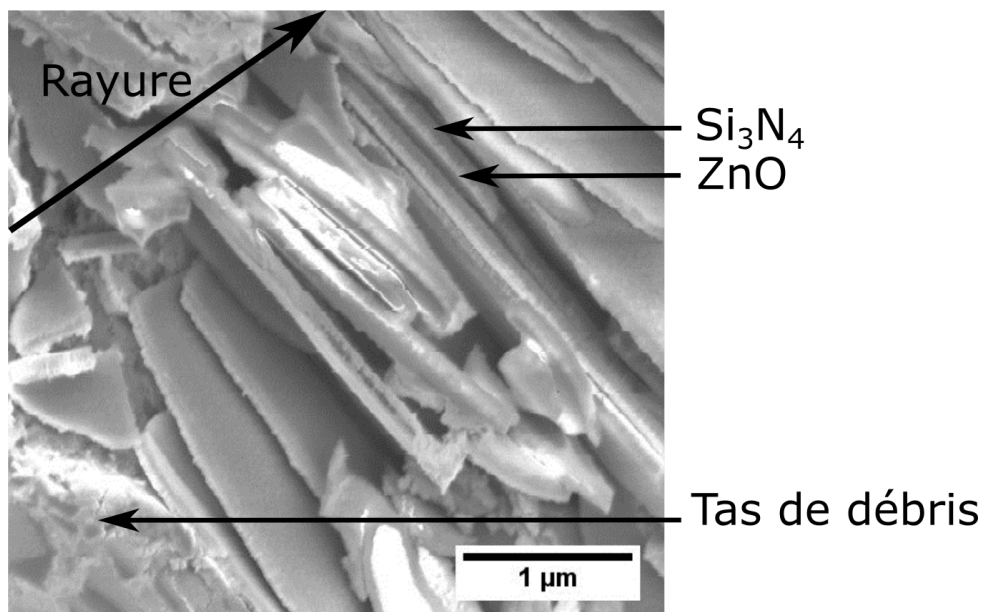


Figure 5.26 – Image MEB de la partie avant du tas de débris pour 100 nm de surcouche. Il s'agit du même tas que dans l'image 5.23 mais à un grossissement plus important.

est a priori lié au coefficient de frottement entre le tas et la couche, celui-ci est susceptible d'influencer le déroulement de la rayure. Cependant, il n'est pas simple de calculer ou de mesurer la contrainte appliquée sur la couche et donc relier ces influences à des grandeurs caractéristiques comme la largeur de la rayure, la distance bille-surface ou la longueur du tas. Ces différents paramètres et leurs influences vont être passés en revue dans la suite de ce chapitre.

5.3 Sensibilité de la rayure vis-à-vis des paramètres expérimentaux

Nous avons vu dans la partie précédente que pendant le rayage, un tas de débris se forme. Ainsi, le processus à l'origine d'une rayure dépend de l'interaction entre ce tas de débris et l'empilement de couche mince. Cette interaction est susceptible de dépendre de l'épaisseur

de la surcouche, de l'adhésion, du coefficient de frottement entre le tas et la couche et bien sûr de la force appliquée. Ce sont donc ces paramètres qui vont être explorés pour tester leur influence.

5.3.1 Variation de l'épaisseur de surcouche

L'épaisseur de surcouche est un paramètre qui peut être changé assez facilement et son influence sur l'initiation est très importante (cf. partie 4.2.1). Nous allons maintenant traiter son influence sur la propagation des plis mis en évidence dans la partie 5.1.1, puis sur l'étape de transition correspondant à la construction d'un tas de débris, et enfin sur le régime stationnaire.

5.3.1.1 Cloquage d'une couche en milieu confiné

Pour certaines épaisseurs de surcouche (cf. partie 5.1.1), des plis se propageant devant les débris sont visibles, au niveau du front de rayure. Nous avons observé (cf. figures 5.27 et 5.28) la présence de ces plis seulement pour 200 nm de surcouche. En fait, l'accumulation de débris et la sortie de la zone de contact permettent de libérer de l'espace localement tout en restant confiné.

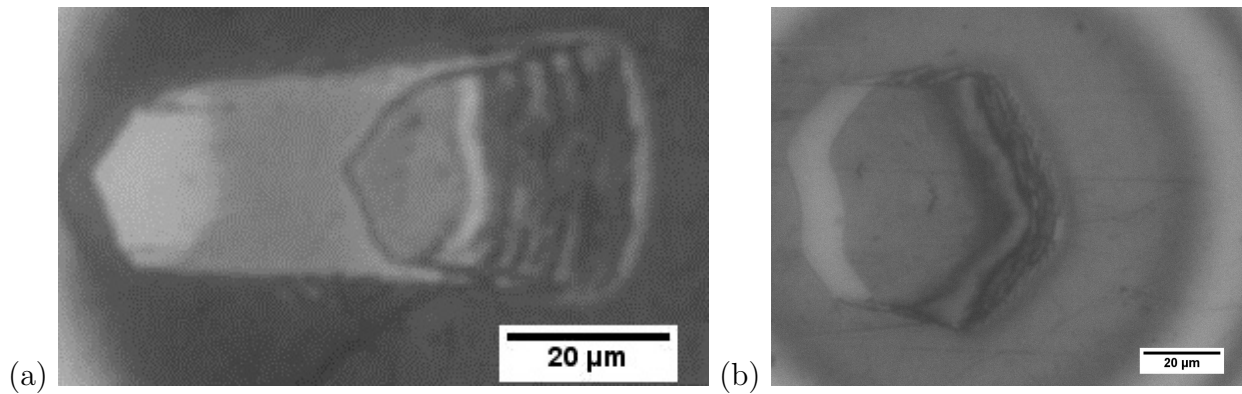


Figure 5.27 – Phase de développement pour 2 différentes épaisseurs de surcouches : (a) 100 nm et (b) 200 nm. Le front de rayure est encore entièrement sous le contact.

Afin de comprendre la formation de ces plis, nous cherchons à calculer leur taille et leur domaine d'existence. Pour cela, nous supposons d'abord que ces plis sont des cloques. Les relations de Hutchinson [Hutchinson et Suo, 1992] permettent de relier la contrainte dans le plan aux paramètres de la couche dans le cas de la formation d'une cloque, dans une couche en compression. La contrainte minimale pour former une cloque, notée σ_c s'exprime :

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 E_1}{12(1 - \nu_1^2)} \left(\frac{h}{b} \right)^2 \quad (5.9)$$

avec h l'épaisseur de la couche, b la largeur de la cloque, E_1 le module de la couche et ν_1 son coefficient de Poisson. La hauteur de la cloque s'exprime alors par :

$$h_{cloque} = \frac{2h}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_c} - 1} \quad (5.10)$$

Dans nos expériences, les hauteurs des cloques sont limitées par le confinement entre la bille et la surface. Comme plusieurs cloques à la suite sont visibles alors les hauteurs des

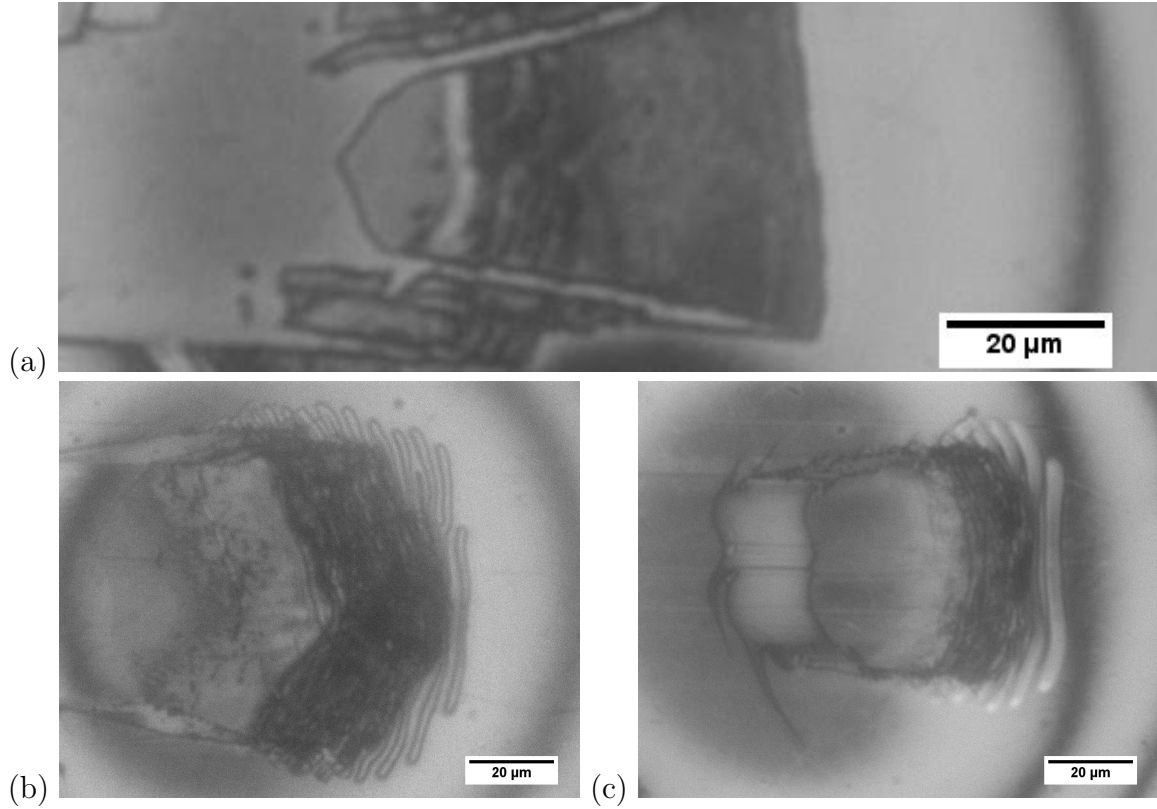


Figure 5.28 – Phase de développement pour 3 différentes épaisseurs de surcouches : (a) 100 nm, (b) 200 nm et (c) 300 nm. Le front de rayure est au niveau de la sortie de la zone de contact.

cloques sont égales au confinement (la cloque touche les deux bords). Ainsi, en s'aidant des franges d'interférence, on peut estimer leur hauteur. En effet, les cloques se forment avant la première frange, à peu près à mi-chemin entre la frange 0 et la frange 1. Or, entre deux franges successives, la hauteur de confinement varie de 300 nm. Nous pouvons donc estimer le confinement à environ 150 nm donc $h_{cloque} \approx 150$ nm. Nous pouvons alors en déduire la demi-largeur de la cloque :

$$b = \sqrt{\left(\frac{3}{4}h_{cloque}^2 + h^2\right) \left(\frac{\pi^2 E_1}{12\sigma(1 - \nu_1^2)}\right)} \quad (5.11)$$

ainsi que le taux de restitution de l'énergie de la formation de la cloque, G :

$$G = \frac{(1 - \nu_1^2)}{2E_1} h \left(\sigma - \frac{\pi^2 E_1 h^2}{12(1 - \nu_1^2)b^2} \right) \left(\sigma + \frac{\pi^2 E_1 h^2}{4(1 - \nu_1^2)b^2} \right) \quad (5.12)$$

Or la condition $G > \Gamma$ est nécessairement réalisée, car il faut décoller la couche pour former la cloque. Cette condition permet de définir un domaine de stabilité pour la formation de la cloque (cf. figure 5.29). Les couleurs entre le jaune et le noir représentent la hauteur de la cloque calculée. Sur ce graphique, la largeur de la cloque est en accord avec celle qui est mesurée, environ 3 μm pour la demi-largeur de la cloque (cf. les images (b) et (c) de la figure 5.28) et il n'est, en effet, pas possible de créer des cloques de la hauteur du confinement pour des surcouches trop fines. Cependant, dans le cas étudié, les cloques sont facilement visibles car elles se propagent. Pour se propager la hauteur de ces cloques doit être égale au confinement. En revanche, le calcul ne s'applique pas au cas des cloques qui se formeraient sans atteindre la hauteur de confinement, et qui restent donc localisées au niveau du front de rayure. Ce cas sera étudié dans la partie 5.2.3.

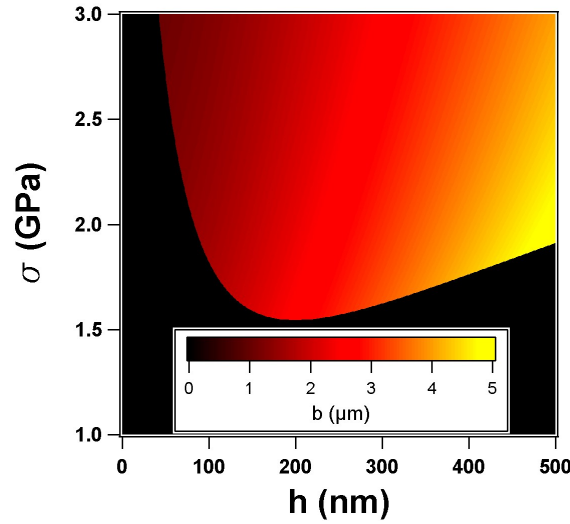


Figure 5.29 – Taille de la demi-cloque (b) en fonction de la contrainte (σ) et de l'épaisseur de la couche (h) pour $G > \Gamma$, avec $\Gamma = 1 \text{ J/m}^2$.

5.3.1.2 Influence de l'épaisseur de surcouche sur le régime de transition

Nous avons vu que pour 50 nm de surcouche, après une phase de développement en triangle, la largeur de la rayure diminue pour ensuite se stabiliser (cf. partie 5.1.3). La position du front de rayure se stabilise également ainsi que la distance bille-surface. L'épaisseur de la surcouche est un paramètre qui a une grande influence sur l'étape d'initiation et de développement en triangle. Nous nous intéressons maintenant à la deuxième phase de la transition : la diminution de la largeur de la rayure. La première donnée expérimentale pertinente à étudier est l'évolution de la distance bille-surface (cf. figure 5.30). Dans tous les cas, après quelques centaines de micromètres de rayage la bille se décolle ($d_{bs} > 0,5 \mu\text{m}$). C'est donc le tas de débris qui raye et non la bille. Sur cette figure, on constate que la pente initiale de la courbe dépend fortement de l'épaisseur de la surcouche. Cette pente est tracée en fonction de l'épaisseur de la surcouche sur la figure 5.31. On constate qu'elle est proportionnelle à l'épaisseur de la surcouche. Afin de confirmer cette observation, d_{bs} est tracé en fonction de $L \times h$ (cf. figure 5.32). Notre observation est confirmée, il y a bien une courbe maîtresse pour $L \times h$ petit (i. e. avant la phase stationnaire) et d_{bs} est une fonction de $L \times h$.

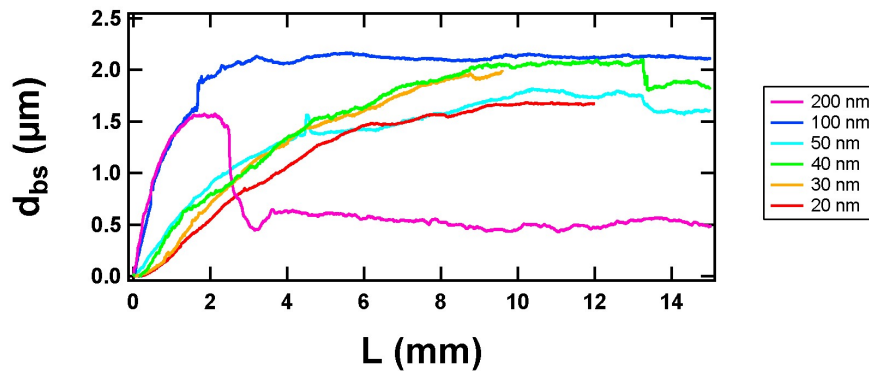


Figure 5.30 – Évolution de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour différentes épaisseurs de surcouche.

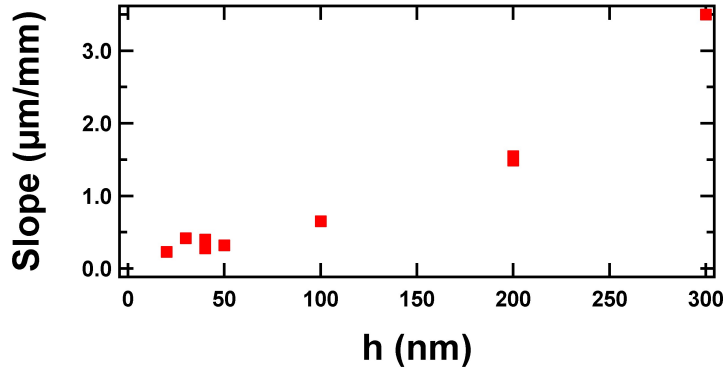


Figure 5.31 – Pente initiale de la distance bille-surface en fonction de la longueur de la rayure (cf. figure 5.30), pour différentes épaisseurs de surcouche.

En fait, $L \times h$ représente le volume de débris généré dans une tranche longitudinale de rayure. Le fait que d_{bs} dépende de $L \times h$ veut simplement dire que la croissance du tas de débris dans la direction verticale est pilotée par la quantité de débris arrivant dans celui-ci. Ainsi, l'épaisseur de surcouche n'a d'influence sur l'évolution de la distance bille-surface que par le volume de débris généré. Sur le graphique 5.32, d_{bs} est stable lorsque $L \times h$ est de $200 \mu\text{m}^2$. Ainsi connaissant h , on peut en déduire la longueur de rayage nécessaire pour avoir une distance bille-surface à l'équilibre. Cependant, si la pente initiale est au premier ordre proportionnelle à h , la présence d'influences sur h à des ordres supérieurs ne peuvent être écartées, mais nos données expérimentales ne permettent pas de les étudier.

Sur le graphique 5.30, après la phase de croissance du tas de débris, la distance bille-surface se stabilise à une valeur d'environ $1,7 \mu\text{m}$ pour les échantillons avec une surcouche dont l'épaisseur est comprise entre 20 nm et 100 nm . Cependant, pour 200 nm d'épaisseur et 300 nm d'épaisseur, après la phase de croissance il y a une décroissance soudaine de d_{bs} . Cette décroissance est en fait due à un effondrement du tas. Pour ces épaisseurs, le tas de débris s'use jusqu'à se déstabiliser. La bille touche alors la surface de nouveau (d_{bs} atteint $0,5 \mu\text{m}$) il y a alors une nouvelle initiation et la formation d'un tas de débris qui peut être stable ou instable suivant les cas.

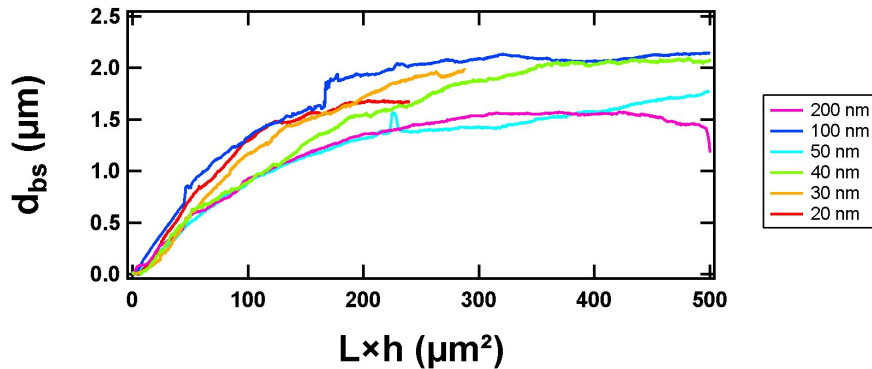


Figure 5.32 – Évolution de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de $L \times h$ pour différentes épaisseurs de surcouche.

Une deuxième donnée expérimentale que nous avons étudié est l , la distance entre le centre initial du contact et le front de rayure (cf. figure 3.19). Son évolution en fonction de L est tracée sur la figure 5.33. Il s'agit d'une fonction croissante. En effet, comme les débris

s'accumulent devant le tas, le front de rayure s'éloigne de la zone initiale de contact (cf. partie 5.1.1). Trois phases sont visibles sur cette courbe : une phase de croissance très rapide, qui correspond à la phase de développement en triangle et qui est très courte (moins de 1 mm), puis une phase de croissance moins rapide, dont la durée est du même ordre que le temps de stabilisation de d_{bs} . Enfin une phase où cette distance est stable. Cette phase correspond au régime stationnaire qui sera développé dans la sous-partie suivante.

Afin de mieux comprendre le lien entre les grandeurs caractéristiques l et d_{bs} , nous faisons appel au modèle de développement du tas de débris où nous avons calculé le paramètre α (cf. partie 5.2.2), qui est égal au rapport de probabilité P_1/P_2 (avec P_1 la probabilité qu'un débris aille sous le tas et P_2 , la probabilité qu'un débris aille devant le tas), nous obtenons le graphique 5.34. Ce graphique représente α en fonction de l'épaisseur de surcouche. On peut y voir qu'il est plus facile pour un débris de passer sous le tas pour les faibles épaisseurs de surcouche et notamment 20 nm et 30 nm. À partir de 40 nm de surcouche un débris a deux fois plus de chance de passer devant le tas que dessous. Cette grande différence de comportement entre les faibles épaisseurs de surcouche et les fortes épaisseurs peut être le signe d'un changement de comportement dans la rayure à 40 nm de surcouche.

Cette différence de comportement n'a pas été vue sur la figure 5.32 et semble donc être en contradiction avec les observations sur l'évolution de la distance bille-surface. Or, le modèle ne prend pas en compte les débris n'entrant pas dans le tas, probabilité de formation P_3 , qui est susceptible de dépendre de l'épaisseur de surcouche. Comme $P_1 + P_2 + P_3 = 1$ et $\alpha = P_1/P_2$ alors α peut très bien varier tout en laissant fixe P_1 si P_3 varie. Avec P_1 fixe et P_2 variable, les conditions de croissance de la distance bille-surface ne dépendent pas de l'épaisseur de la surcouche. Ainsi cette différence de comportement à 40 nm de surcouche à vraisemblablement peu d'influence sur l'évolution de la distance bille-surface, mais seulement une influence sur l'avancée du front de rayure (l).

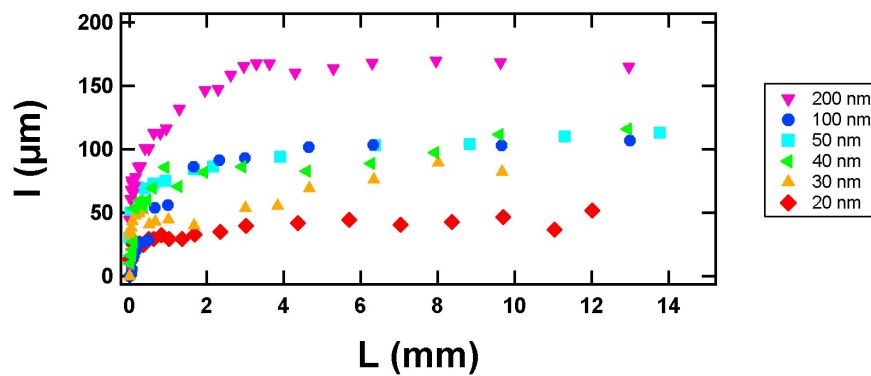


Figure 5.33 – Évolution de la distance entre la position initiale du contact et le front de rayure (l) en fonction de la longueur de la rayure (L) pour différentes tailles de surcouches.

La dernière donnée expérimentale pertinente à mesurer est la largeur de la rayure. En effet, la largeur de la rayure est la seule donnée accessible post-mortem. Elle est donc un moyen simple de caractériser une rayure. L'évolution de la largeur de la rayure (W) en fonction de L est tracée sur le graphique 5.35. On peut voir que pour toutes les épaisseurs de surcouche, la largeur de la rayure par un maximum, avant de diminuer et se stabiliser à environ 35 µm. Les deux phases du développement sont ici très visibles : en effet, la phase de croissance de W correspond au développement en triangle et la phase de décroissance correspond à la phase formation du tas de débris. Pendant la phase de développement en triangle, la bille reste encore très proche de la surface et le champ de contrainte n'est pas beaucoup modifié par le tas de débris. Le maximum correspond donc à la largeur de la

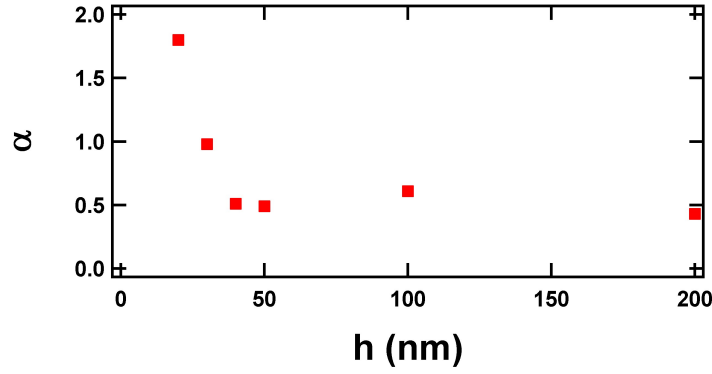


Figure 5.34 – Coefficient α calculé à partir du modèle de développement du tas de débris en fonction de l'épaisseur de surcouche (h). La régression est faite sur les 5 premiers millimètres de rayage (régime de transition).

rayure imposée par celui-ci. Nous pouvons voir que ce maximum dépend de l'épaisseur de la surcouche. Cependant, deux groupes de courbes se détachent :

- 20 nm et 30 nm avec un maximum à 60 μm ;
- 50 nm et plus avec une stabilisation à 100 μm (soit proche de la taille initiale du contact).

Cela pourrait confirmer un changement de mécanisme à 40 nm de surcouche. Après un passage par un maximum, il y a une phase de décroissance de la largeur de la rayure. Cette phase de décroissance s'effectue en même temps que la ligne de front s'éloigne de la zone initiale de contact et que la bille s'éloigne de la surface. La largeur de la rayure change car elle est affectée par la formation d'un tas de débris. Ainsi, comme la largeur de la rayure est pilotée par le tas de débris et que le profil de contrainte imposé par celui-ci sur les couches n'est pas connu (on sort des conditions bille/plan calculables par la théorie de Hertz), il n'est pas possible de déduire l'adhésion de la couche à partir de la largeur de la rayure.

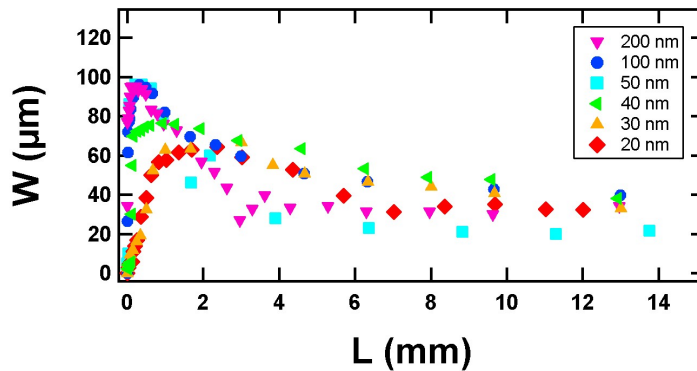


Figure 5.35 – Largeur de la rayure (W) en fonction de sa longueur (L) pour différentes tailles de surcouche.

Les trois données expérimentales que nous avons mesurées : distance bille-surface (d_{bs}), distance entre la position initiale du contact et le front de rayure (l) et largeur de rayure (W), permettent de confirmer qu'il y a bien une influence de la surcouche sur le régime transitoire, notamment à cause du volume de débris générés (d_{bs} ne dépend que de $L \times h$). Cependant, le paramètre α calculé à partir de d_{bs} et de l dépend beaucoup de l'épaisseur de surcouche, et ce, peut être en raison d'un changement de mécanisme de rayure à 40 nm de surcouche.

Cependant, seulement un nombre limité d'expérience a pu être réalisé. Pour confirmer les tendances observées, il faudrait un plus grand nombre de rayures. Concernant l'évolution de la largeur de la rayure celle-ci passe toujours par un maximum et diminue ensuite jusqu'à se stabiliser. Cette diminution de la largeur de la rayure est due à la croissance du tas de débris (caractérisé par l'augmentation de d_{bs} et de l) qui modifie les conditions de chargement.

5.3.1.3 Le régime stationnaire : entrée de la rayure dans un régime stable

Dans la sous-partie précédente, nous avons vu que la distance bille-surface (cf. figure 5.30), la position du front de délamination (cf. figure 5.33) ainsi que la largeur de la rayure (cf. figure 5.35) évoluent beaucoup sur les premiers millimètres de rayage. Cependant, après cette phase d'évolution, le régime transitoire, ces grandeurs caractéristiques se stabilisent : la rayure entre dans une phase stationnaire.

Mis à part le phénomène d'usure du tas de débris pour 200 nm de surcouche, nous assistons à une convergence de la distance bille-surface. En effet d_{bs} se stabilise à environ $1,8 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour les épaisseurs de surcouche de moins de 100 nm. Nous pouvons voir sur le graphique 5.35 que W se stabilise vers $35 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$. Même si la largeur de la rayure dépend de l'épaisseur de surcouche, cette dépendance est modérée dans la mesure où il y a un facteur 10 entre la surcouche la plus fine et la surcouche la plus épaisse. Ainsi, ces deux observations montrent que la rayure converge vers un état stable et que cet état stable dépend faiblement de l'épaisseur de la surcouche. Par contre, la troisième donnée expérimentale explorée se stabilise mais sa valeur de stabilisation dépend considérablement de l'épaisseur de surcouche (cf. figure 5.33). Cette grandeur caractéristique est un peu particulière, car elle dépend de l'histoire de la rayure. En effet, au cours de la rayure, le front de rayure avance de manière continue. Ainsi, la position de ce front est liée à la totalité du déroulement de la rayure et n'est pas un simple équilibre. Comme la rayure s'affranchit totalement de l'influence de la bille le fait que le front se stabilise plus loin veut simplement dire que le tas s'est plus déplacé pendant la phase de développement.

Finalement, le régime stationnaire dépend modérément de l'épaisseur de la surcouche, car il y a convergence de la largeur et de la distance bille-surface vers une valeur qui dépend modérément de l'épaisseur de surcouche. Ceci alors que le mécanisme de rupture du film dépend directement de l'épaisseur de surcouche. Cependant, si la dépendance de l'état final vis-à-vis de l'épaisseur de la surcouche est faible, elle n'est pas nulle. Il faudrait donc faire une série d'expérience avec plusieurs épaisseurs de surcouche et un nombre suffisant de rayures pour pouvoir voir la dépendance entre la largeur de la rayure (lorsqu'elle est stable) avec l'épaisseur de surcouche, à des ordres supérieurs. Il est aussi intéressant de noter que le tas de débris peut être instable, notamment pour les surcouches épaisses.

5.3.1.4 Les différentes morphologies de tas en fonction de l'épaisseur de surcouche

Nous avons vu que la rayure converge vers un état stable où un tas de débris raye un empilement avec des grandeurs caractéristiques constantes. Ce tas est composé de débris épars ainsi que d'une zone dense qui est responsable de la rayure. Cependant, la morphologie de ce tas de débris peut varier en fonction des différents paramètres ainsi que d'une rayure à l'autre. En figure 5.36 sont présentés plusieurs tas de débris représentatifs à différentes épaisseurs de surcouche. De manière générale, le tas est toujours composé de deux parties : une partie dense en blanc, qui est à l'origine de la rayure et une partie noire qui est composée de débris épars, ne participant pas à la rayure. Prenons maintenant les cas un par un, en fonction de l'épaisseur de surcouche.

- À 20 nm de surcouche il y a généralement peu de débris en dehors du tas, car ils s'agglomèrent tous dans le tas. Le tas est généralement assez pointu et avec peu de débris noir à l'avant. Le tas ne se fissure pas au cours de la rayure, c'est-à-dire qu'il reste entier. Sur la figure 5.36 (a) il est visible que l'arrière du tas est sur la première frange d'interférence. L'arrière du tas correspond donc au début de la rayure.
- Si nous regardons maintenant l'image 5.36 (b), qui correspond à une rayure avec 50 nm de surcouche, il y a beaucoup plus de débris noirs devant le tas et éjectés de part et d'autre. Nous remarquons que la zone blanche est plus courte et ne commence qu'à la cinquième frange. Cela est dû au fait que le tas perd de la matière dans la trace, raccourcissant ainsi le tas. Ainsi, contrairement aux apparences, le tas est fixe par rapport à la bille et croît par l'avant, avec les débris qui arrivent tandis qu'il perd de la masse par l'arrière.
- La morphologie du tas pour 200 nm de surcouche (cf. figure 5.36 (c)) est un peu différente, car beaucoup de débris sont charriés de part et d'autre de la partie dense en blanc, comme par un effet chasse-neige. Nous assistons également à une diminution progressive de la largeur du tas qui finit souvent par son effondrement. Le tas est généralement assez court et très loin devant la zone initiale de contact (plus de 100 μm), car le tas se délite par l'arrière. Autre différence notable : les bords de la rayure qui ne sont plus aussi droit qu'à 20 nm ou 50 nm de surcouche.
- Dans le cas d'une rayure sur un échantillon avec une surcouche de 500 nm de surcouche, comme nous l'avons dit, l'initiation est assez rare et se fait généralement sur un défaut de taille macroscopique (cf. partie 4.2.1.1). Cependant, lorsque la rayure s'initie, elle peut se propager. La morphologie du tas est assez différente (cf. figure 5.36 (d)), car il n'y a pas de zone blanche dense, mais seulement un tas de débris qui semble peu dense. Les bords de la rayure sont assez irréguliers. Une autre différence à noter est l'absence de débris à l'extérieur de la trace. En effet, il n'y a aucun débris charrié de part et d'autre du tas, mais en revanche beaucoup de débris dans la trace.

Afin d'expliquer ces différences de morphologie, nous pouvons formuler une hypothèse : l'argent a un rôle de liant dans le tas de débris. Ainsi, le tas à 20 nm ne se fissure pas alors que celui à 50 nm se fissure et se désagrège vers l'arrière. À 200 nm, il y a encore moins de liant, donc le tas se forme, mais est peu stable et s'use donc. De plus, pour 50 nm de surcouche, les débris qui sont éjectés du tas forment des amas alors qu'ils semblent beaucoup plus indépendants dans le cas 200 nm, car il y a moins d'argent pour les agglomérer. Enfin, à 500 nm, les débris ne s'agglomèrent pas en un tas de débris dense : il n'y a pas assez d'argent pour les agglomérer.

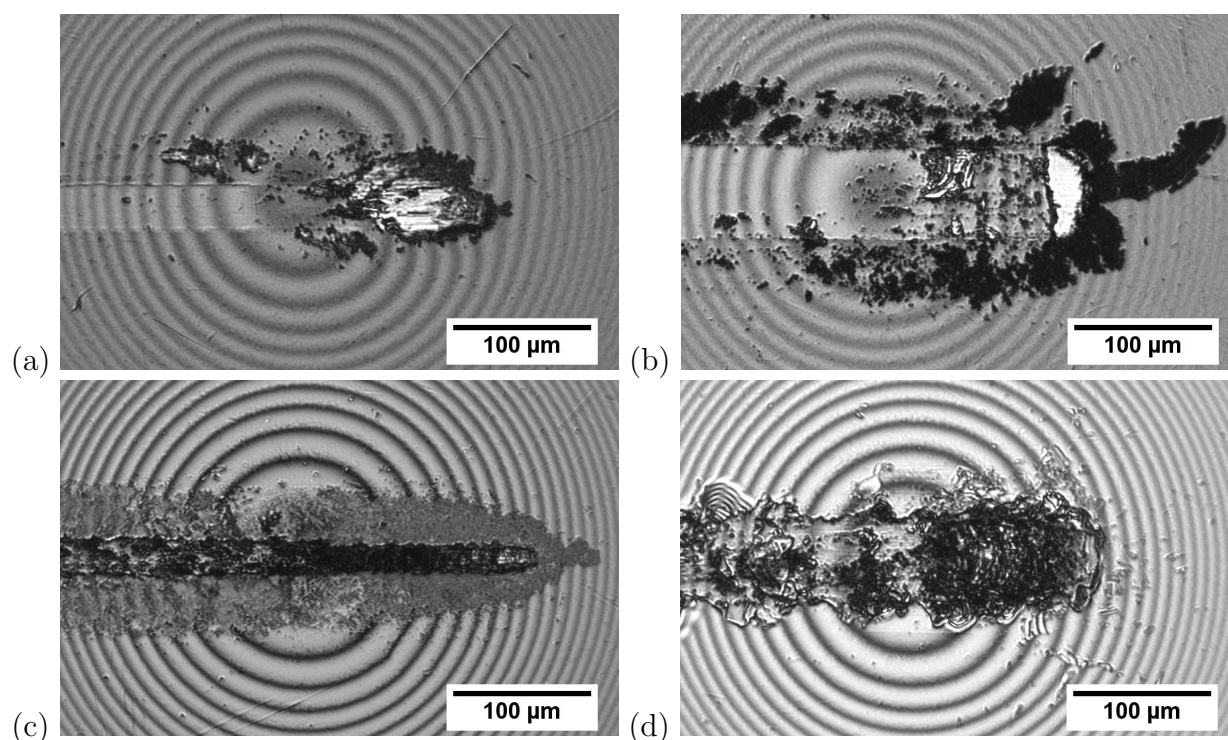


Figure 5.36 – Images de rayures prises au microscope in-situ sur des échantillons avec différentes épaisseurs de surcouche : (a) 20 nm, (b) 50 nm, (c) 200 nm et (d) 500 nm

5.3.2 Influence de la force et de la taille de la bille.

Pendant la phase de développement, un tas de débris se forme puis se stabilise lorsque la rayure entre dans la phase de propagation. Ce tas de débris modifie considérablement le chargement vu par l'empilement et entraîne une diminution de la largeur de la rayure. Jusqu'à présent, dans ce chapitre, la force était fixée à 2,5 N. Nous cherchons dans cette partie à étudier l'influence de la force appliquée sur la rayure.

5.3.2.1 Régime transitoire

Nous nous intéressons d'abord au régime transitoire dans le but de savoir quelle influence a la force sur le développement du tas de débris. Pour cela, une série d'expérience est réalisée sur un échantillon avec un empilement à 50 nm de surcouche, pour différentes forces normales de 0,5 N à 25 N.

Sur le graphique 5.37, nous pouvons voir que la pente initiale de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de L dépend de la force. Pour mieux mettre en évidence ce phénomène, la pente initiale de $d_{bs}(L)$ est tracée en fonction de la force (cf. figure 5.38). Cette pente décroît lorsque la force diminue, jusqu'à 10 N puis elle se stabilise. Il y a un rapport 6 entre la pente à faible force (moins de 1 N) et la pente à forte force (plus de 10 N). Un autre phénomène visible sur la figure 5.37 est le passage par un maximum de d_{bs} avant une diminution puis une stabilisation. La longueur de rayure pour laquelle le maximum est atteint est d'autant plus faible que la force est faible.

Sur cette figure, il est clairement visible que plus la force est grande, plus le régime transitoire est long. Pour 25 N, la stabilisation n'est pas encore atteinte après 20 mm de rayure. Cette plus grande distance de stabilisation est directement à mettre en lien avec la pente initiale de la courbe, qui est d'autant plus faible que la force est élevée (cf. figure 5.39). L'effet de la force est donc très important sur la dynamique de formation du tas de débris.

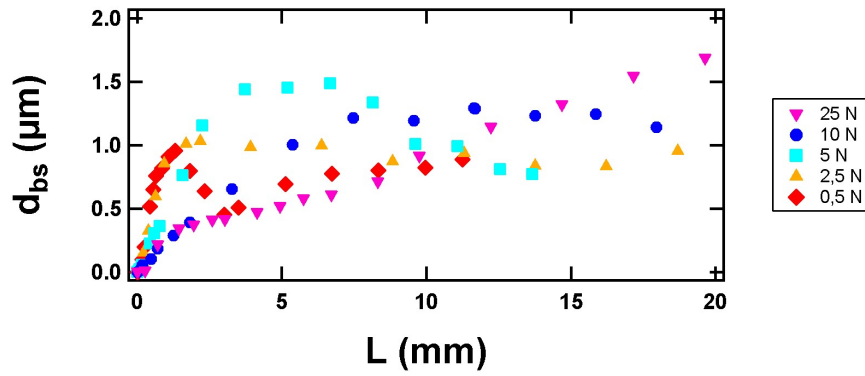


Figure 5.37 – Évolution de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de rayage (L), pour une rayure sur un échantillon avec 50 nm de surcouche et pour différentes forces.

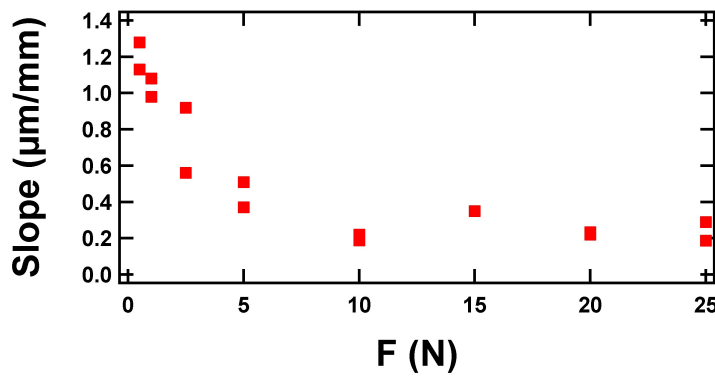


Figure 5.38 – Pente initiale de la distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de rayage L , en fonction de la force appliquée (F).

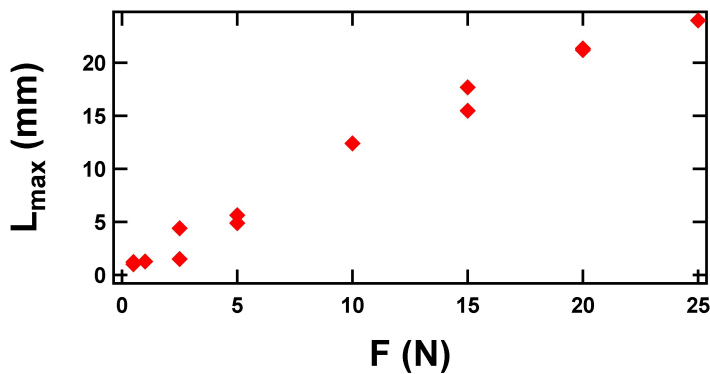


Figure 5.39 – Longueur de rayure pour laquelle est atteint le maximum de la distance bille-surface (L_{max}) en fonction du chargement (F). L_{max} a été calculé en prenant la moyenne des deux positions de à 0,9 $d_{bs,max}$, avec $d_{bs,max}$ la distance bille-surface maximale. Pour $F = 20$ N et $F = 25$ N, la phase de décroissance étant peu importante, il s'agit de la position de $d_{bs,max}$.

Une autre grandeur caractéristique de la dynamique de formation du tas de débris est la distance entre le centre initial du contact et la position du front de rayure (l). Cependant, il a été vu que le tas de débris ne commence réellement à se former qu'à partir de la sortie

de la zone de contact (cf. partie 5.1.1). Or, la taille de la zone de contact dépend fortement de la force. La meilleure grandeur caractérisant l'avancée du front de rayure n'est donc pas l mais $l - a$, la distance entre le front de rayure et la sortie de la zone initiale de contact. Son évolution en fonction de L est tracée sur la figure 5.40. On constate que plus la force est élevée, plus l'avancée du front de délamination est importante.

Nous avons finalement mis en évidence un phénomène grâce aux deux grandeurs caractéristiques d_{bs} et l : plus la force est grande et plus le tas croît en longueur plutôt qu'en hauteur. Pour caractériser ce phénomène de manière plus quantitative, le paramètre α est calculé et tracé en fonction de F sur la figure 5.41 pour les différentes expériences mise en œuvre (cf. partie 5.2.2), entre 0 et L_{max} . On constate que α décroît en fonction de la force. Cela veut dire que plus la force est élevée, plus un débris a tendance à aller devant le tas (plutôt qu'en dessous), ce qui a pour effet que le tas de débris a tendance à croître en longueur plutôt qu'en hauteur.

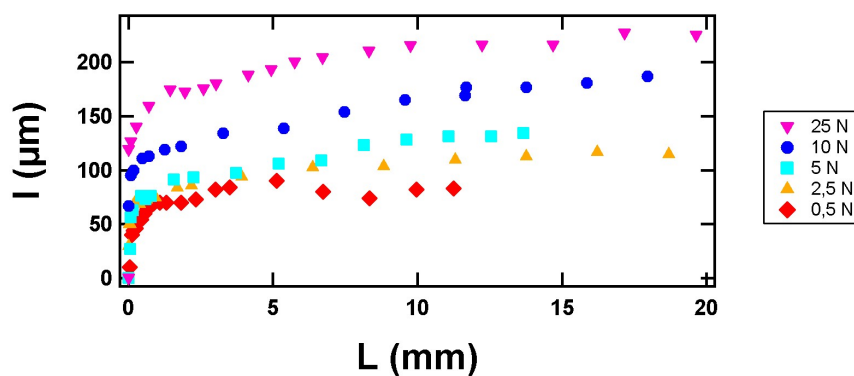


Figure 5.40 – $l - a$ en fonction de la longueur de la rayure L pour une rayure sur un échantillon avec 50 nm de surcouche et pour différentes forces.

En fait, plus la force est élevée, plus la contrainte normale exercée par le tas est élevée. Si la contrainte normale est plus élevée, le tas oppose plus de résistance aux débris pour que ceux-ci se placent en dessous, ce qui explique le résultat précédent.

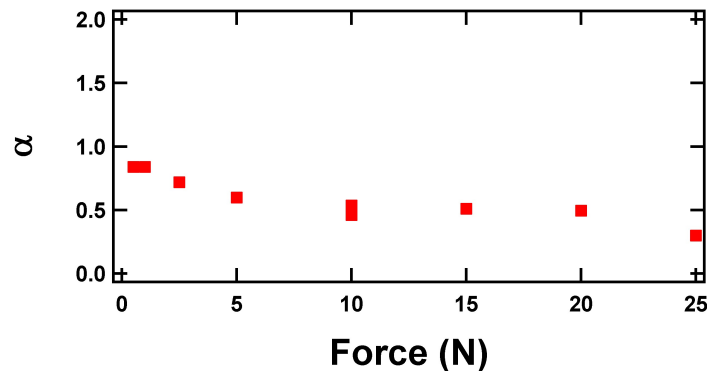


Figure 5.41 – Coefficient α calculé à partir du modèle de développement du tas de débris en fonction de la force appliquée (F).

Nous avons vu que la formation d'un tas de débris impacte directement la largeur de la rayure. Comme la force a un impact direct sur le tas de débris, il est important de connaître son influence sur la largeur de la rayure. Cependant pour éviter le biais de la largeur initiale

de contact qui naturellement dépend de F , nous traçons la valeur adimensionnée de W par $2a$ (calcul de Hertz du diamètre de contact) sur la figure 5.42.

Tout d'abord, on observe pour toutes les forces normales une partie croissante qui correspond au développement en triangle et une partie décroissante qui correspond à la formation du tas de débris. De plus, on constate que plus la force est élevée, plus la longueur de rayure nécessaire pour que la courbe se stabilise est grande. En fait, il s'agit de la même constatation que pour $d_{bs}(L)$, confirmant ainsi le lien entre l'évolution de la hauteur et la diminution de la largeur. Il est important de noter ici que pour les grandes forces (25 N) la rayure est trop courte pour obtenir une stabilisation.

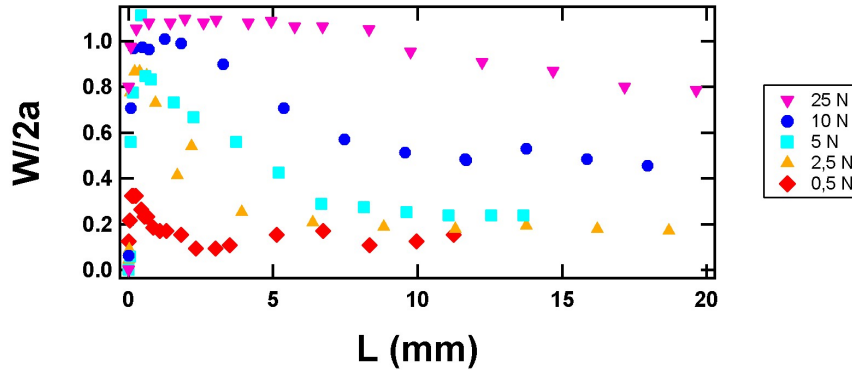


Figure 5.42 – Largeur de rayure adimensionnée par le diamètre initial du contact ($W/2a$) en fonction de sa longueur (L), pour une rayure sur un échantillon avec 50 nm de surcouche et pour différentes forces.

5.3.2.2 Régime stationnaire

Comme nous venons de le voir, la durée du régime transitoire dépend beaucoup de la force normale, car plus celle-ci est grande et plus le régime transitoire est long. Cependant, il y a dans chaque cas une stabilisation des différentes grandeurs caractéristiques, signe que la rayure entre dans son état stationnaire. L'étude de cet état stationnaire est l'objet de ce paragraphe.

Sur la figure 5.43 est tracé la distance bille-surface à l'équilibre ($d_{bs,eq}$) en fonction de la force (F). Nous pouvons voir que cette distance dépend de la force appliquée. Ainsi à forte force le tas de débris a tendance à lever plus la bille. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les débris ont plus de difficulté à aller sous le tas de débris lorsque la force est plus importante. Cependant, comme la transition est plus longue la bille se lève plus en fin de compte.

Sur la figure 5.42, la largeur passe toujours par un maximum avant de converger vers une valeur minimale et stable. Pour chaque rayure, la largeur maximale est mesurée (W_{max}) ainsi que la valeur de stabilisation (W_{min}). Ces largeurs sont adimensionnées par $2a$ sur la figure 5.44. La largeur W_{max} correspond à la largeur de rayure avant la construction du tas de débris. Cette largeur de rayure correspond donc à la largeur imposée par le chargement de la bille sur la surface.

W_{max} est la largeur de rayure imposée par le chargement de la bille sur la surface (tas de débris non formé). Nous supposons que cette largeur de rayure est liée à la contrainte principale dans le plan, imposé par la bille et que nous notons σ_1 . Dans la mesure où le tas de débris n'est pas encore formé, cette contrainte est calculée en supposant un contact glissant entre une bille et une surface et ce, pour les différentes forces [Hamilton, 1983] (cf.

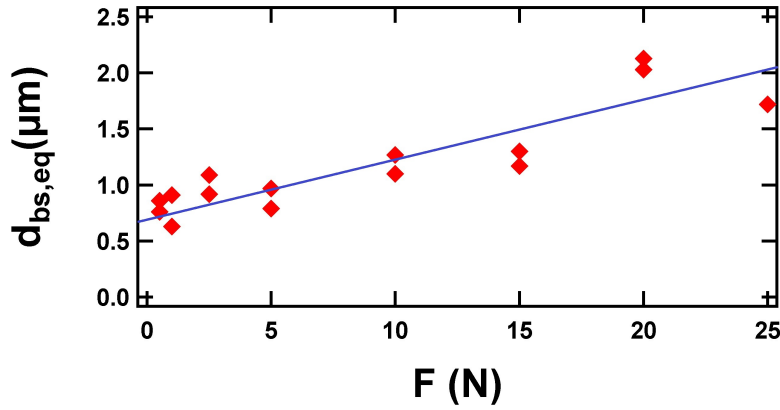


Figure 5.43 – Distance bille-surface à l'équilibre ($d_{bs,eq}$) en fonction de la force (F). La surcouche a une épaisseur de 50 nm. La ligne bleue est un guide pour les yeux.

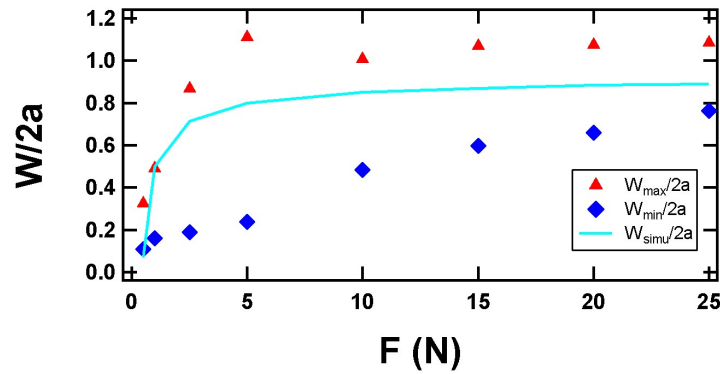


Figure 5.44 – Largeur de rayure adimensionnée par le diamètre initial du contact $W/2a$ en fonction de la force normale F pour 50 nm de surcouche avec $W_{max}/2a$ la largeur maximale expérimentale ($\blacktriangle$), $W_{min}/2a$ la largeur finale expérimentale ($\blacklozenge$) et $W_{simu}/2a$ largeur de rayure simulée à partir du profil de contrainte dans le plan ($\blacksquare$).

partie 1.3.2). Afin de calculer la contrainte principale dans le plan, il est nécessaire d'évaluer un coefficient de frottement. Pendant une rayure sur un échantillon avec 50 nm de surcouche celui-ci a été mesuré à 0,2, lorsque la rayure est stable (cf. figure 5.55). Nous prendrons cette valeur bien que celle-ci corresponde au frottement entre le tas de débris (stable) et la sous-couche de ZnO. Nous obtenons alors le champ de contrainte principale dans le plan (cf. figure 5.45 (a)). Ensuite, on représente l'évolution de σ_1 (cf. figure 5.45 (b)), le long de la ligne verticale qui passe par le centre du contact et perpendiculairement à la direction de rayage (ligne rouge sur la figure 5.45 (a)). Sur cette courbe, nous supposons que dès qu'une contrainte seuil σ_{simu} est dépassée alors la surface est considérée comme rayée sur une largeur W_{simu} . Il faut cependant, faire une estimation de σ_{simu} . Dans le cas d'une rayure à $F = 1$ N, $W_{simu}/2a = W_{max}/2a$, on obtient une valeur de σ_{simu} de -0,37 GPa. En supposant que cette contrainte seuil ne dépend pas de la force, nous obtenons alors la courbe W_{simu} ($\blacksquare$).

La courbe de la largeur simulée a la même allure que la courbe expérimentale de la largeur maximale W_{max} . Nous pouvons donc conclure que W_{max} est bien fixé par le profil de contrainte.

W_{min} est la largeur atteinte lorsque le tas de débris est stable. Cette largeur résulte donc de l'interaction entre le tas de débris et la surface. L'influence du tas de débris sur la largeur de la rayure est liée à l'écart entre W_{max} ($\blacktriangle$) et W_{min} ($\blacklozenge$). Or l'écart entre les deux courbes

est d'autant plus faible que la force est élevée. Ainsi, à forte force, le tas de débris a plus de difficulté à modifier le chargement imposé par la bille et imposer son propre chargement. La largeur de la rayure redevient alors pilotée par celle-ci. C'est d'ailleurs confirmé par le fait que W_{min} se rapproche de $2a$. Ce résultat est assez étonnant car la morphologie du tas de débris dépend peu de la force (cf. figure 5.46) et la distance bille-surface à l'équilibre est plus grande pour les fortes force (cf. figure 5.43).

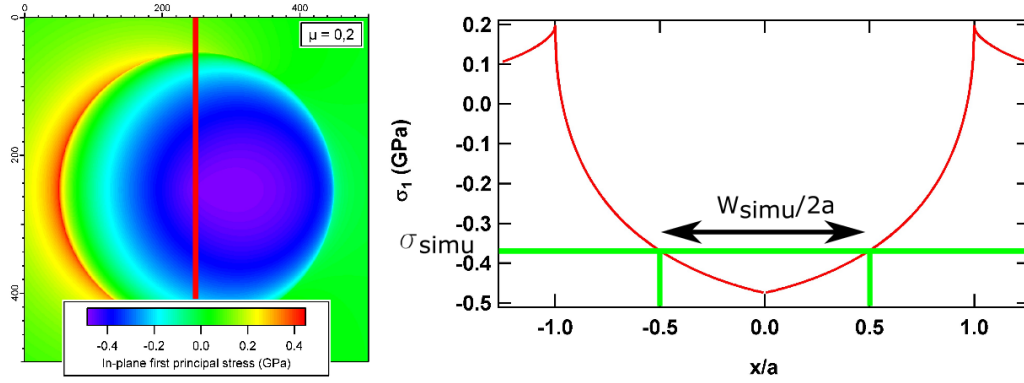


Figure 5.45 – À gauche, contrainte principale dans le plan calculée pour un contact glissant ($F = 1$ N) et à droite contrainte principale dans le plan le long de la ligne rouge.

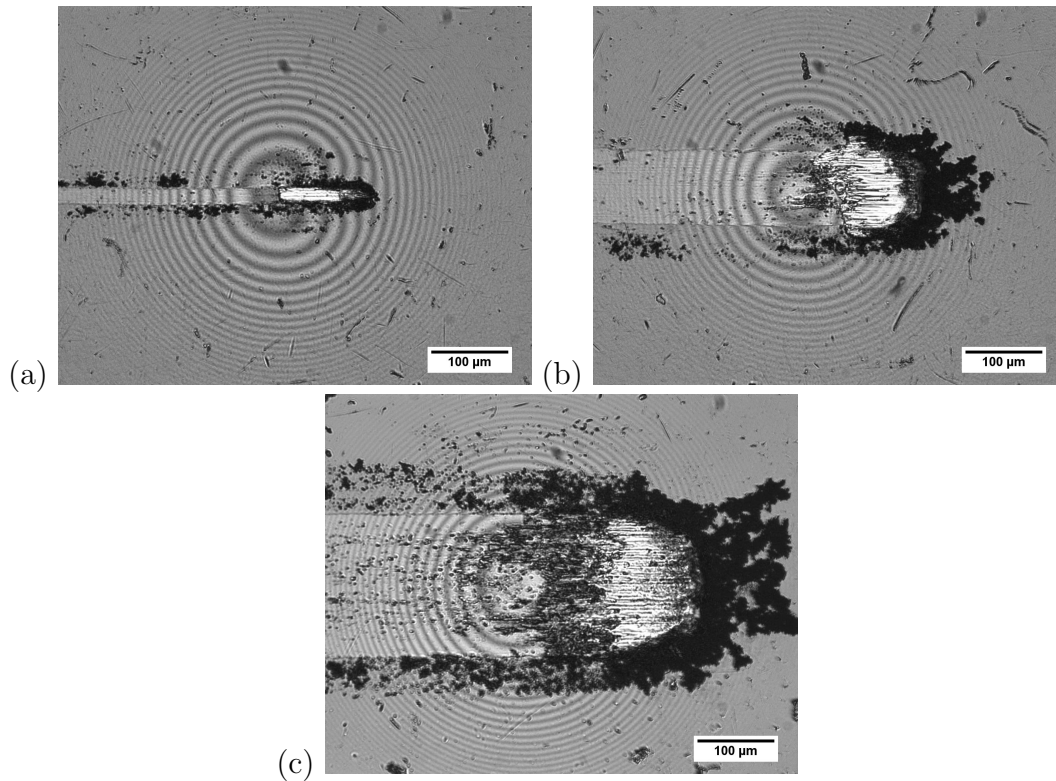


Figure 5.46 – Images de rayures au microscope in-situ après 20 mm de rayage pour différentes forces : (a) 2,5 N, (b) 10 N et (c) 25 N.

Pour confirmer ces tendances et l'importance de la contrainte principale dans le plan, une série d'expériences est faite, avec d'autres tailles de billes sur un empilement avec 50 nm de surcouche. La taille de la bille a une influence considérable sur le champ de contrainte

puisque pour une même force, si la bille est plus petite alors la pression est plus élevée. Les rayures font 12 mm de longueur et leur largeur est tracée sur le graphique 5.47 (a) en fonction de la force normale F . Sur ce graphique, deux régimes sont visibles : le premier, à faible force (moins de 10 N), où la largeur de la rayure dépend assez peu de la taille de la bille et le second, à force élevée, où la largeur de la rayure dépend fortement de la taille de la bille. En adimensionnant W par $2a$, nous remarquons qu'à forte force, la largeur de la rayure est proche de $2a$. Il y a donc deux régimes : celui à faible force, pour lequel c'est le tas de débris qui pilote la largeur de la rayure. En effet, il joue le rôle d'intermédiaire entre la bille et la surface et c'est donc lui qui impose le champ de contrainte, de telle sorte que la bille ne joue plus aucun rôle à part transmettre la force. En revanche, à forte force, le tas de débris est trop fin pour modifier le champ de contrainte imposé par la bille. Ainsi, le profil de contrainte est peu modifié, et est sensiblement le même que celui sans tas de débris. La largeur de la rayure est donc proche de $2a$, la taille du contact sans tas de débris. Ce résultat est à prendre avec précaution, en effet, pour les fortes charges (> 10 N) la phase de transition est plus longue donc une rayure de 12 mm n'est pas suffisante pour avoir un tas de débris complètement stabiliser. Cependant, nous retrouverons cette distinction entre faible force et forte force avec une bille de 1 mm et de 6 mm, billes pour lesquelles la rayure est stable avant 12 mm (cf. figure 5.48).

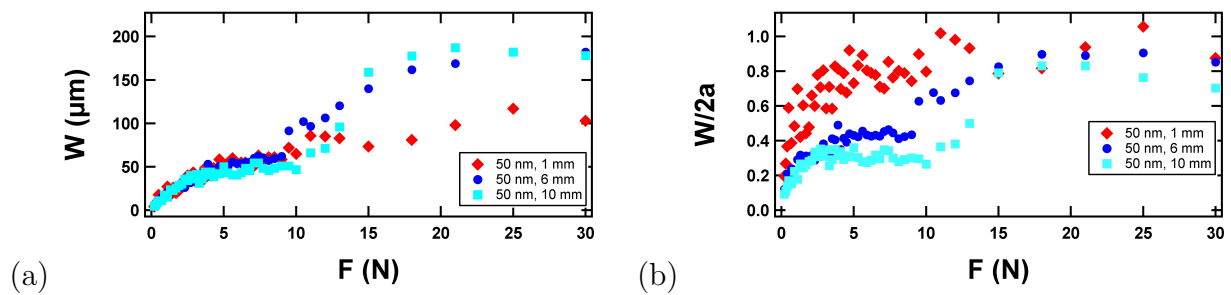


Figure 5.47 – (a) Largeur de rayure (W) et (b) largeur de rayure adimensionnée par $2a$ ($W/2a$), en fonction de la force (F) pour des rayures de 12 mm sur un échantillon avec 50 nm de surcouche.

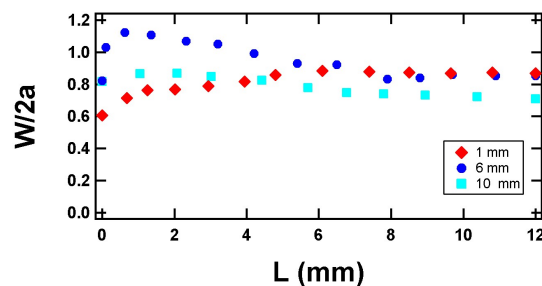


Figure 5.48 – Largeur de rayure adimensionnée ($W/2a$) en fonction de sa longueur (L) pour trois tailles de billes, sur un empilement avec une surcouche de 50 nm et une force de 30 N. Les mesures ont été effectuées post-mortem à l'aide d'un microscope optique.

Au début de la rayure, sa largeur augmente jusqu'à atteindre un maximum. Cette largeur maximale peut être prédite en calculant le champ de contrainte d'une bille glissant sur une surface. Lorsque les débris s'accumulent, la distance bille-surface augmente et la largeur de la rayure diminue jusqu'à se stabiliser : on entre dans le régime stationnaire. Pendant ce régime, la largeur de la rayure n'est plus imposée par le champ de contrainte hertzien. Le

tas de débris modifie profondément la rayure, notamment à faible charge où la largeur de la rayure ne dépend pas de la taille de la bille. Dans ce cas, la largeur de la rayure ne dépend alors que de l'interaction entre le tas de débris et la couche. Dans les paragraphes précédents, la force était de 2,5 N, ce qui est bien dans le régime où le tas de débris a une forte influence. En revanche, pour les fortes forces, l'influence du tas est considérablement réduite.

5.3.3 Rôle du coefficient de frottement

Afin de mieux comprendre le rôle du coefficient de frottement entre la bille et la couche de surface, une rayure est effectuée avec un changement brutal de coefficient de frottement. Pour cela, un échantillon a été texturé par masquage (cf. figure 5.49). Il comprend une partie avec un empilement ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄, avec 50 nm de surcouche et une autre avec en plus une couche de 2 nm de TiO_x vieilli pendant deux semaines à l'air libre (la partie sans TiO_x restant isolée sous le masque pour limiter le vieillissement). Le TiO_x est une surcouche connue à SGR pour faire baisser le coefficient de frottement (0,9 pour le Si₃N₄ et 0,2 pour le TiO_x vieilli). L'échantillon est rayé dans le sens TiO_x vers Si₃N₄ comme en figure 5.50, puis dans l'autre sens comme en figure 5.51.

Lors de la transition du faible coefficient de frottement au fort coefficient de frottement, en figure 5.50, le changement de largeur de rayure est instantané, la rayure passe d'une faible largeur à une forte largeur. En revanche dans l'autre sens, la diminution n'est pas instantanée, car la rayure met plus de 700 µm à diminuer de largeur.

Nous avons une influence du coefficient de frottement, car la rayure est moins large lorsque le coefficient de frottement est plus faible. Ce phénomène s'explique facilement par le fait que le chargement de la bille se transmet à la couche par frottement entre le tas et la couche. Lors de la transition d'une partie de l'échantillon à l'autre, nous observons donc une diminution de la largeur de la rayure.

Lors de la transition fort frottement/faible frottement, la modification de W n'est pas instantanée. Ce phénomène peut être expliqué en considérant que c'est le tas de débris qui raye et non la bille. En effet, pour se retrouver dans le cas d'une rayure sur un empilement avec un faible coefficient de frottement, il faut renouveler toute la partie inférieure du tas. Si une partie du tas n'est pas renouvelée, le risque est de réinitier la rayure.

Pourtant, la transition d'un faible coefficient de frottement à un fort coefficient de frottement s'accompagne immédiatement d'un changement de largeur. Dans ce sens, il ne suffit que de changer l'avant du tas pour que celui-ci endommage la couche sur une grande largeur. Si une partie du tas est renouvelée alors cette partie produit une rayure.

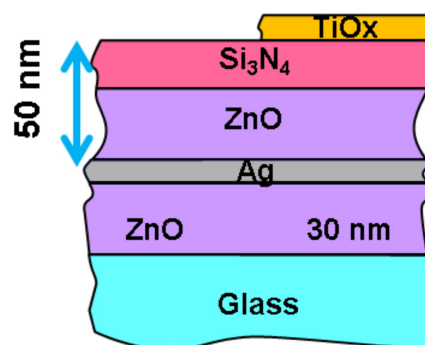


Figure 5.49 – Représentation schématique d'un empilement présentant une transition de couche de surface.

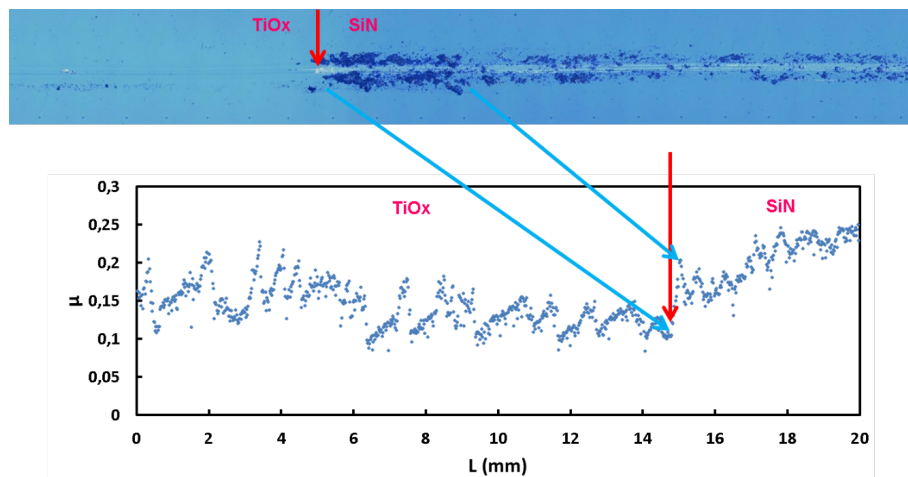


Figure 5.50 – Passage d’une zone de faible coefficient de frottement à une zone de fort coefficient de frottement. La rayure va de gauche à droite et la surcouche fait 50 nm.

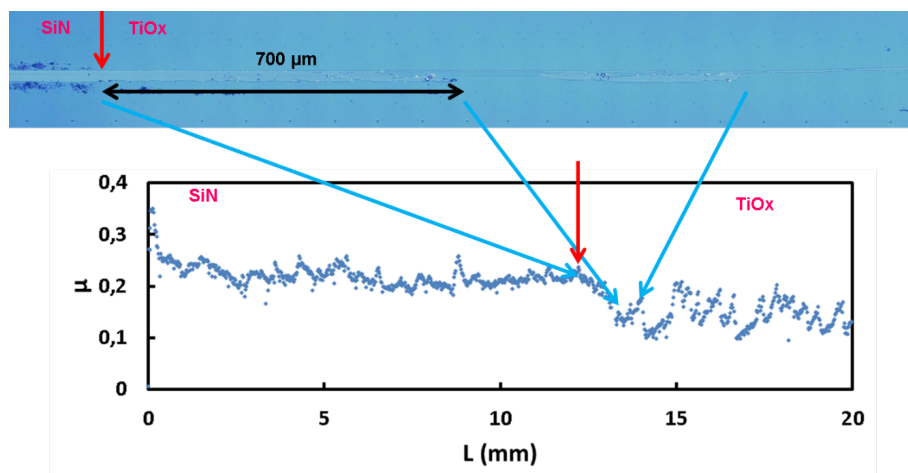


Figure 5.51 – Passage d’une zone de fort coefficient de frottement à une zone de faible coefficient de frottement. La rayure va de gauche à droite et la surcouche fait 50 nm.

Cette expérience simple montre donc l’importance du tas de débris et de son interaction avec la couche. La composition du tas a probablement une influence sur cette interaction.

5.3.4 Rôle de l’adhésion

Sur un empilement verre/ZnO/NiCr/Ag/NiCr/ZnO/Si₃N₄, une série de rayures a été réalisée. Les rayures font 12 mm de long et sont faites à des charges différentes avec deux billes de 1 mm et 10 mm. Dans le cas d’un échantillon avec bloqueurs, la couche de 10 nm d’argent est située entre deux couches de 1 nm de NiCr. Ces couches de NiCr permettent d’augmenter l’adhésion de la couche d’argent sur la couche de ZnO ainsi que la couche de ZnO sur celle d’argent. L’adhésion de l’empilement avec la couche de NiCr n’a pu être mesurée avec précision, car elle est trop élevée (fissure sur la mauvaise interface). Cependant, il a été établi par clivage qu’elle est de plus de 2,5 J/m² (valeur de l’adhésion de l’interface qui se décolle au test de clivage). L’adhésion de la couche d’argent sans bloqueur est de 1 J/m² (mesure au test de clivage). Sur la figure 5.52, on constate qu’à faible force (moins de 10 N), que ce soit pour la bille de 1 mm ou celle de 10 mm l’influence des bloqueurs sur

la largeur de la rayure est très grandes. À forte force pour la bille de 1 mm les bloqueurs ont peu d'influence sur la largeur de la rayure : la largeur de la rayure tend vers $2a$ quelle que soit l'adhésion. Contrairement au cas avec la bille de 10 mm de diamètre où l'influence des bloqueurs reste importante.

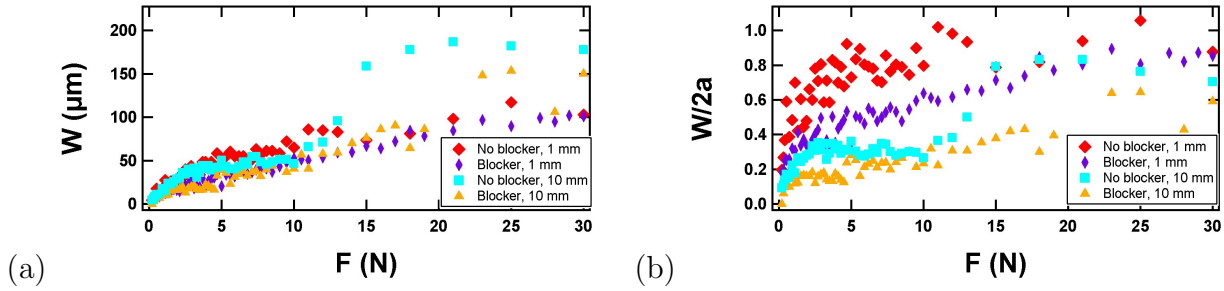


Figure 5.52 – (a) Largeur de rayure (W) et (b) largeur de rayure adimensionnée par $2a$ ($W/2a$), en fonction de la force (F) pour 50 nm de surcouche sans bloqueurs et avec une bille de 1 mm (◆), avec bloqueurs et avec une bille de 1 mm (◆), sans bloqueurs et avec une bille de 10 mm (■) et avec bloqueurs et avec une bille de 10 mm (▲).

Cette différence de comportement est due au fait qu'à faible force, il y a une réelle interaction entre le tas de débris et l'empilement, ce qui fait que l'adhésion a une grande influence. Cela est prédit par le mécanisme de rayure : délaminer la couche est d'autant plus facile que l'adhésion est faible. À forte force, l'effet est amoindri, car la largeur est égale à $2a$ en raison du profil de contrainte très piqué.

Nous refaisons les simulations de largeur de rayure en prenant en compte une adhésion 3 fois supérieure (cf. figure 5.53). D'après le mécanisme, la contrainte de délamination est en racine de l'adhésion (cf. équation 5.6). Le critère σ_{simu} est lié à cette contrainte de délamination et donc multiplié par $\sqrt{3}$. Sur le graphique de la figure 5.53, la largeur de la rayure converge d'autant plus rapidement vers $2a$ que la bille est petite et que l'adhésion est faible. C'est en accord avec les expériences sur la figure 5.52, dans les régimes des forces élevées. Nous remarquons également sur ce graphique que pour que la largeur de la rayure dépende de W il faut à la fois une bille large et une force faible.

Ainsi, l'adhésion a d'autant plus d'influence que la bille est grande et que la force est faible. À faible force et à taille de bille importante, c'est l'interaction entre le tas de débris et la couche qui fixe la largeur de la rayure. Cette interaction dépend beaucoup de l'adhésion et il est donc a priori possible de d'évaluer celle-ci par un test de rayage. En revanche, à forte force ou à taille de bille faible, le tas de débris a moins d'influence et la largeur de la bille est fixée par le profil de contrainte. Ce profil étant très pentu sur les bords, la largeur de la rayure est alors proche de $2a$ et dépend peu de l'adhésion et il est alors impossible de d'évaluer celle-ci par un test de rayage.

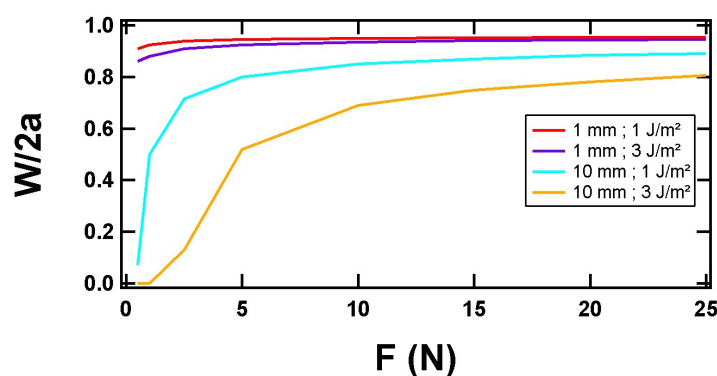


Figure 5.53 – Largeur de rayure simulée à partir du profil de contrainte principale dans le plan pour différentes adhésions et diamètres de bille.

5.3.5 Changement du liant : le cas du carbone

Afin de comprendre quel est le rôle de la couche d'argent dans la rayure, celle-ci été remplacée par une couche de carbone. Il s'agit des mêmes couches de carbone que dans la partie 4.2.3. Il y a donc deux différentes couches de carbone, le carbone C1 déposé en chauffant un fil de carbone et le carbone C2 déposé par voie magnétron. En outre l'épaisseur de la surcouche varie également.

Dans le cas du carbone C1 (cf. figure 5.54), nous remarquons d'abord que la morphologie du tas de débris n'est pas la même que dans le cas avec argent. En effet, il n'y a pas de zone blanche. De plus, la rayure s'arrête au bout de quelques millimètre pour les surcouches de 50 nm et de 200 nm. Le coefficient de frottement pendant la rayure a été mesuré à $\mu_r = 0,1$ (cf. figure 5.55). Ce coefficient de frottement est donc plus faible que pour une rayure sur un empilement avec argent. L'adhésion a également été mesurée au clivage et est de $0,2 \text{ J/m}^2$.

Le fait que la rayure s'arrête est assez étonnant puisque l'adhésion de la couche de carbone est beaucoup plus faible que celle de l'argent sur le ZnO (1 J/m^2). Cependant, pour générer une rayure, il faut à la fois une adhésion faible (pour pouvoir délaminer la couche) et un coefficient de frottement élevé pour transmettre la contrainte à l'empilement. Si la rayure s'arrête, c'est donc que le coefficient de frottement est trop faible. Malgré le fait que la couche adhère moins, le tas transmet moins de contrainte à l'empilement et donc glisse sur la couche. Cependant, la rayure ne s'arrête pas dans le cas des surcouches est trop fines. On retrouve ainsi le fait que pour des surcouches fines la rayure est plus facile.

Si nous prenons maintenant le cas du carbone C2, en figure 5.56. Nous remarquons que la morphologie du tas est également un peu différente de ce qui se passe avec l'argent puisqu'il n'y a pas deux zones distinctes, blanche et noire, mais un amas de débris qui fait la même hauteur que le tas formé en présence d'argent (la distance bille-surface se stabilise à $1,5 \mu\text{m}$). De plus, avec ce carbone, il n'y a pas disparition de la rayure, et ce, quelle que soit l'épaisseur de surcouche. L'adhésion de cette couche de carbone est de $0,8 \text{ J/m}^2$ donc sensiblement identique à l'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO. Ainsi, même si cette couche de carbone est plus adhérente que la précédente, la rayure ne s'arrête pas car le coefficient de frottement est plus élevé (cf. figure 5.55). Le tas de débris transmet donc une contrainte suffisante pour délaminer la couche, la rayure se produit. Nous nous retrouvons alors dans un cas similaire à celui d'une rayure sur un échantillon avec une couche d'argent.

Afin de mieux comprendre les différences de morphologies au niveau du tas de débris, un tas de débris formé au cours d'une rayure sur un échantillon contenant du carbone de type 2 est visualisé au MEB (cf. figure 5.57). Sur ces images, les débris y sont de taille multiples, mais certains sont plus grands ($5 \mu\text{m}$) et sont moins agglomérés (feuillets d'épaisseur

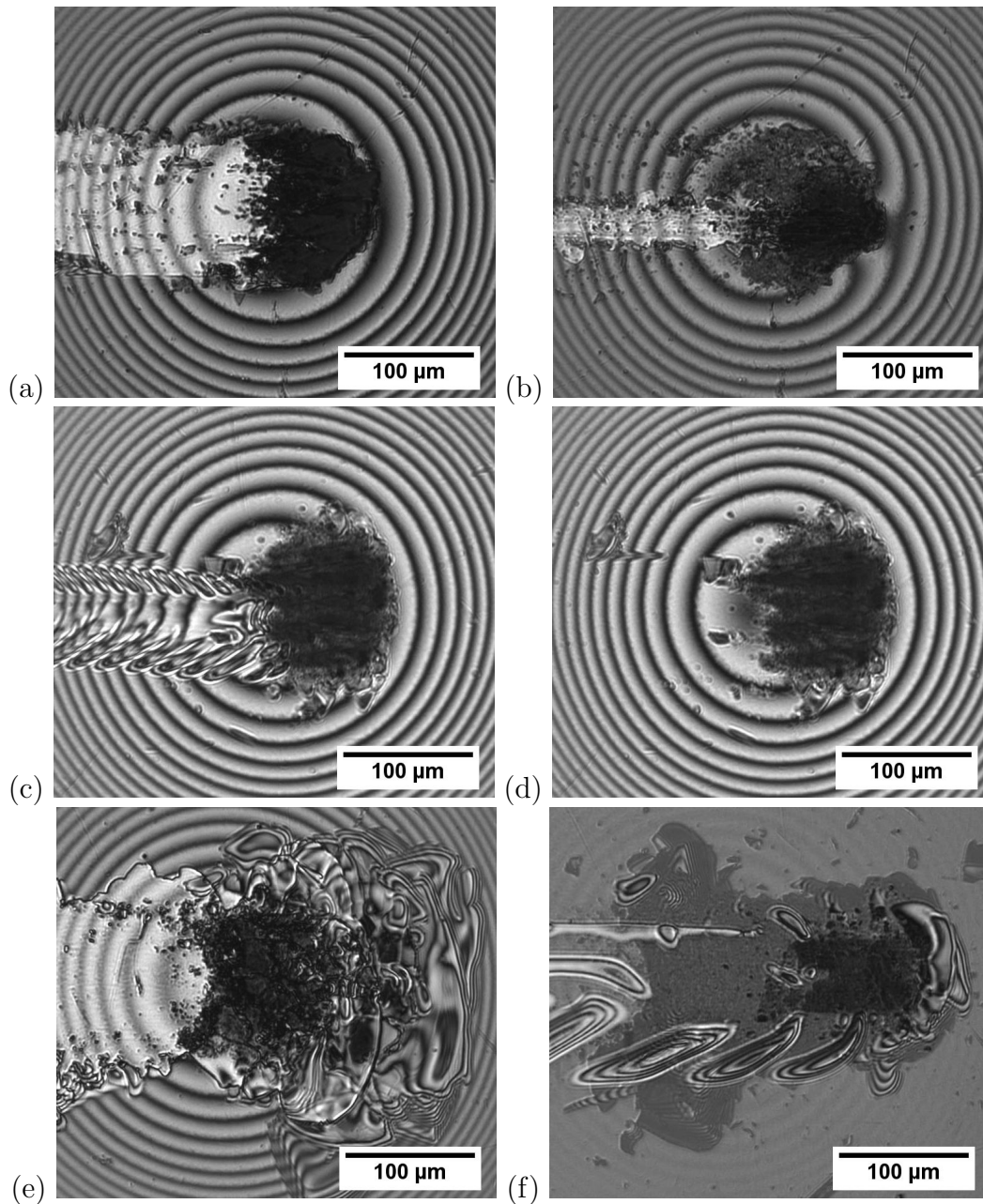


Figure 5.54 – Images de rayures sur un empilement verre/ZnO/C1/ZnO/Si₃N₄ prises au microscope in-situ, à différentes longueurs de rayure (L) et pour différentes épaisseurs de surcouche (h). La couche de carbone (de type 1) fait 8 nm d'épaisseur. (a) $L = 5$ mm et $h = 20$ nm, (b) $L = 10$ mm et $h = 20$ nm, (c) $L = 5$ mm et $h = 50$ nm, (d) $L = 10$ mm et $h = 50$ nm, (e) $L = 5$ mm et $h = 200$ nm et (f) $L = 10$ mm et $h = 200$ nm.

unique) que dans le cas de l'argent. Il y a cependant une partie assez dense, responsable de l'endommagement. Le fait que les débris ne soient pas agglomérés montre bien l'importance de la présence d'argent dans la formation du tas de débris.

Ces deux séries d'expériences avec des couches de carbone permettent de mieux comprendre l'interaction entre le tas de débris et l'empilement. Si le tas agglomère des débris (comme le carbone C1) qui ont pour effet de diminuer la friction alors, comme c'est le tas de débris qui transmet la contrainte à l'empilement, celle-ci diminue. La contrainte étant plus faible, la rayure peut cesser. Ainsi, une couche qui adhère moins peut très bien ne pas se rayer si le tas incorpore des éléments qui font baisser la friction. En outre la morphologie du

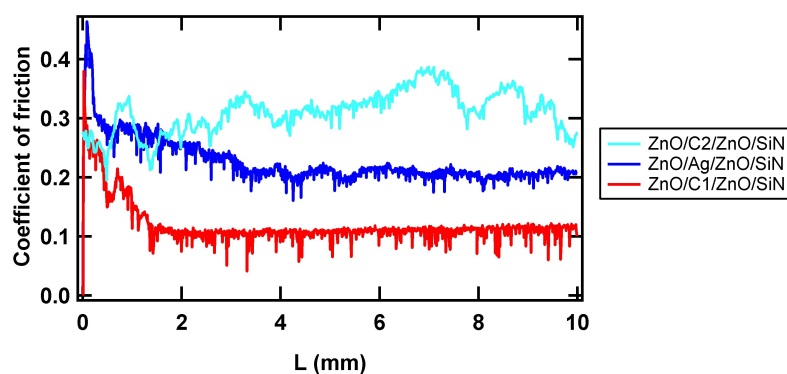


Figure 5.55 – Coefficient de frottement au cours d'un rayage d'échantillons contenant une couche d'argent, de carbone de type 1 ou de carbone de type 2. La surcouche fait 50 nm d'épaisseur.

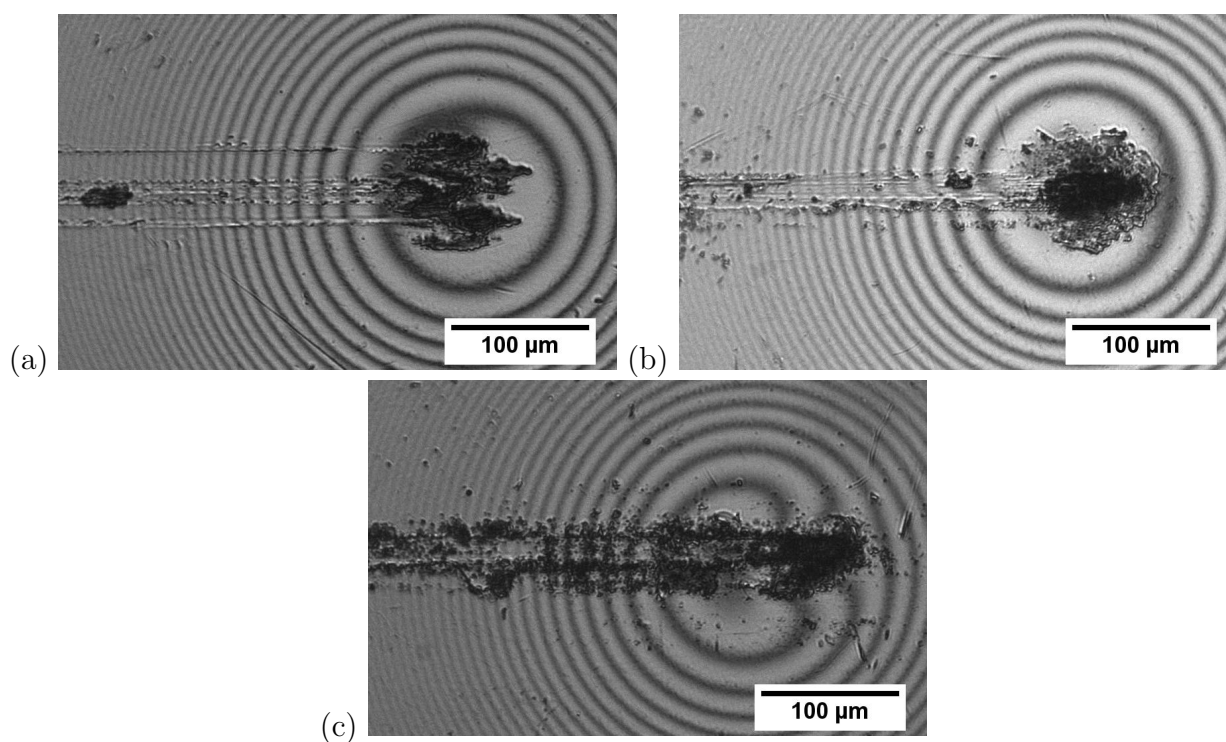


Figure 5.56 – Rayure sur un empilement verre/ZnO/C2/ZnO/Si₃N₄. La couche de carbone fait 5 nm d'épaisseur et la surcouche fait : (a) 20 nm, (b) 50 nm et (c) 200 nm.

tas de débris dépend beaucoup des éléments qui le constituent.

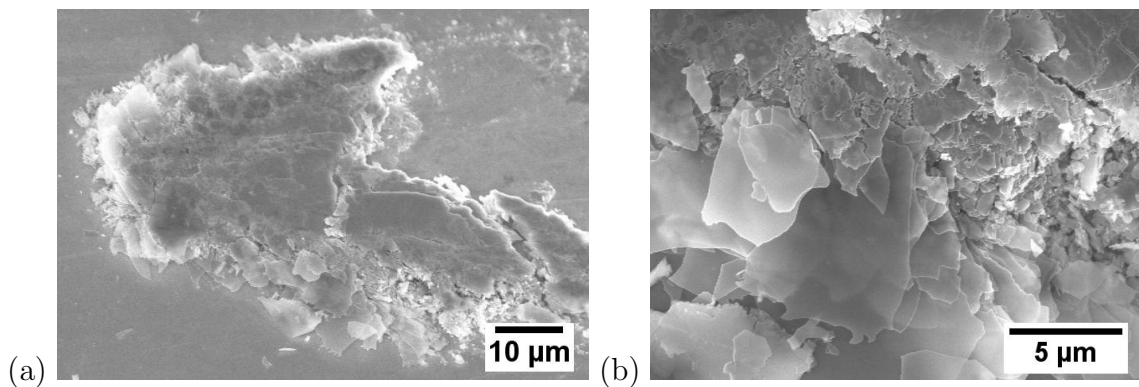


Figure 5.57 – Images MEB d'un tas de débris formé au cours d'un rayage d'un empilement avec une couche de carbone de type 2 et une surcouche de 50 nm d'épaisseur

5.4 Conclusion

Après la phase d'initiation, la rayure entre dans une phase transitoire, durant laquelle le contact entre la bille et l'empilement se modifie. Cette phase est divisée en deux périodes : le développement en triangle puis la construction d'un tas de débris.

La première période se produit sur quelques fois la taille initiale du contact. Durant cette période, la largeur de la rayure augmente de manière constante jusqu'à atteindre une valeur maximale, imposée par le chargement de la bille. Il se produit également un effet accordéon puisque les couches plissent les unes devant les autres. Durant cette période le front de délamination avance jusqu'à sortir de la zone initiale de contact. Lorsque le front sort de cette zone, un peu d'espace se libère entre la bille et la surface, ce qui modifie le confinement. Cette modification du confinement permet la propagation de cloques dans des conditions bien précises. Elles se forment lorsque le confinement fait environ 150 nm pour les échantillons avec 200 nm ou 300 nm de surcouche. Lorsque le confinement diminue (i. e. lorsqu'il y a plus d'espace entre la bille et la surface) alors, ces cloques ne se propagent plus.

Lorsque le front de délamination avance le confinement est modifié. De plus en plus de débris s'accumulent au niveau de la zone d'endommagement. Dans certains cas, comme avec une surcouche de 100 nm d'épaisseur, un phénomène de seconde initiation peut être vu à la sortie de la zone de contact. En effet, la rayure s'arrête puis est réinitiée plus loin au niveau des débris. Cette seconde initiation permet de s'affranchir de l'influence de l'initiation. L'accumulation de débris a pour effet de lever la bille ce qui a pour effet de diminuer l'influence de celle-ci.

La largeur de la rayure n'est plus imposée par le chargement de la bille, mais par l'interaction entre le tas et la surface. Cela a pour effet que la largeur de la rayure diminue. Pendant la diminution de la largeur de la rayure et l'augmentation de la distance entre la bille et la surface, le front de délamination progresse vers l'avant. Cette progression est pilotée par un équilibre entre les débris qui se placent devant le tas et ceux qui se placent en dessous. Cette phase se produit pendant environ 5 mm de rayure lorsque la charge est de 2,5 N. Cependant, la longueur de cette phase dépend beaucoup de l'épaisseur de la surcouche puisque plus l'épaisseur de surcouche est grande, plus le flux de débris produit est grand donc plus cette période est courte. Elle dépend également de la force puisque plus la force est grande, plus cette phase est longue.

Après une période transitoire, la rayure entre dans un état stationnaire. Les trois grandeurs mesurables (distance bille-surface, largeur de rayure et position du front de rayure) sont alors constants. Pendant cette phase, le mécanisme de rayure se produit en trois étapes : délamination de la couche puis cloquage de celle-ci et fissuration de la cloque. La largeur de

la rayure dépend de l'interaction entre le tas de débris et la couche. Ainsi, si le coefficient de frottement entre la couche et le tas de débris est plus faible, alors le tas de débris transmet moins de contrainte sur la couche et la rayure est plus mince. Ce coefficient de frottement dépend fortement de la composition du tas de débris. La largeur de la rayure dépend également de l'adhésion, car plus celle-ci est grande et plus la rayure est mince. Cependant, l'influence de l'adhésion sur la largeur de la rayure n'est importante que pour une force faible et une taille de bille importante. Dans les autres cas, la largeur de rayure est pilotée par le chargement.

À faible force, la largeur de la rayure est pilotée par le tas de débris. Des questions se posent alors : peut-on évaluer l'adhésion avec un test de rayage ? Peut-on contrôler ce tas de débris ? Quelle est l'influence d'une texturation du paysage sur la rayure ? Ces questions sont traitées au chapitre suivant.

Chapitre 6

Contrôle de la rayure par texturation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'origine d'une rayure est liée à l'interaction entre un tas de débris formé par accumulation et un empilement de couches minces. Cette interaction dépend de plusieurs paramètres : le coefficient de frottement entre le tas de débris et la couche, la composition des couches et l'adhésion entre la couche d'argent et la sous-couche. La question qui se pose est de savoir s'il est possible de modifier et surtout de contrôler les caractéristiques d'une rayure, notamment sa largeur en modifiant judicieusement l'empilement ? En effet, la couche d'argent jouant un rôle majeur dans l'apparition de ces rayures, nous allons montrer qu'il est possible de la texturer par exemple en alternant des zones de faible et de forte adhésion, afin de modifier les caractéristiques de celles-ci.

6.1 Contrôle de la rayure par macro-texturation

Dans cette partie, nous verrons dans quelle mesure il est possible de contrôler les grandeurs caractéristiques de la rayure par différentes texturations macroscopiques de la couche d'argent : lignes, réseau de lignes et transition entre une zone de faible adhésion et une zone de forte adhésion. Nous distinguons deux cas : les lignes parallèles et celles qui sont perpendiculaires à la direction de la rayure.

6.1.1 Rayures parallèles à la texturation

Dans un premier temps, nous nous intéressons à une zone de faible adhésion en forme de ligne puis un réseau de lignes de faible adhésion parallèles à la rayure. Dans cette configuration, le front de rayure ne franchit jamais d'interface perpendiculaire à la direction de la rayure.

6.1.1.1 Rayure sur une zone de faible adhésion en forme de ligne

Lorsqu'une expérience de rayure est réalisée sur un échantillon avec 50 nm de surcouche, après quelques millimètres la largeur de la rayure ainsi que la distance bille-surface se stabilise. Cependant, si les rayures sont réalisées sur des échantillons texturés avec des zones de faible adhésion en forme de lignes, bordées par des zones de forte adhésion alors, il est a priori possible de fixer la largeur de la rayure. En effet, la rayure n'étant pas possible sur l'empilement verre/ZnO/Si₃N₄ (présence de fissures de Hertz) [Geng *et al.*, 2010], on s'attend à ne rayer que la zone de faible adhésion (avec de l'argent).

Nous réalisons un échantillon texturé à l'aide d'un procédé de photolithographie couplé à un dépôt de couche par pulvérisation cathodique (cf. partie 2.4). Grâce à ce procédé, il est possible de réaliser un échantillon composé d'une alternance de zones de faible adhésion

(verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (5 nm)/ZnO (25 nm)/Si₃N₄ (20 nm)) et de forte adhésion (verre/ZnO (30 nm)/ZnO (25 nm)/Si₃N₄ (20 nm)). Dans toute la partie 6.1 ce procédé est utilisé pour texturer les échantillons, seuls les motifs de la texturation changent et non les empilements. La zone avec argent (faible adhésion) a donc une surcouche de 50 nm et dans la zone sans argent (forte adhésion) la couche fait 75 nm.

Le masque utilisé pour cette série d'expérience est un masque noir avec des lignes transparentes dont les largeurs sont de 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm et 70 μm de large avec quatre lignes pour chaque largeur. Cependant les textures reproduites sont un peu plus petites que sur le masque (cf. partie 2.4) et nous obtenons des lignes de 13 μm , 23 μm , 33 μm , 43 μm et 63 μm de large. Des rayures de 22 mm de long sont réalisées sur ces lignes, à différentes charges. La bille est centrée sur la ligne (cf. figure 6.1) et l'échantillon est aligné de telle sorte que la direction de la rayure soit parallèle à la direction de la ligne. La force est choisie de telle manière que la rayure soit de la largeur de la ligne (et non plus petite). La force est donc choisie en se basant sur les résultats de la partie 5.3.2.2 qui montrent que la largeur de la rayure dans le régime stationnaire est liée à la force.

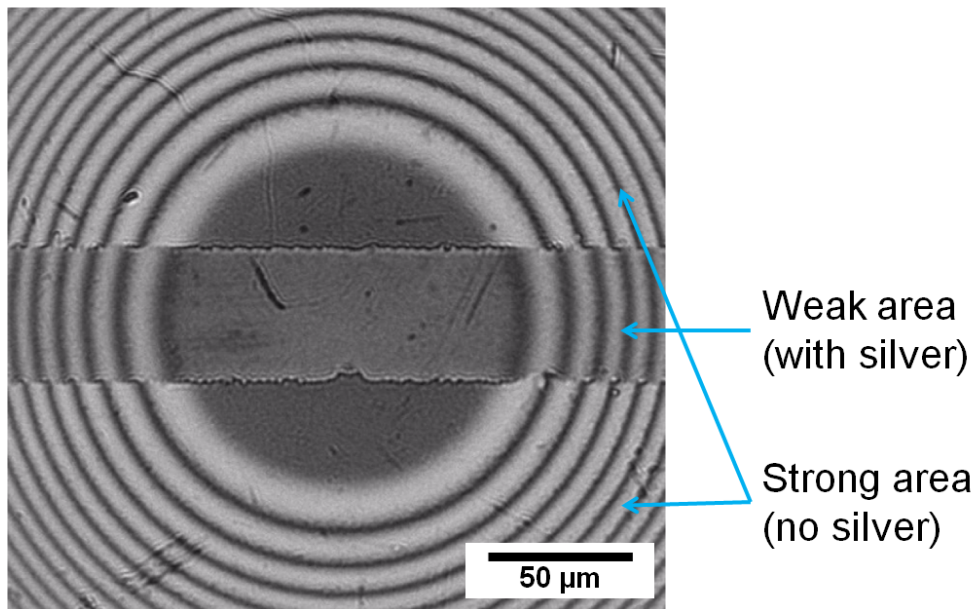


Figure 6.1 – Image au microscope in-situ avant rayage d'une zone de faible adhésion en forme de ligne, de 43 μm de large. La zone de faible adhésion est un empilement verre/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ avec 50 nm de surcouche et la zone de forte adhésion est un empilement verre/ZnO (55 nm)/Si₃N₄ (20 nm).

La figure 6.2 présente les résultats d'une expérience typique de rayage sur une zone de faible adhésion en forme de ligne. Sur l'image (a) l'initiation est visible. L'initiation est un peu différente d'une initiation dans le cas non-texturé (cf. partie 4.2.1) avec 50 nm de surcouche, car il n'y a pas de phénomène de cascade, mais plusieurs initiations indépendantes. Sur l'image (b) des fissures de Hertz sont visibles. Elles apparaissent à l'arrière du contact et sont assez similaires à celles observées par X. Geng [Geng *et al.*, 2010], ce qui suggère qu'elles nucléent sur le bord, dans la zone de forte adhésion.

Ces fissures apparaissent, car lors du régime transitoire la bille est toujours en contact avec la surface et notamment la zone de forte adhésion où il est possible d'en créer. Celles-ci disparaissent au bout de quelques millimètres de rayage, lorsque les débris s'accumulent et que la bille n'est plus en contact avec la surface. Ces fissures de Hertz apparaissent pour toutes les expériences. La seule différence notable est pour 5 N et 13 μm de large où les

fissures de Hertz ne disparaissent pas après 22 mm de rayage. Pour 5 N et 13 μm ces fissures ne disparaissent pas car la ligne est trop fine pour que soient générés suffisamment de débris.

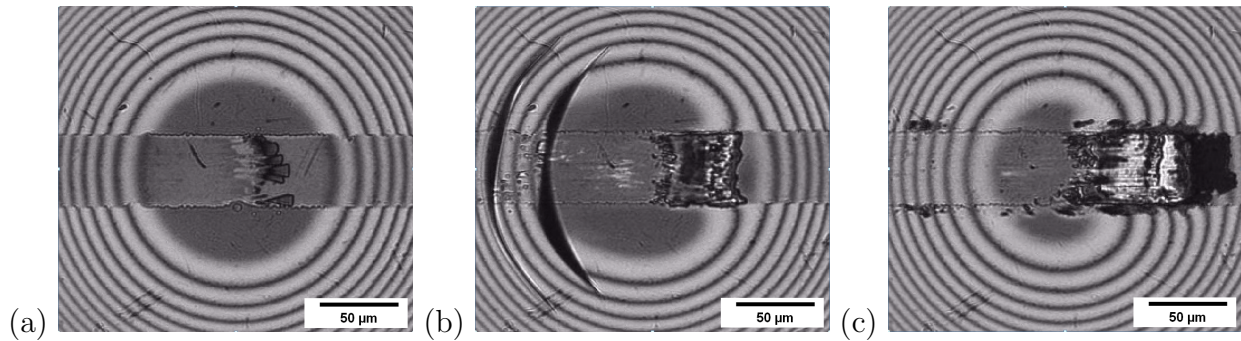


Figure 6.2 – Séquence d’images au microscope in-situ d’une rayure parallèle et centrée sur une zone de faible adhésion en forme de ligne. La longueur de rayage L est de (a) 15 μm , (b) 1 mm et (c) 15 mm.

La figure 6.3 présente l’évolution de la distance bille-surface en fonction de la longueur de la rayure sur une zone de faible adhésion en forme de ligne de 23 μm de large (force de 2,5 N). Comme dans la partie 5.3.1.2, cette distance met 10 mm à se stabiliser. Pour toutes les expériences la distance bille-surface est à l’équilibre après 22 mm de rayage.

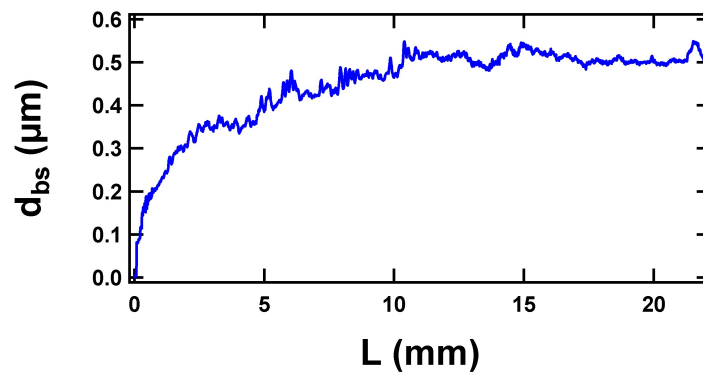


Figure 6.3 – Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur (L) lors d’une expérience de rayage à 2,5 N sur une zone de faible adhésion en forme de ligne.

La figure 6.4 présente la distance bille-surface à l’équilibre pour différentes forces, et différentes largeurs de rayures. Pour chaque largeur de ligne, il y a 4 points car il y a quatre zones de faible adhésion en forme de ligne par épaisseur (la seule exception est le motif à 63 μm , celui-ci étant très large seule une rayure a atteint la largeur limite). Nous remarquons que plus la rayure est large et plus la distance bille-surface à l’équilibre est élevée. Nous remarquons également que plus la force est élevée, plus la distance bille-surface à l’équilibre est faible. Il y a néanmoins un point dont la distance bille-surface à l’équilibre est négative ($F = 5$ N et la rayure fait 13 μm de large). Pour ce cas-là, les fissures de Hertz ne disparaissent pas car il n’y a pas assez de débris pour soulever la bille. La distance bille-surface négative est alors difficilement explicable. Elle est peut-être due à la présence de fissures de Hertz très intenses qui perturbent le calcul ou à l’usure de la bille sur la zone de forte adhésion.

Le premier résultat de ces expériences est que pour une largeur de rayure fixée, plus la force est élevée et plus la distance bille-surface à l’équilibre est faible. Ce premier résultat

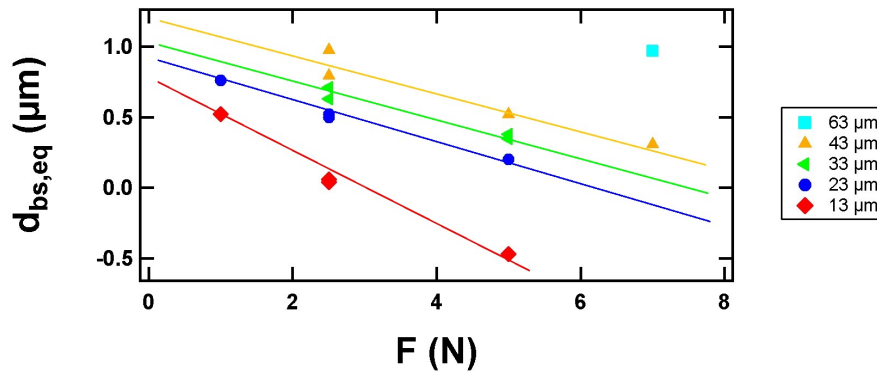


Figure 6.4 – Évolution de la distance bille-surface à l'équilibre ($d_{bs,eq}$) en fonction de la force appliquée (F) lors d'une expérience à largeur de rayure imposée par la présence d'une zone de faible adhésion en forme de ligne. Les lignes de couleur sont un guide pour les yeux.

semble en contradiction avec les résultats de la partie 5.3.2.2 pour lesquels la distance bille-surface à l'équilibre augmente avec la force. Cependant, ce résultat s'explique par le fait qu'ici la largeur du tas de débris est fixée (pour une largeur de ligne donnée). Les conditions de chargement sont donc très différentes car dans la partie 5.3.2.2 la largeur de la rayure dépend fortement de la force. Ainsi, dans le cas des rayures sur les lignes, le chargement se faisant sur un tas plus mince en largeur la pression est plus élevée. Cette pression est particulièrement élevée dans le cas des plus fines largeurs de rayures. La bille se soulève donc moins car les débris ont plus de difficulté à aller sous le tas.

Le deuxième résultat de ces expériences est que pour une même force, plus la rayure est large alors plus la distance bille-surface à l'équilibre est élevée. L'explication est en fait la même que le paragraphe précédent : une rayure plus large a tendance à faire diminuer la pression. Si la pression diminue, alors les débris vont plus facilement sous le tas et la distance bille-surface est plus élevée. Ce résultat montre qu'il y a bien un lien direct entre la largeur de la rayure et la distance bille-surface à l'équilibre. Le tas de débris est donc bien le résultat d'un équilibre.

Ces expériences permettent donc non seulement de montrer que la texturation permet de modifier la rayure, mais aussi que la rayure est un phénomène complexe où toutes les grandeurs caractéristiques sont liées.

6.1.1.2 Rayure parallèle à un réseau de lignes de zones de faible adhésion

Au paragraphe précédent, nous avons étudié le comportement d'une rayure sur une zone de faible adhésion en forme de ligne. Nous présentons ici une expérience exploratoire d'une rayure parallèle à un réseau de lignes de faible adhésion. Le réseau a une période de 20 µm, les zones de faible adhésion faisant 14 µm et les zones de forte adhésion faisant 6 µm. La surcouche fait 50 nm. Nous remarquons que la phase d'initiation (cf. figure 6.5 (a)) semble similaire aux échantillons sans réseau (cf. partie 4.2.1) puisque les initiations sont très localisées. Après quelques centaines de micromètres, le front de rayure sort de la zone de contact (cf. figure 6.5 (b)), ce qui est similaire aux échantillons sans réseau (cf. partie 5.1.1). Sur la figure 6.5 (c) et (d), nous pouvons voir qu'un tas de débris s'est formé et comme dans le cas sans réseau il y a une partie blanche et une partie noire (cf. partie 5.2.1). Ainsi, la présence de bandes de forte adhésion ne semble pas perturber la rayure. Cependant, contrairement au cas sans réseau (cf. partie 5.1.3), la rayure ne diminue pas en largeur (cf. figure 6.6). Celle-ci reste donc proche du diamètre de contact initial (la mesure donne 107 µm sachant que le contact initial a un diamètre de 110 µm). De plus, les différentes rayures sur

les zones de faible adhésion ne semblent pas connectées.

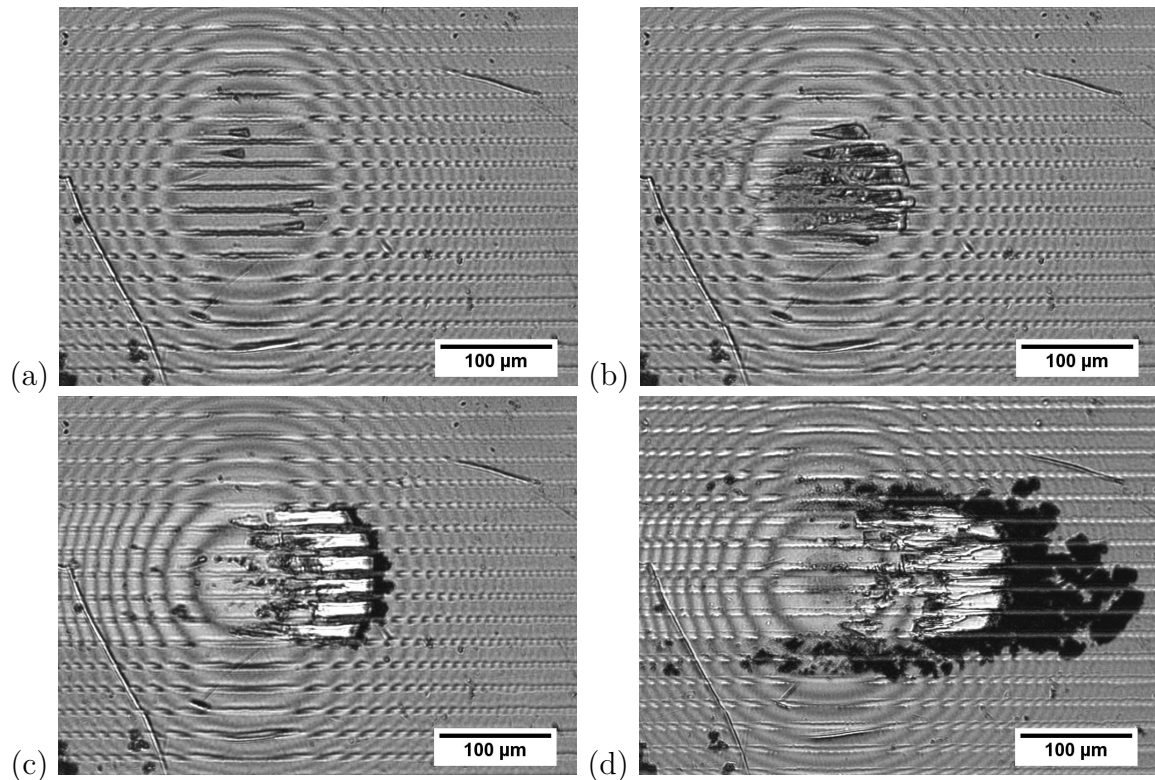


Figure 6.5 – Séquence d’images prise au microscope in-situ d’une rayure parallèle à un réseau de lignes de faible adhésion et de forte adhésion. La surcouche fait 50 nm et la période du réseau est de 20 μm (14 μm de zone de faible adhésion et 6 μm de zone de forte adhésion). La longueur de rayure est de : (a) 20 μm , (b) 100 μm , (c) 500 μm et (d) 11 mm.

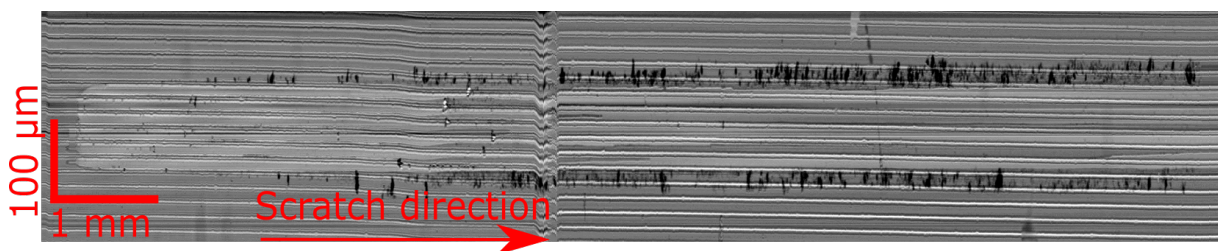


Figure 6.6 – Diagramme spatio-temporel d’une rayure parallèle à un réseau de lignes de faible adhésion et de forte adhésion. La surcouche fait 50 nm et la période du réseau est de 20 μm (14 μm de zone de faible adhésion et 6 μm de zone de forte adhésion).

Cette expérience permet de confirmer l’importance du tas de débris. En effet, la bille ayant peu d’influence sur la rayure dans le régime permanent, chaque tas de débris présent dans les lignes de faible adhésion se comporte de manière indépendante bien que le comportement global soit très proche de celui de la rayure sans texture. Par conséquent, la rayure ne peut pas diminuer en largeur car les rayures aux extrémités se comportent indépendamment des rayures au centre.

La texturation avec des zones de faible adhésion n’a donc pas l’effet escompté. En effet, la rayure ne diminue pas en largeur. En outre, bien que l’on ait relevé l’absence de rayure dans les zones de forte adhésion, la présence de ces zones dégrade fortement les autres propriétés d’un vitrage, car il perd notamment son caractère bas-émissif.

6.1.2 Rayures perpendiculaires à la texturation

Dans la partie précédente, nous avons vu que les rayures parallèles à une zone de forte adhésion ne permettent pas de diminuer la largeur de la rayure. Dans cette partie, les lignes sont placées perpendiculairement à la rayure.

6.1.2.1 Transition unique faible/fort : élimination d'un tas de débris

Nous nous intéressons d'abord à la rayure lors d'une transition d'une zone de faible adhésion (avec argent) vers une zone de forte adhésion (sans argent). En effet, connaître le comportement du tas de débris lors d'une telle transition permet de mieux comprendre sa stabilité et plus particulièrement la distance nécessaire pour le supprimer (notée L_d). Les échantillons ont été texturés grâce au protocole de photolithographie (cf. partie 2.4). Les empilements sont les mêmes que dans la partie 6.1.1. Ici, le masque est composé d'une bande noire de 20 mm de large et d'une zone transparente de 20 mm de large. La figure 6.7 présente deux images prises au microscope in-situ d'une rayure lors d'une transition d'une zone de faible adhésion vers une zone de forte adhésion. Sur ces images, nous pouvons voir qu'au bout de quelques centaines de micromètres de rayage en zone de forte adhésion, le tas de débris s'élimine et des fissures de Hertz apparaissent [Geng *et al.*, 2012].

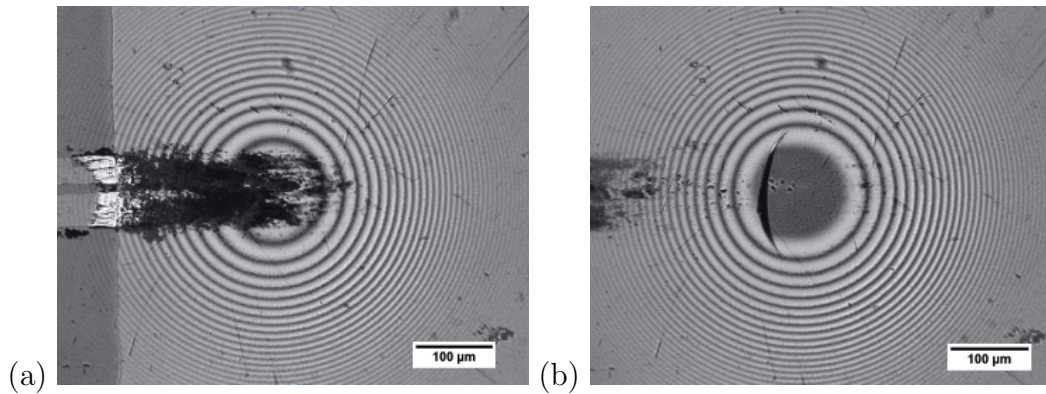


Figure 6.7 – Images au microscope in-situ d'une rayure lors d'une transition d'une zone de faible adhésion vers une zone de forte adhésion. La surcouche a une épaisseur de 50 nm.

Un des moyens de mesurer la distance d'élimination du tas de débris (L_d) est de la déduire de l'évolution de la distance bille-surface au cours du rayage (cf. figure 6.8). Sur cette figure, l'élimination du tas de débris correspond à la chute de d_{bs} . La longueur L_d se mesure alors en prenant comme début de zone, la transition faible/forte adhésion et comme fin de zone la stabilisation de la distance bille-surface. Soit L_r la distance de rayage avant l'entrée en zone de forte adhésion. L_d est mesurée sur plusieurs rayures, de longueurs L_r différentes. Comme la quantité de débris générée est proportionnelle à L_r , on s'attend à ce que le volume du tas de débris soit lié à cette longueur. On s'attend donc à ce qu'il ait une influence sur la longueur L_d .

Sur la figure 6.9 qui représente l'évolution de L_d en fonction de L_r , il est difficile de voir une tendance claire. Les longueurs d'élimination du tas de débris, varient de 0,35 mm à 0,55 mm (i. e. 3 à 5 fois le diamètre du contact initial) quel que soit l_r . Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, c'est le tas de débris qui raye et non la bille. Cette distance d'élimination du tas est donc un paramètre important à prendre en compte. Ainsi, cela nous permet d'anticiper le fait que si une texturation est plus petite que cette distance, le tas de débris ne pourra pas être totalement éliminé et la texturation risque d'avoir une faible influence sur celui-ci puisque de nombreux débris resteront sous la bille.

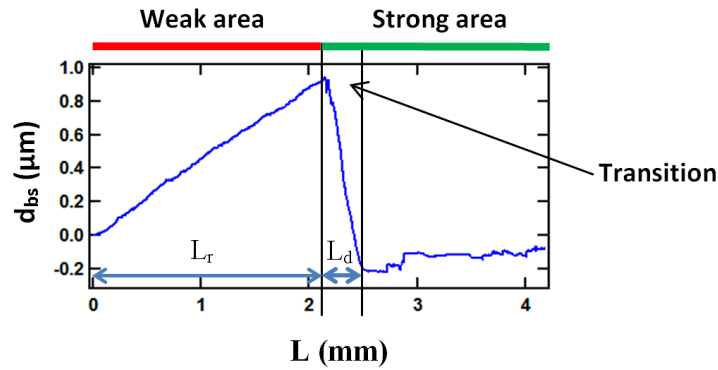


Figure 6.8 – Distance bille-surface (d_{bs}) lors d’une transition d’une zone de faible adhésion vers une zone de forte adhésion. La surcouche a une épaisseur de 50 nm. La chute de d_{bs} dans la zone de forte adhésion correspond à l’élimination du tas de débris.

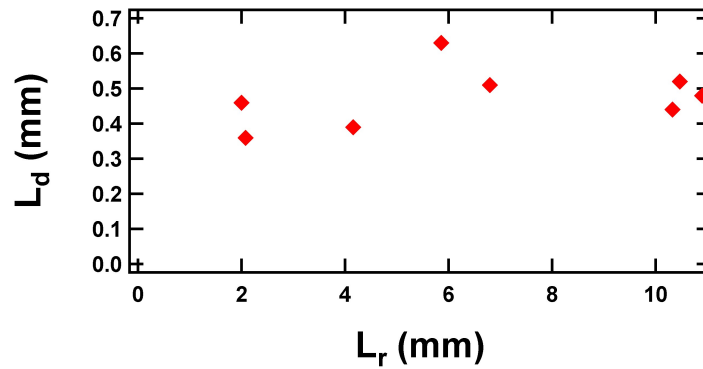


Figure 6.9 – Distance d’élimination du tas de débris (L_d) en fonction de la longueur de rayage (L_r). La surcouche a une épaisseur de 50 nm.

6.1.2.2 Rayures perpendiculaires à un réseau de lignes de faible adhésion

Dans cette partie, des rayures sont réalisées perpendiculairement à un réseau de lignes de faible adhésion sur plusieurs échantillons texturés avec le protocole de photolithographie. Dans toutes les expériences, la surcouche dans la zone de faible adhésion fait 50 nm d’épaisseur. La figure 6.10 présente une rayure sur un réseau de 50 μm de période et une autre sur un réseau de 200 μm de période. La morphologie du tas ne semble pas être affectée par la présence du réseau, car dans les deux cas, il est composé de deux parties : une blanche qui raye la surface et une noire devant. Le fait que le réseau perturbe peu le tas est dû au fait que dans les deux cas la taille de la zone forte est plus petite que la distance d’élimination du tas mise en évidence dans la partie 6.1.2.1 qui est d’environ 400 μm .

Sur la figure 6.10, nous pouvons remarquer qu’à chaque transition les franges d’interférence se décalent. La présence de ces décalages perturbe fortement le calcul de la distance bille-surface (d_{bs}) et le rend faux car ces décalages ne sont pas dus à des variations de distance, mais à des variations d’indices de réflexion. Pour prendre en compte ce phénomène, la distance bille-surface n’est calculée que dans les zones de forte adhésion, sautant ainsi les zones de faible adhésion (cf. figure 6.11). Nous remarquons que le réseau 200 μm ne semble pas avoir d’influence sur l’évolution de la distance bille-surface puisque la phase de croissance est similaire et qu’elles se stabilisent toutes les deux à environ 1,2 μm . Le tas de débris a donc environ la même hauteur dans le cas du réseau de 200 μm de période. Cette constatation est

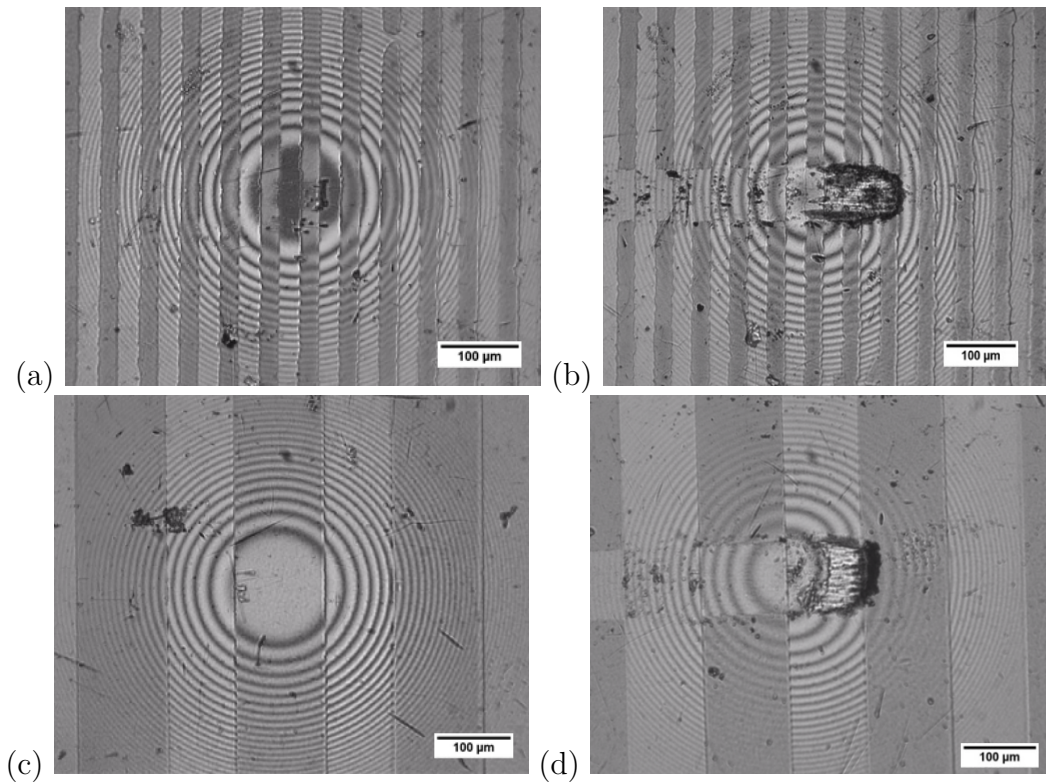


Figure 6.10 – Images au microscope in-situ d'une rayure sur un réseau de zones de faible adhésion. La surcouche a une épaisseur de 50 nm et la période du réseau est de : (a) et (b) 50 μm et (c) et (d) 200 μm .

d'autant plus étrange que la quantité de débris générée est deux fois plus faible dans le cas du réseau. En revanche, la distance bille-surface est plus faible pour le réseau de 50 μm de période, et semble avoir plus de difficulté à se stabiliser.

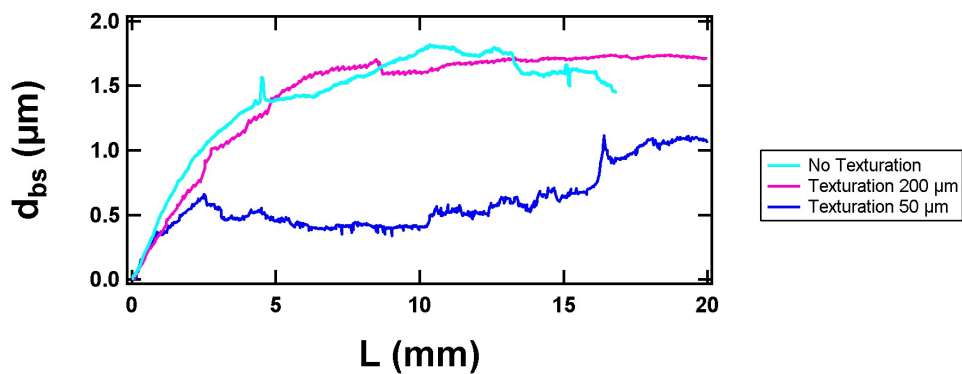


Figure 6.11 – Distance bille-surface (d_{bs}) en fonction de la longueur de rayage (L) avec en bleu pour un réseau symétrique de 50 μm de période, en rose pour un réseau symétrique de 200 μm de période et en cyan un échantillon sans texturation provenant d'une autre série d'expérience (cf. figure 5.12). La surcouche est de 50 nm pour les deux réseaux.

La figure 6.12 est un diagramme spatio-temporel sur une ligne perpendiculaire, d'une rayure sur un réseau de lignes de faible adhésion. Nous pouvons remarquer qu'il y a une première phase pendant laquelle la rayure est très large puis, elle diminue en largeur avant de se stabiliser. Pendant cette dernière phase, nous remarquons la présence de débris (en

noir) de part et d'autre de la rayure, comme dans le cas d'une rayure sur un échantillon non texturé (cf. partie 5.1.3). Néanmoins, l'arrivée de ces débris semble décalée dans le temps par rapport au cas non texturé. L'arrivée décalée de ces débris est à mettre en lien avec la distance bille-surface qui est la même entre le réseau 200 μm et le cas non texturé. Puisque la quantité de débris semble la même dans les deux tas alors il est logique que la population de débris éjecté (P3) soit plus faible dans le cas du réseau. Ainsi, la partie dense du tas (population de débris P1 et P2) n'est pas affectée par le réseau, mais seulement les débris épars.

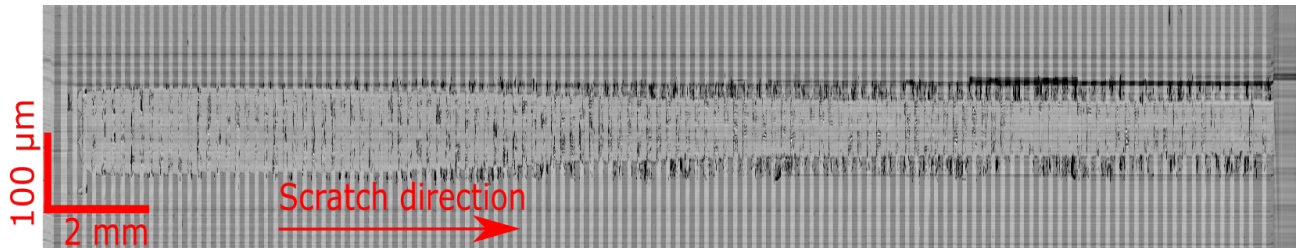


Figure 6.12 – Diagramme spatio-temporel d'une rayure sur un réseau symétrique de 200 μm de période. La surcouche est de 50 nm.

Intéressons-nous maintenant à la largeur de la rayure. La figure 6.13 compare la largeur de trois rayures, une sur un échantillon non texturé, une sur le réseau de 50 μm de période et la dernière sur le réseau de 200 μm de période. On observe que la rayure est beaucoup plus large pour les échantillons texturés et se stabilise à environ 110 μm pour le réseau de 50 μm de période et environ 80 μm pour le réseau de 200 μm de période. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que la largeur d'une rayure sur un échantillon non texturé (22 μm). Dans le cas du réseau de 50 μm de période cette largeur est égale à la largeur initiale du contact. Nous constatons donc qu'ajouter des lignes de forte adhésion n'a pas eu l'effet escompté (i. e. améliorer la résistance au rayage de l'empilement) et qu'au contraire celles-ci augmentent la largeur des rayures. De plus, le décalage de l'arrivée des débris charriés de part et d'autre de la rayure semble lié au fait que la diminution de la largeur de la rayure arrive plus tard dans le cas d'une rayure sur un réseau de 200 μm de période. La population de débris P3 est donc sûrement liée à la phase de diminution de la largeur de la rayure. Cependant, il serait intéressant d'étudier plus en détail les mécanismes liés à la formation de tas de débris et l'influence de la texturation sur ceux-ci.

En fait, les réseaux ont bien un impact sur la rayure puisqu'ils perturbent la phase de diminution de la largeur de la rayure. Cette perturbation est d'autant plus importante que la taille du réseau est faible. Nous supposons que cette importante largeur de rayure est due à deux effets.

1. La taille du réseau est plus petite que la distance d'élimination L_d . Ceci a pour effet de peu perturber la morphologie du tas. Ainsi, la présence des bandes de forte adhésion ne peut éliminer entièrement le tas de débris.
2. La présence des zones de forte adhésion ajoute des lignes de défauts, à chaque transition, ce qui a pour effet de faciliter les initiations à chaque entrée de zone faible (cf. partie 4.3).

Le deuxième effet explique pourquoi le réseau de 50 μm de période perturbe beaucoup plus la rayure : les zones de transition y sont beaucoup plus nombreuses. Ces zones de transition perturbent également la formation du tas de débris, car la distance bille-surface est faible dans le cas du réseau de 50 μm de période.

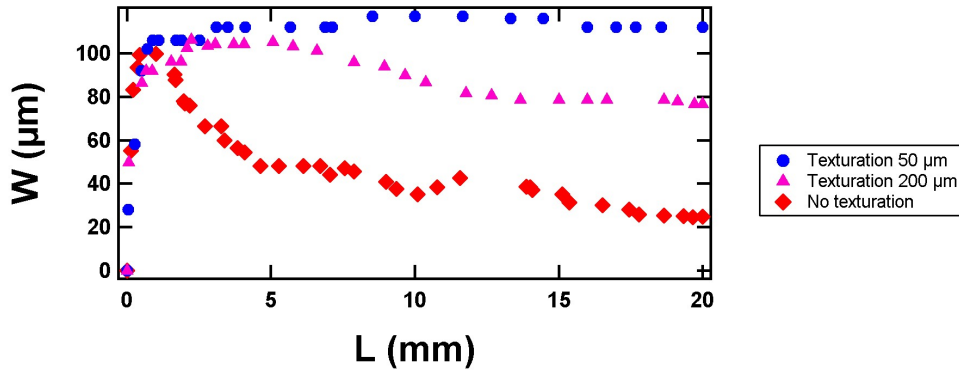


Figure 6.13 – Largeur (W) en fonction de la longueur (L) de rayure sur un réseau symétrique de 50 μm de période (●), sur un réseau symétrique de 200 μm de période (▲) et sur un échantillon sans texturation provenant de la même série d'expérience (◆). La surcouche est de 50 nm.

Ainsi, les rayures perpendiculaires à ces deux réseaux de lignes de faible adhésion n'ont pas permis de diminuer la largeur de la rayure. Cependant, nous nous attendons à ce que les réseaux plus larges, de l'ordre de grandeur de la distance d'élimination du tas aient plus d'effets mais ces expériences n'ont pas pu être réalisées. Une autre expérience intéressante à réaliser serait de texturer non pas la couche d'argent, qui a pour effet d'ajouter des lignes de défauts, mais une couche de bloqueur de 1 nm d'épaisseur. L'épaisseur du bloqueur étant faible, l'apparition de lignes de défauts devrait être limitée. On aurait alors un échantillon texturé avec des zones de forte adhésion, mais en limitant l'ajout de défauts, ce qui a priori pourrait donner des résultats différents, en affectant moins les propriétés du matériau puisque la couche d'argent serait continue. De plus, une texturation du bloqueur peut permettre de limiter son impact négatif sur les propriétés du vitrage.

6.2 Contrôle de la rayure par nano-texturation

Dans la partie précédente, nous avons vu que la texturation à l'échelle macroscopique ne permet pas d'améliorer la résistance à la rayure de manière satisfaisante puisque celle-ci augmentait en largeur. Nous avons vu dans la partie 5.2.3 que la taille des débris fait quelques centaines de nanomètres. Afin d'améliorer la résistance à la rayure nous proposons donc de texturer la couche d'argent à une échelle plus petite que la taille des débris : à l'échelle nanométrique, pour renforcer son adhésion.

6.2.1 Validation du piégeage par texturation à l'échelle nanométrique

La figure 6.14 présente des images TEM d'un empilement ZnO/argent, pour différentes épaisseurs d'argent [Alzate, 2012]. Sur ces images, les zones en noir sont des zones où il n'y a pas d'argent. Nous remarquons un phénomène d'auto-texturation de la couche d'argent si celle-ci fait moins de 5 nm d'épaisseur. Dans la suite du chapitre, nous nommerons ces texturations, soit par l'épaisseur de couche d'argent pour laquelle elles apparaissent (i. e. 2 nm, 3 nm, 4 nm et 5 nm), soit par le pourcentage de surface recouverte par l'argent (i. e. respectivement 54 %, 66 %, 84 % et 98 %). Les adhésions de ces couches d'argent ont été mesurées par clivage sur un empilement verre/ZnO/Ag/ZnO (cf. figures 6.15 et 4.17). Le graphique de la figure 6.15 montre que l'adhésion est beaucoup plus importante lorsque le

pourcentage de surface d'argent est faible. Cependant, même en admettant que l'adhésion soit différente dans les zones avec et sans argent de la figure 6.14, l'augmentation de celle-ci ne peut être prédite par une hypothèse de piégeage faible (cf. partie 1.1.5). Cette hypothèse se base sur une loi de mélange qui permet de calculer l'adhésion équivalente comme étant une somme de la valeur de l'adhésion dans la zone sans argent et de la valeur de l'adhésion dans la zone avec argent.

Une des hypothèses pour expliquer ce phénomène de renforcement serait qu'il y a effectivement du piégeage à l'échelle locale dû à la texturation de l'interface mais que l'on serait en présence de piégeage dit « fort ». Cependant, les textures étant très petites (dizaine de nanomètres), il est impossible de repérer la position exacte du front de fissure lors d'un test de clivage [Dalmas *et al.*, 2009, Patinet *et al.*, 2013, Dalmas *et al.*, 2013] et de valider la présence de piégeage fort par analyse de la morphologie des fronts. L'idée qui est développée dans ce chapitre est de reproduire ces structures à l'échelle macroscopique, de faire propager un front de fissure au sein de ces empilements spatialement texturés grâce au test de clivage (cf. partie 3.1). On s'appuiera ensuite sur les méthodes mises en place par Patinet *et al.* [Patinet *et al.*, 2013] et D. Dalmas *et al.* [Dalmas *et al.*, 2013], pour analyser les morphologies de front de fissure ainsi obtenues et voir si elles sont compatibles avec les prédictions issues de la théorie du piégeage [Gao et Rice, 1989, Legrand *et al.*, 2011] (cf. partie 1.1.5). Les modèles de piégeage ne faisant pas intervenir de taille caractéristique dans la prise en compte de la texturation, on s'attend à ce que ce changement d'échelle ne perturbe pas trop les mécanismes mis en jeu.

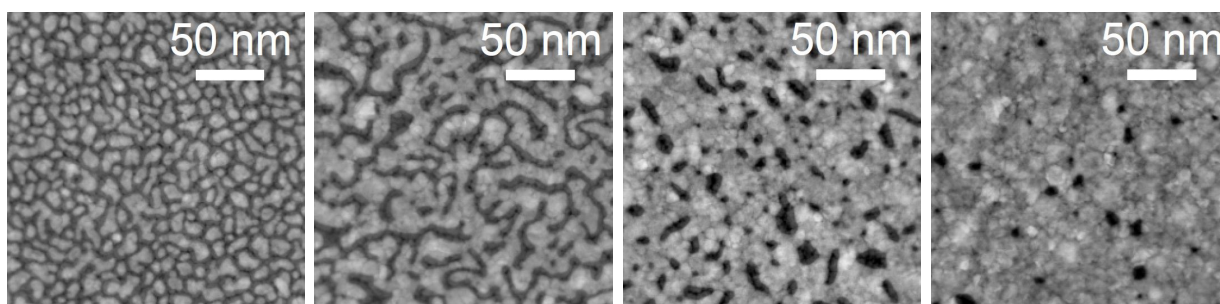


Figure 6.14 – Images TEM d'un empilement ZnO/Ag. Les zones grises sont de l'argent et les zones noires sont du ZnO. De gauche à droite, l'épaisseur de la couche d'argent est de 2 nm, 3 nm, 4 nm et 5 nm [Alzate, 2012].

6.2.1.1 Expérience de clivage sur échantillons texturés par photolithographie

Le but étant de texturer à l'échelle macroscopique des échantillons de clivage, la première étape consiste à reproduire sur un masque de photolithographie $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ les images de la figure 6.14 après les avoir binarisées [Alzate, 2012] (cf. figure 6.16). Le protocole de photolithographie (cf. partie 2.4) est ensuite appliqué pour texturer la couche d'argent. Une fois l'échantillon obtenu, il est collé pour ensuite être clivé puis le programme permettant de repérer la position des fronts de fissure à l'équilibre est appliqué pour obtenir leur morphologie (cf. partie 3.1). En superposant ces fronts de fissure sur l'image de l'échantillon, nous obtenons les images de la figure 6.17.

Le protocole est assez efficace, car les structures sont très fidèles aux images originales. Sur ces images, les zones en blanc sont des zones sans argent (donc a priori de forte adhésion) et les zones en gris sont des zones avec argent (donc a priori de faible adhésion). Les fronts de fissure à l'équilibre, représentés en fonction de leur chronologie avec une échelle de couleur

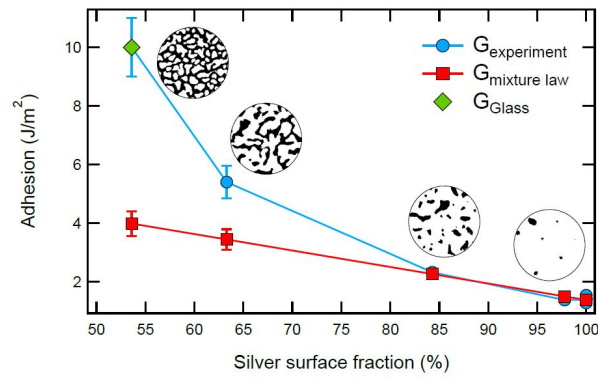


Figure 6.15 – Énergie d’adhésion en fonction de la fraction de surface recouverte par l’argent pour les différents échantillons (cf. figure 6.14). L’énergie d’adhésion mesurée est tracée avec des cercles bleus et celle obtenue par une loi de mélange est tracée avec des carrés rouges [Alzate, 2012].

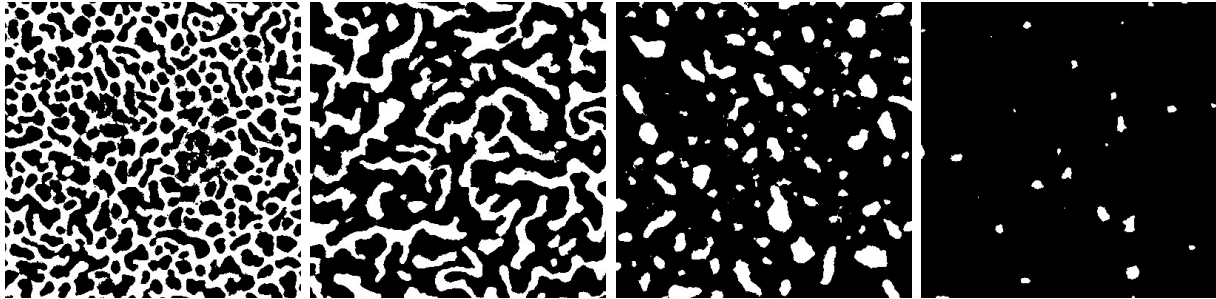


Figure 6.16 – Images binarisées de couches d’argent non-mouillantes, imagées par TEM (cf. figure 6.14) [Alzate, 2012]. Les zones noires représentent les zones où il y a de l’argent et les zones blanches les zones où il y a du ZnO. De gauche à droite, les images sont les reproductions d’une couche d’argent de 2 nm, 3 nm, 4 nm et 5 nm.

allant du vert au rouge sont déformés au contact des zones blanches : le front de fissure a du mal à rentrer dans la zone sans argent. Il y a donc bien un effet de piégeage. En outre, la progression du front de fissure n’est pas régulière, mais par sauts successifs. Il s’agit donc bien d’un phénomène de piégeage fort (cf. partie 1.1.5).

Ainsi, cette première analyse qualitative des fronts de fissure, nous permet d’affirmer que la méthode de texturation utilisée permet, avec les motifs reproduits de réaliser du piégeage fort. Dans la suite, une analyse quantitative est réalisée afin de quantifier cet effet de piégeage de manière plus précise.

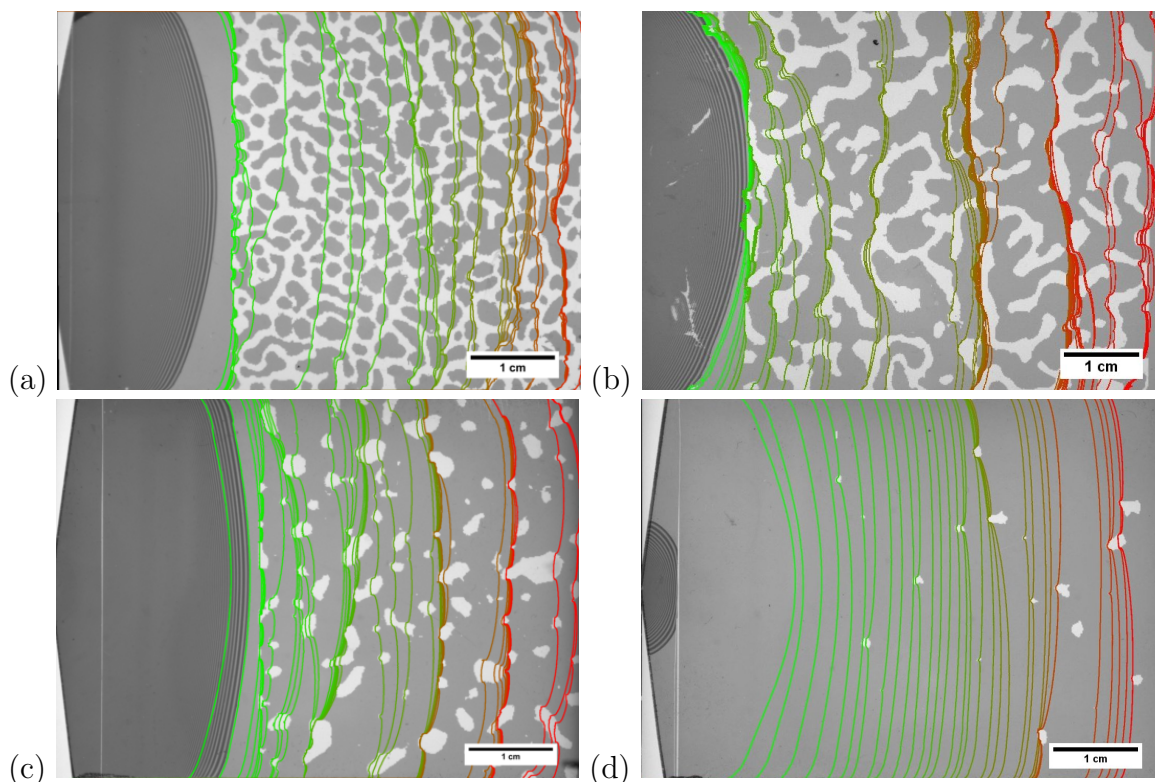


Figure 6.17 – Fronts de fissure pour différentes textures. La couleur des fronts de fissure permet de mieux les repérer. Les textures reproduisent une couche d'argent de (a) 2 nm, (b) 3 nm, (c) 4 nm et (d) 5 nm.

6.2.1.2 Approche générale grâce à la relation de Kanninen

La relation de Kanninen [Kanninen, 1974] permet de calculer le taux de restitution de l'énergie moyen d'un front de fissure dans le cadre du test de clivage (cf. partie 3.1.2). Le taux de restitution de l'énergie (ERR) est calculé pour chaque front et pour chacune des quatre texturations et tracé en fonction de sa longueur moyenne, L (cf. figure 6.18). Sur cette figure, le taux de restitution de l'énergie admet de grandes variations, notamment les courbes pour les masques correspondant aux textures à 3 nm et 4 nm qui ont des variations brutales d'environ 1 J/m^2 . La propagation du front de fissure par sauts successifs est également visible. En effet, les courbes sont en dents de scie. Dans les phases de croissance, il y a une concentration de points alors que dans la phase décroissante, il n'y a aucun point entre le maximum et le minimum.

Lorsque le front de fissure progresse dans un échantillon texturé, il rencontre des zones de forte adhésion. Il y a alors du piégeage car le front de fissure se déforme. Le franchissement de ces zones nécessite de l'énergie. Ainsi, au voisinage de ces zones de forte adhésion, le taux de restitution de l'énergie augmente alors que le front avance peu car il est bloqué. Cette augmentation de l'énergie se fait par plusieurs incréments d'ouverture de l'échantillon, jusqu'à ce qu'il y ait suffisamment d'énergie pour franchir cette zone forte. Comme le front de fissure a accumulé de l'énergie, celui-ci progresse facilement jusqu'à rencontrer une nouvelle configuration piégée.

Malgré toutes ces variations locales, nous calculons le taux de restitution de l'énergie moyen sur tous les fronts de fissure ($\langle G_0 \rangle_i$) et le traçons en fonction du pourcentage d'argent (cf. figure 6.19), comme cela a été fait dans les travaux de L. Alzate (cf. figure 6.15). $\langle G_0 \rangle_i$ est d'autant plus important que le pourcentage d'argent est faible, excepté pour le motif 2 nm.

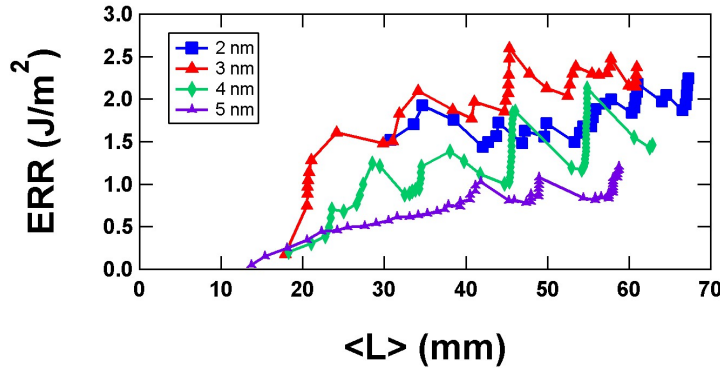


Figure 6.18 – Taux de restitution de l'énergie moyen d'un front de fissure en fonction de sa longueur, pour les différentes texturations.

Ce comportement étrange de l'échantillon avec la texturation 2 nm n'est pas explicable par une méthode globale. Nous allons voir par la suite qu'une analyse locale de la morphologie des fronts permet de cerner l'origine de cette anomalie.

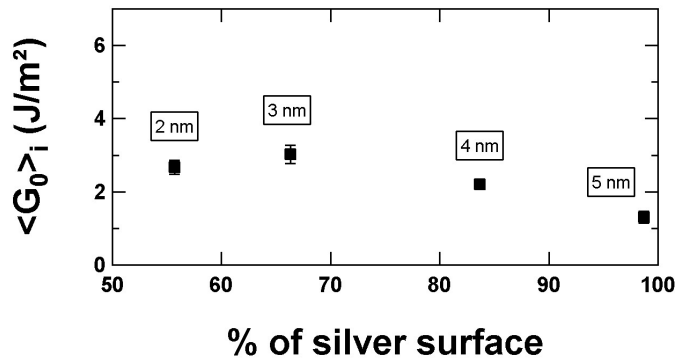


Figure 6.19 – Taux de restitution de l'énergie moyenné sur tous les fronts de fissure ($\langle G_0 \rangle_i$) en fonction du pourcentage de surface d'argent.

6.2.1.3 Approche locale par ajustement du front de fissure avec des fonctions créneaux

Les fronts de fissures se déforment lorsqu'ils progressent dans les zones de forte adhésion. Comme l'échantillon a par construction deux valeurs d'adhésion et que les fronts de fissures sont à l'équilibre (i. e. $G = G_c$), nous faisons dans un premier temps l'hypothèse que le taux de restitution de l'énergie admet aussi deux valeurs. Grâce aux théories du piégeage, il est possible de relier la déformation du front de fissure au taux de restitution de l'énergie dans la zone de forte adhésion et celui dans la zone de faible adhésion. Nous faisons cette démarche par soucis de simplification, bien que nous ne sommes pas en piégeage faible, l'objectif étant ici d'évaluer l'adhésion dans chaque zone de l'échantillon. Considérons un front de fissure alors dans un contexte de piégeage faible, la morphologie du front de fissure s'écrit (cf. partie 1.1.5) :

$$\widehat{\delta a}(k) = \frac{1}{F(k, a)} \frac{G_{strong} - G_0}{G_0} \left(-\frac{d}{b-d} \widehat{\Pi}_1(k) + \widehat{\Pi}_2(k) \right) \quad (6.1)$$

G_0 est le taux de restitution de l'énergie moyen sur un front de fissure. On note G_{weak} le taux de restitution de l'énergie dans la zone de faible adhésion et G_{strong} celui dans la zone de forte adhésion. b est la largeur de l'éprouvette et on note d la largeur cumulée du front de fissure dans la zone de forte adhésion. Soit Π_1 et Π_2 , des fonctions créneaux relatives aux zones de forte adhésion et aux zones de faible adhésion. La fonction Π_1 est calculée en binarisant l'image de l'échantillon de telle sorte que la valeur 0 soit affectée aux zones de faible adhésion et la valeur 1 soit affectée aux zones de forte adhésion (cf. figure 6.20). Pour chaque pixel, si le front de fissure est sur une zone qui vaut 1 alors $\Pi_1 = 1$ sinon $\Pi_1 = 0$. On calcule ensuite $\Pi_2 = 1 - \Pi_1$.

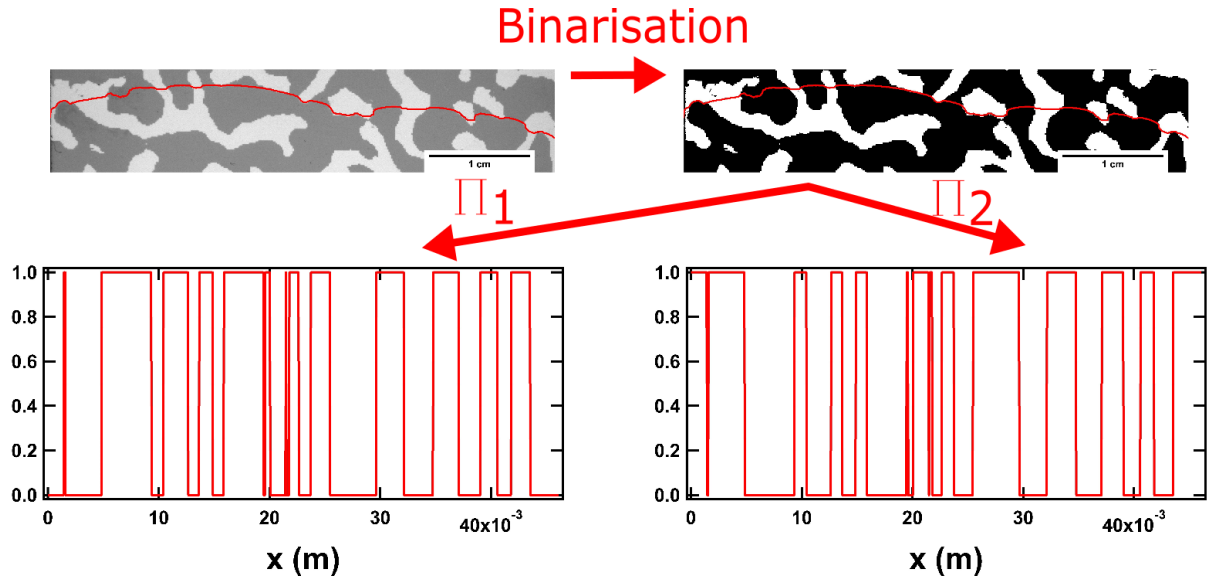


Figure 6.20 – Méthode d'extraction de Π_1 et Π_2 .

La fonction Π_1 permet de calculer d (d est la somme de Π_1 multiplié par l'échelle). Dans le cas d'une texturation complexe, d dépend donc du front de fissure. La méthode est appliquée pour les différents échantillons considérés dans cette étude, en gardant à l'esprit que l'hypothèse de piégeage faible de cette démarche ne correspond pas à notre cas d'étude.

Sur les graphiques de la figure 6.21, le taux de restitution de l'énergie dans la zone forte ($\blacktriangle$) et dans la zone faible ($\blacktriangledown$) en fonction de la longueur moyenne (L) de la fissure est tracé. Les ordres de grandeur sont bons puisque le taux de restitution de l'énergie dans la zone forte est entre 3 J/m² et 5 J/m², ce qui correspond à l'adhésion de la couche de ZnO sur le verre, qui est d'environ 2,5 J/m² (mesuré avec le test de clivage sur un échantillon sans zone de faible adhésion). Le taux de restitution de l'énergie dans la zone faible est entre 0 J/m² et 2 J/m² ce qui correspond bien à l'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO (1 J/m²). Cependant, les variations de G_{weak} et G_{strong} sont très importantes alors que ces fonctions devraient être constante car les fronts de fissure sont à l'équilibre. Ces variations suivent celles de G_0 (notamment pour le motif 4 nm). G_{strong} admet des valeurs très élevées (jusqu'à 5 J/m² pour le motif 3 nm) et G_{weak} admet des valeurs très faibles, et même négatives pour le motif 2 nm.

Ces variations de taux de restitution de l'énergie proviennent de défauts d'ajustement. Sur la figure 6.22 sont montrés à titre d'exemple deux fronts de fissure et leur ajustement respectifs. Dans le cas (a) l'ajustement est assez performant alors que dans le cas (b), il est plutôt médiocre. Ces défauts d'ajustements sont certainement liés à la trop grande complexité de la texturation qui engendre des variations locales de morphologie de front trop brutales et donc difficiles à choisir numériquement. On notera que les valeurs les plus extrêmes de

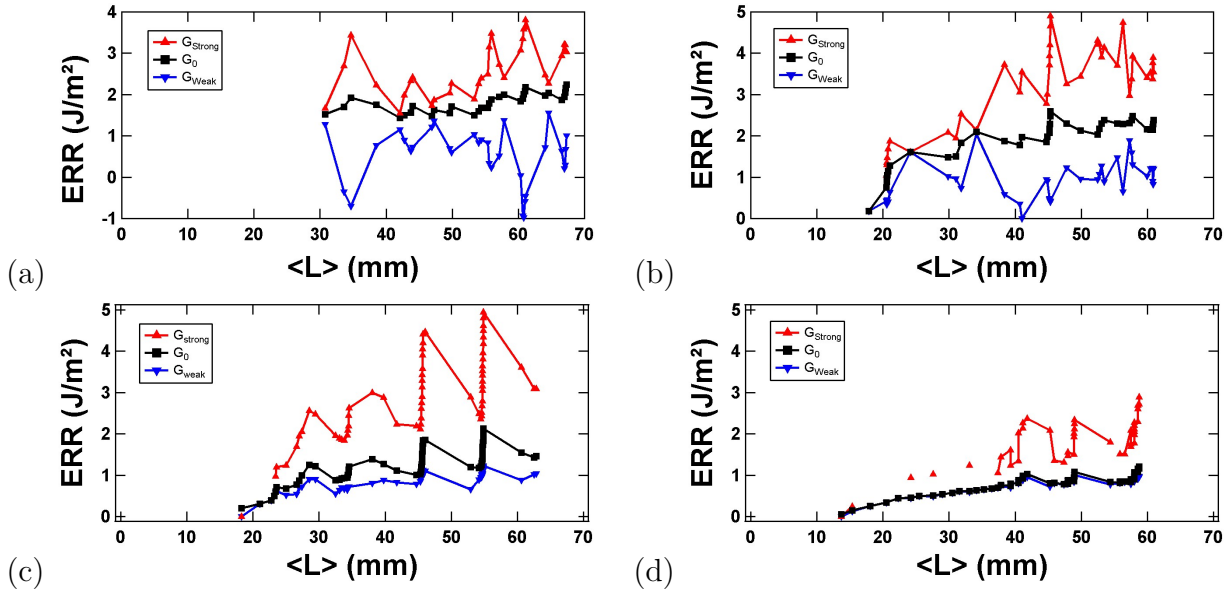


Figure 6.21 – Taux de restitution de l'énergie en fonction de la longueur moyenne du front de fissure pour les images (a) 2 nm, (b) 3 nm, (c) 4 nm et (d) 5 nm.

G_{strong} et G_{weak} , notamment celle où G_{weak} est négatif ce qui est physiquement impossible, correspond à chaque fois à des fronts pour lesquels l'ajustement a échoué. (N. B. : il aurait été possible de filtrer ces résultats en fonction de l'erreur quadratique d'ajustement, mais nous verrons au paragraphe suivant qu'il existe une méthode encore plus performante basée sur une analyse dans l'espace de Fourier et qui donne des résultats bien plus satisfaisants).

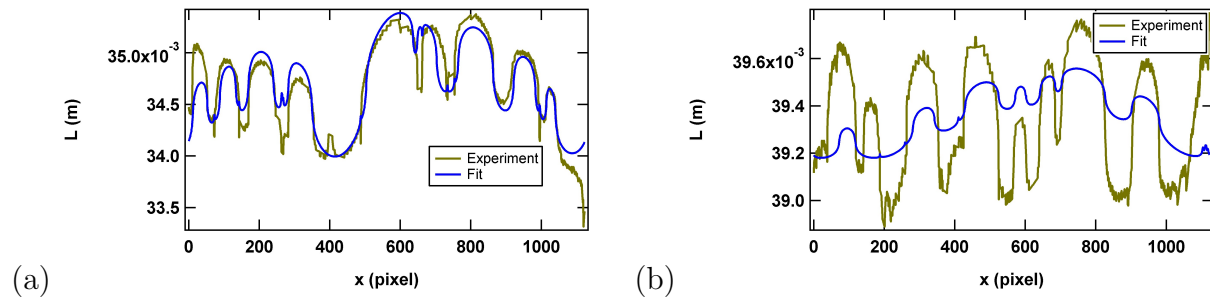


Figure 6.22 – Exemple de fronts de fissures expérimentaux et de fronts de fissure calculés.

Néanmoins, malgré les variations observées, cette méthode nous permet de calculer le taux de restitution de l'énergie dans la zone de forte adhésion et celui dans la zone de faible adhésion. Pour chaque texturation, G_{strong} et G_{weak} sont moyennés sur tous les fronts de fissure et tracés en fonction du pourcentage de surface d'argent (cf. figure 6.23). On note $\langle G_0 \rangle_i$, $\langle G_{weak} \rangle_i$ et $\langle G_{strong} \rangle_i$ la somme sur tous les fronts de fissure (i) respectivement de G_0 , G_{weak} et G_{strong} . On note $\langle G_{mix} \rangle_i$ la valeur obtenue en calculant l'énergie moyenne sur tout l'échantillon par une loi de mélange, à l'aide des valeurs $\langle G_{strong} \rangle_i$ ($\blacktriangle$) et $\langle G_{weak} \rangle_i$ ($\blacktriangledown$).

Le phénomène de piégeage fort est bien mis en évidence par la différence entre $\langle G_0 \rangle_i$ ($\blacksquare$) et $\langle G_{mix} \rangle_i$ ($\blacklozenge$) (cf. partie 1.1.5). Les valeurs de $\langle G_{weak} \rangle_i$ sont constantes et proches de la valeur mesurée de l'adhésion 1 J/m². On a donc bien dans les zones de faible adhésion une égalité entre $\langle G_{weak} \rangle_i$ et l'adhésion (les fronts sont à l'équilibre).

Cependant, les valeurs moyennes de $\langle G_{strong} \rangle_i$ ne sont pas constantes et celles-ci (environ 5 J/m²) sont différentes de celles attendues (i. e. l'adhésion de la couche de ZnO sur le

verre, environ 3 J/m^2). Ces différences sont en partie dues aux défauts d'ajustements mis en évidence sur la figure 6.22. En outre, nous observons que la valeur $\langle G_{strong} \rangle_i$ est plus faible pour le motif 2 nm que pour les autres. Cette faible valeur est à mettre en parallèle avec la faible valeur de $\langle G_0 \rangle_i$ qui avait déjà été observée, mais cette méthode ne permet pas d'en avoir une explication.

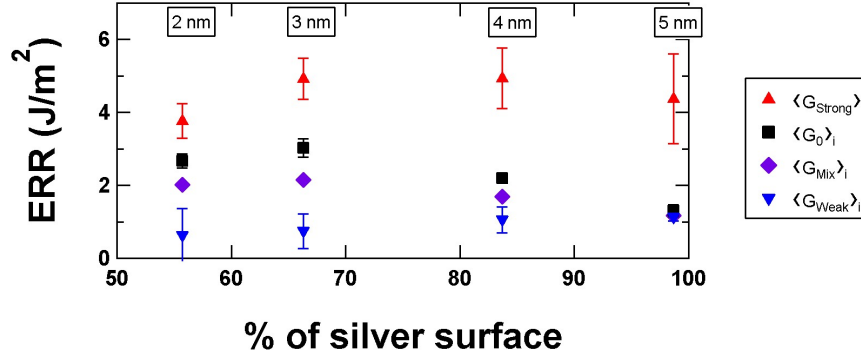


Figure 6.23 – Taux de restitution de l'énergie moyen en fonction du pourcentage d'argent.

6.2.1.4 Approche locale par la transformée de Fourier

La méthode utilisée au paragraphe précédent nécessitait deux hypothèses fortes et pas forcément vérifiées : être dans un cas de piégeage faible et avoir seulement deux zones d'adhésion différente. Afin de se défaire de ces deux hypothèses, une nouvelle méthode est proposée. En fait, la théorie du piégeage relie les variations locales de taux de restitution de l'énergie aux variations locales de la morphologie du front avec la formule générale (cf. partie 1.1.5) :

$$\frac{\widehat{\delta G}(k)}{G_0} = F_{transition}(k, a) \widehat{\delta a}(k) \quad (6.2)$$

avec :

$$F_{transition}(k, a) = - \left(1 + \frac{3}{1 + \frac{1}{3} |kh_2|^{\frac{4}{3}}} \right) \times |k| \quad (6.3)$$

Comme cette formule donne un lien direct dans l'espace de Fourier entre le taux de restitution de l'énergie et la longueur de la fissure, il est possible de calculer le taux de restitution de l'énergie en chaque point d'un front par une transformée de Fourier inverse. Cependant, appliquer directement cette formule ne donne pas des résultats très précis à cause de la pixellisation des images issues de la caméra qui donnent un front de fissure discrétisé et bruité à haute fréquence. C'est principalement ce bruit à haute fréquence qui perturbe l'analyse par transformée de Fourier inverse, il est donc nécessaire de filtrer avant la transformation.

Afin de connaître l'effet de ce filtre passe-bas, l'histogramme des valeurs prises par le taux de restitution de l'énergie, sur tous les fronts de fissure d'un échantillon est calculé pour différentes fréquences de coupure (cf. figure 6.24). Plus la fréquence est faible et plus le filtre est fort. Sur cet histogramme, un pic de taux de restitution de l'énergie est visible en bleu. On remarque qu'aux grandes valeurs de fréquence (front peu filtré), le contraste est assez faible. Pour les plus faibles valeurs de filtre (au-dessous de 0,05 Hz), la position du pic du taux de restitution de l'énergie est décalée et s'élargit (la zone verte est plus large) : le filtre est trop puissant. Le meilleur compromis apparaît comme étant une fréquence de 0,05 Hz, car le pic y est bien défini. De plus, une fréquence de 0,05 Hz correspond à une longueur de 20 pixels sur

le front de fissure, ce qui est moins que la largeur d'un motif (une cinquantaine de pixels) et plus que le bruit de mesure. Sur la figure 6.25 sont superposés à deux échelles d'observation différentes le front de fissure expérimental en rouge et le front de fissure filtré avec un filtre passe-bas de fréquence 0,05 Hz en bleu. Ces graphiques permettent de voir l'effet du filtre qui lisse les courbes tout en conservant les variations de morphologie du paysage d'adhésion hétérogène. Ce filtre sera donc systématiquement appliqué dans la suite.

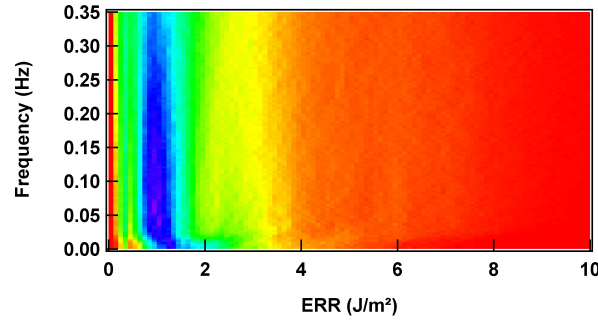


Figure 6.24 – Taux de restitution de l'énergie (ERR) pour plusieurs fréquences de filtre passe-bas. Plus la fréquence est faible, plus le filtre est puissant.

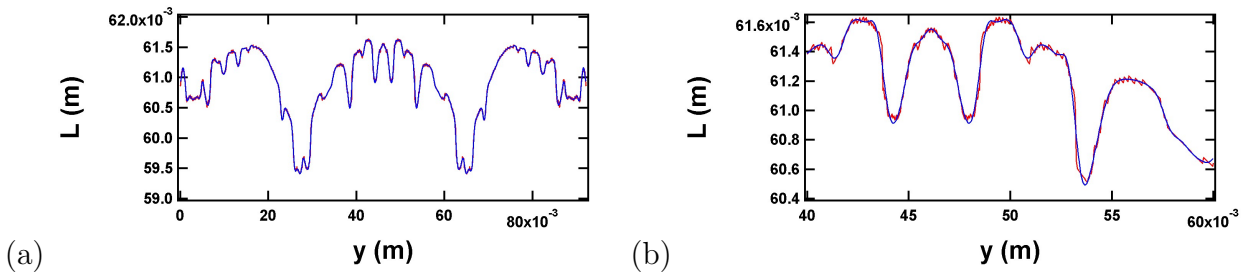


Figure 6.25 – (a) Effet d'un filtre passe-bas de fréquence 0,05 Hz sur un front de fissure avec en rouge le front non filtré et en bleu le front filtré. (b) Détail de la courbe (a).

Une fois le filtre passe-bas de fréquence de coupure 0,05 Hz appliqué, le taux de restitution de l'énergie est calculé grâce au modèle de transition pour tous les fronts et pour chacune des quatre texturations (cf. équation 6.2). Sur la figure 6.26 les fronts de fissures sont superposés aux images de la figure 6.17. L'échelle de couleur, cette fois-ci du noir au jaune représente le taux de restitution de l'énergie calculé. Les valeurs vont de 0 à 10 J/m². Une première analyse qualitative permet de remarquer que, comme attendu, dans les zones gris foncé donc de faible adhésion, le taux de restitution de l'énergie est faible. Dans les zones gris clair, donc de forte adhésion, le taux de restitution de l'énergie est élevé.

À partir du taux de restitution de l'énergie calculé sur tous les fronts, un histogramme des valeurs du taux de restitution de l'énergie est calculé et tracé en figure 6.27 pour la texture 2 nm. Sur cet histogramme, trois pics sont visibles :

1. un premier pic à environ 1 J/m² qui correspond à une zone de faible adhésion ;
2. un deuxième pic à environ 2,5 J/m² qui correspond à une zone de forte adhésion ;
3. un troisième pic, à environ 5 J/m² qui correspond à une zone de très forte adhésion, d'origine pour le moment inconnue.

Afin de comprendre l'origine de ce troisième pic, des images AFM de la transition entre une zone de faible adhésion et une zone de forte adhésion ont été effectuées. La figure 6.28 (a)

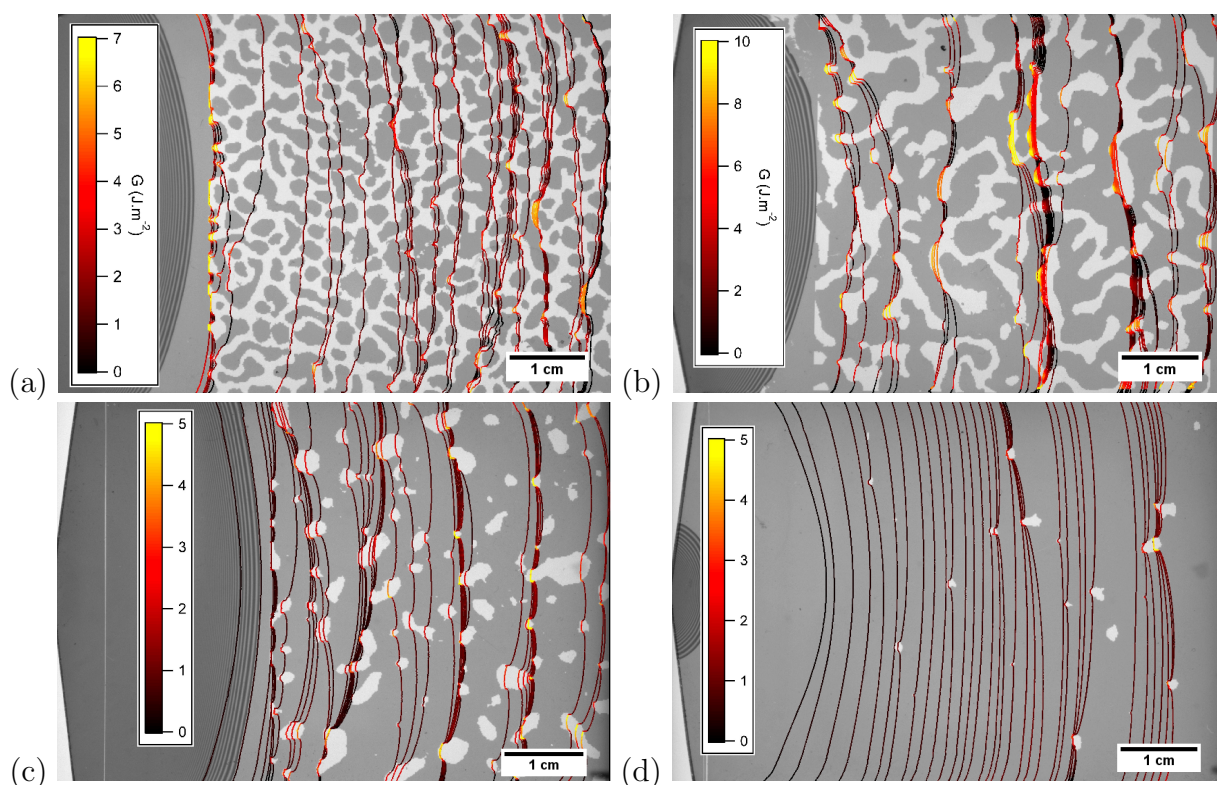


Figure 6.26 – Fronts de fissure pour différentes textures. L'échelle de couleur représente le taux de restitution de l'énergie calculé. Les textures reproduisent une couche d'argent de (a) 2 nm, (b) 3 nm, (c) 4 nm et (d) 5 nm d'épaisseur.

présente une de ces images AFM. La fissure progresse de gauche à droite. Lors de l'entrée dans la zone forte, la fissure progresse d'abord à l'interface ZnO/colle (surface plus claire) puis redescend à l'interface verre/ZnO (surface plus sombre), comme schématisé sur la figure 6.28 (b) (N. B. : pour proposer ce schéma, nous avons vérifié les variations d'épaisseur sur l'image AFM de gauche). Cette transition en deux étapes au lieu d'une, ajoute une interface. En effet, il n'y a plus seulement deux interfaces, mais trois : la zone de faible adhésion (ZnO/Ag), la zone de forte adhésion (verre/ZnO) et enfin une autre zone qui correspond à l'interface ZnO/colle.

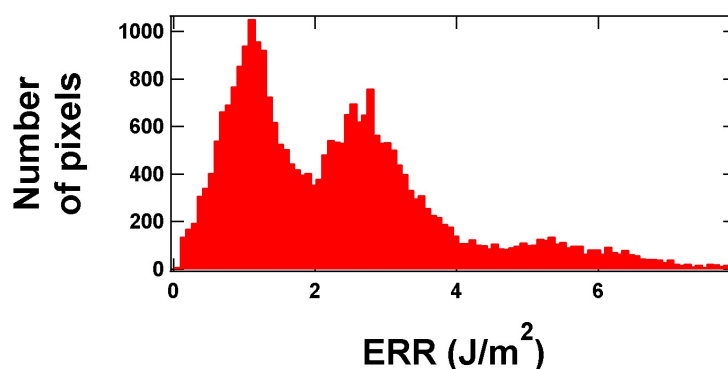


Figure 6.27 – Histogramme du taux de restitution de l'énergie calculé sur tous les fronts de fissure à l'équilibre obtenus lors d'un test de clivage sur une reproduction à l'échelle macroscopique de la texture 2 nm d'argent.

La figure 6.29 présente une photographie d'une des deux parties de l'échantillon, post-mortem. Sur cette image, trois zones sont visibles : une zone blanche, une zone gris pâle et une zone gris foncé. La présence de ces trois zones est directement imputable au chemin qu'emprunte la fissure schématisée en figure 6.28. En comparant cette image avec la texture reproduite (cf. 6.17 (b)), nous en déduisons que la zone gris pâle correspond aux parties de l'échantillon avec argent (zone de faible adhésion) et que les zones blanche et gris foncé correspondent aux zones fortes de l'échantillon.

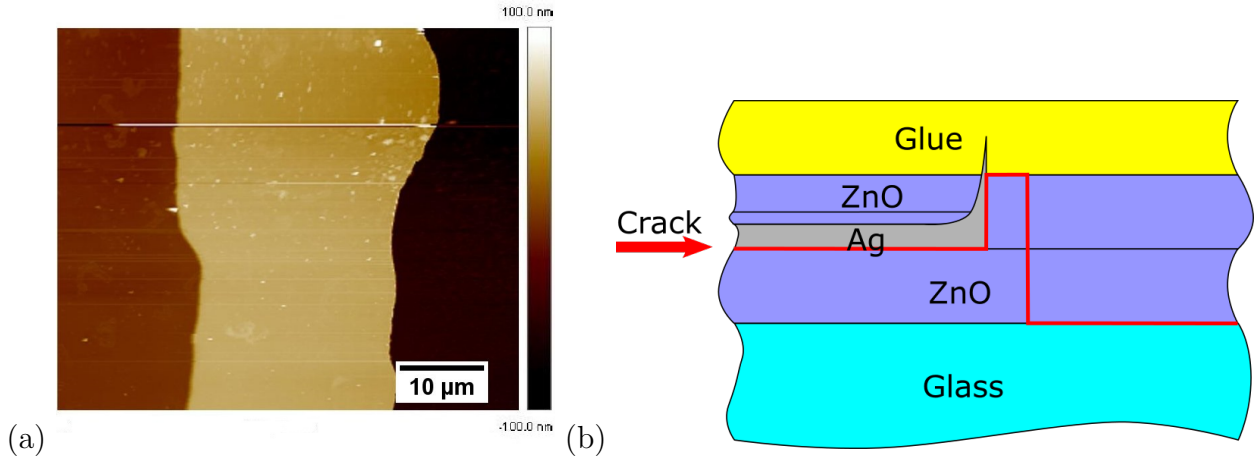


Figure 6.28 – (a) Image AFM de de la zone de changement d'interface lors d'une expérience de clivage d'un échantillon avec une bande simple. La fissure vient de la gauche. (b) Schéma de progression du front de fissure dans l'empilement.

Ainsi, sur une zone de faible adhésion, la fissure se propage entre la couche de ZnO et la couche d'argent puis lorsque la fissure arrive à la frontière d'une zone forte deux cas de figure sont possibles :

- celle-ci bifurque à l'interface ZnO/colle (entrée en zone gris foncé) puis bifurcation à l'interface verre/ZnO (entrée en zone blanche) ;
- celle-ci bifurque directement à l'interface verre/ZnO (entrée en zone blanche).

En superposant les fronts de fissure de l'image 6.26 (b) sur l'image de la figure 6.29 (après recadrage), nous obtenons la figure 6.30. L'échelle de couleur entre le noir et le jaune représente le taux de restitution de l'énergie. Une première analyse qualitative permet de constater que les taux de restitution de l'énergie sont faibles lorsque la fissure se propage à l'interface ZnO/argent, fort lorsque la fissure se propage à l'interface verre/ZnO et très fort lorsque la fissure se propage à l'interface ZnO/Colle.

Les trois zones étant facilement différenciables sur l'échantillon, il est possible de calculer l'histogramme des valeurs du taux de restitution de l'énergie dans chacune de ces trois zones (cf. figure 6.31). Ces histogrammes permettent de confirmer et de quantifier les premières observations : le taux de restitution de l'énergie est faible pour l'interface ZnO/argent, fort pour l'interface verre/ZnO et très fort pour l'interface ZnO/Colle. Nous notons $G_{verystrong}$ le taux de restitution de l'énergie dans la zone très forte (ZnO/Colle), G_{strong} étant celui dans la zone forte (verre/ZnO). Ceux-ci sont mesurés à partir des histogrammes dans chaque zone, en prenant la moyenne des abscisses à 9/10 de hauteur du maximum du pic.

La figure 6.32 présente les valeurs moyennes sur 3 échantillons par texturations des taux restitution de l'énergie dans les trois zones. La loi de mélange est calculée en prenant en compte de pourcentage de surface de chacune des trois zones. Sur cette figure $\langle G_0 \rangle > \langle G_{mix} \rangle$, il y a donc bien du piégeage fort. $\langle G_{Weak} \rangle \approx 0.9 \text{ J/m}^2$, ce qui est proche de l'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO. $\langle G_{Strong} \rangle$ est compris entre 3 J/m^2 et 4 J/m^2 , ce qui est proche

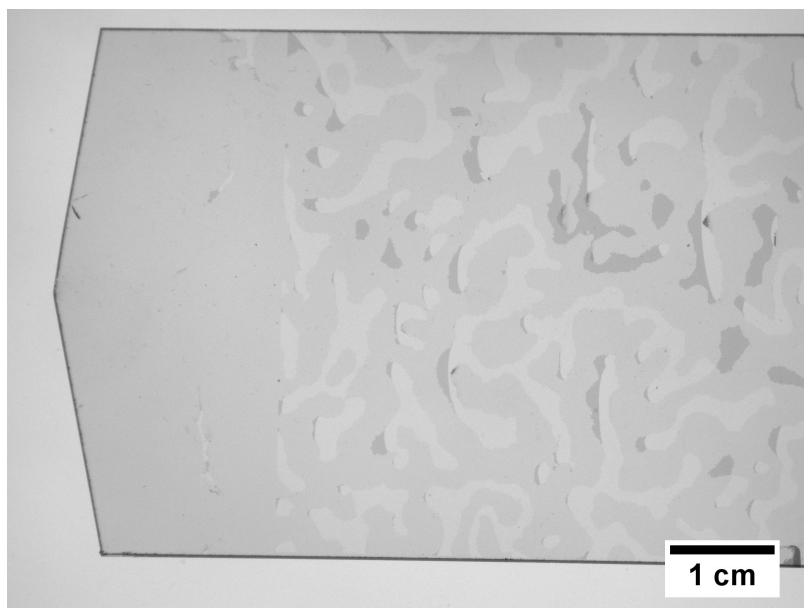


Figure 6.29 – Photographie d'une des deux parties d'un échantillon après ouverture.

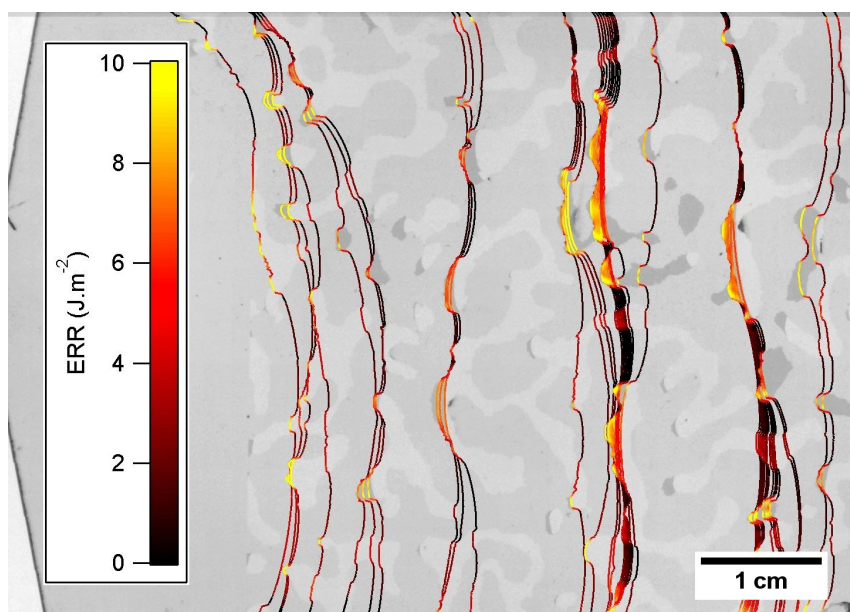


Figure 6.30 – Fronts de fissure pour la texture 3 nm. L'échelle de couleur représente le taux de restitution de l'énergie calculé (ERR).

de l'adhésion de la couche d'argent sur le ZnO ($2,5 \text{ J/m}^2$). $\langle G_{\text{Verystrong}} \rangle \approx 6 \text{ J/m}^2$, valeur pour laquelle il n'y a pas de référence. Ainsi cette méthode permet d'obtenir des meilleures valeurs pour les différentes zones. Cependant $\langle G_{\text{Strong}} \rangle$ n'est pas encore constant et il n'y a toujours pas d'explication pour la faible valeur de $\langle G_0 \rangle$ pour l'échantillon 2 nm.

La figure 6.33 présente le pourcentage en surface de la zone de très forte adhésion, pour les différentes textures. Ce pourcentage est obtenu en intégrant la surface gris foncé sur les photographies de l'échantillon après ouverture. La proportion de zone de très forte adhésion est assez faible (moins de 10 %). Pour la texture 5 nm (98 % d'argent), celle-ci est très faible en raison de la très forte proportion d'argent. Les valeurs de $\langle G_{\text{Verystrong}} \rangle$ sont donc peu précises en raison du faible nombre de points de mesure. On remarque que le pourcentage de zone très

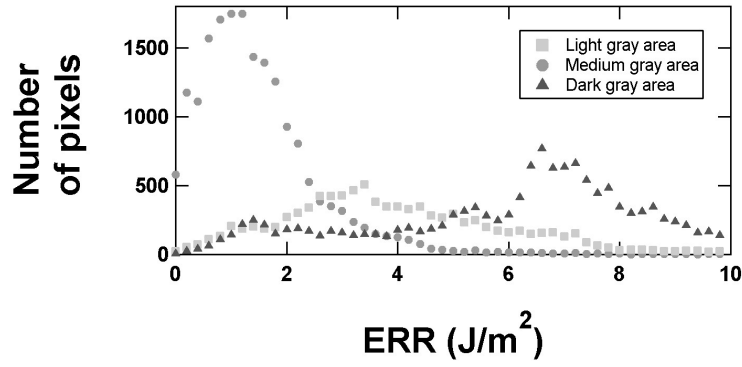


Figure 6.31 – Histogramme du taux de restitution de l'énergie calculé (ERR) dans les trois zones pour l'échantillon de la figure 6.30.

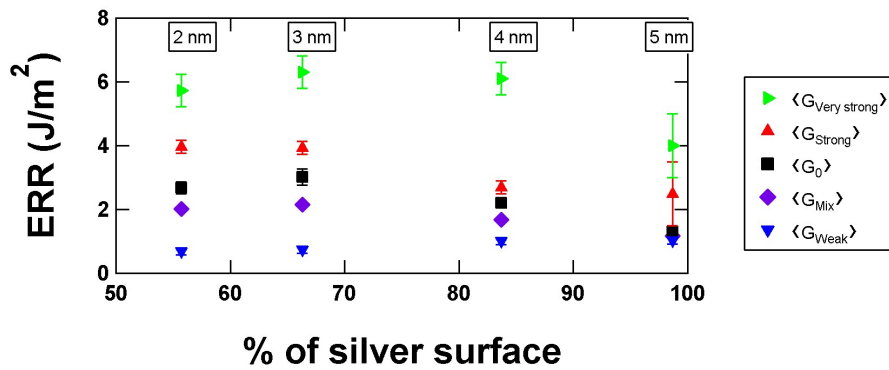


Figure 6.32 – Taux de restitution de l'énergie moyen en fonction du pourcentage d'argent.

forte est plus faible pour la texture 2 nm. Cette faible proportion de zones très fortes explique le phénomène mis en évidence dans le paragraphe 6.2.1.3 (i. e. la valeur anormalement basse de $\langle G_0 \rangle$ pour cette texture). En effet pour cette texture, la proportion de zone très forte est plus faible que pour les textures 3 nm et 4 nm, diminuant ainsi l'effet de piégeage et de fait la valeur de $\langle G_0 \rangle$ qui intègre l'effet des trois zones et de leur proportions respectives. Le faible pourcentage de zone très forte vient a priori du fait que pour cette texture, la zone sans argent est continue (cf. figure 6.26), il y a donc assez peu de bifurcations ZnO/argent vers ZnO/Colle, mais une progression de la fissure à l'interface verre/ZnO. Cette différence de comportement pour une faible différence de pourcentage de zone très forte (4 points de différence) permet de rendre compte que le piégeage fort a un effet important sur l'adhésion effective.

Ainsi, cette nouvelle méthode de calcul du taux de restitution de l'énergie a permis de mettre en évidence l'existence d'une troisième zone due à la reproduction imparfaite des textures qui induit une propagation des fronts de fissure sur les mauvaises interfaces. Elle a aussi permis de le calculer sur ces trois zones, au lieu de deux pour la méthode d'ajustement avec les fonctions Π_1 et Π_2 . Contrairement à cette méthode, travailler directement dans l'espace de Fourier avec les équations de piégeage permet d'éviter de faire deux hypothèses très gênantes dans notre cas : être en piégeage faible et supposer le nombre de zones. Dans notre cas, on a montré que les échantillons ont trois zones de différentes adhésions. De plus, ce phénomène de piégeage fort est très sensible au pourcentage des différentes zones, puisqu'une faible différence peut modifier considérablement le comportement de la fissure. Enfin, cette méthode a permis de mettre en évidence un phénomène de piégeage fort pour des

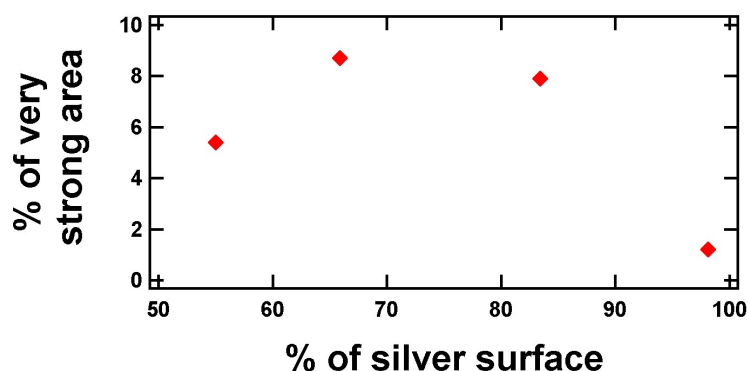


Figure 6.33 – Pourcentage de zone de très forte adhésion en fonction du pourcentage d'argent.

reproductions à l'échelle macroscopique d'images d'autotexturation de la couche d'argent. Nous concluons donc que l'augmentation anormale de l'adhésion pour les couches d'argent de faible épaisseur, est donc bien due à un effet de piégeage. Cependant, l'intensité du piégeage dépendant de la fréquence spatiale des motifs, il est difficile d'établir une relation quantitative entre l'adhésion des couches d'argent autotexturées et les résultats à l'échelle macroscopique.

6.2.2 Impact de l'adhésion sur la rayure : bloqueur et texturation de l'argent

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu et validé qu'il est possible d'augmenter l'adhésion entre la couche d'argent et la couche de ZnO par un phénomène de piégeage fort en texturant, à l'échelle nanométrique une couche d'argent. Nous avons vu également dans le chapitre précédent que renforcer l'adhésion de la couche d'argent avec des bloqueurs a pour effet de diminuer la largeur de la rayure (cf. partie 5.3.4). La question qui se pose maintenant est de savoir si augmenter l'adhésion par autotexturation ou avec des bloqueurs a le même effet sur la rayure.

Afin de mener à bien cela, une série d'expérience est faite sur des échantillons avec bloqueurs, en faisant varier l'épaisseur du sous-bloqueur pour obtenir différentes valeurs d'adhésion (épaisseur de sous-bloqueur de 0 nm, 0,1 nm, 0,15 nm et 0,2 nm). En parallèle, une série d'expérience est menée sur des échantillons sans bloqueurs avec couche d'argent d'épaisseur variable (3 nm, 4 nm, 5 nm, 7 nm et 10 nm). Pour tous ces échantillons, une couche de TiO_x de 2 nm d'épaisseur est déposée sur le verre, avant la couche de ZnO. Cette couche sert à renforcer l'interface verre/ZnO afin d'éviter que ce soit l'interface la plus faible, notamment pour les échantillons dont l'adhésion est supérieure à $2,5 \text{ J/m}^2$ (cf. figure 6.34). La largeur de rayure est mesurée en faisant une série de 20 rayures de 12 mm de long avec une bille d'un diamètre de 10 mm et une force de 2,5 N. La bille est nettoyée entre chaque rayure (suppression du tas de débris) en faisant une rayure de 4 mm sur un chiffon. L'adhésion de chaque empilement est mesurée par clivage en faisant la moyenne sur deux échantillons.

La figure 6.35 présente l'évolution de la largeur de la rayure (W) en fonction de l'adhésion (Γ). Sur cette figure, W décroît lorsque Γ augmente, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans la partie 5.3.4. De plus, la dépendance de W en fonction de Γ est la même lorsque l'adhésion entre la couche de ZnO et la couche d'argent est renforcée avec les bloqueurs ou en faisant varier l'épaisseur de la couche d'argent. Afin de vérifier que l'introduction de la couche de TiO_x ne modifie pas le comportement à la rayure, des rayures sont effectuées sur un échantillon verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/ Si_3N_4 (20 nm). Cet échantillon a bien le même comportement vis à vis de W , la couche de TiO_x n'a donc pas d'influence sur

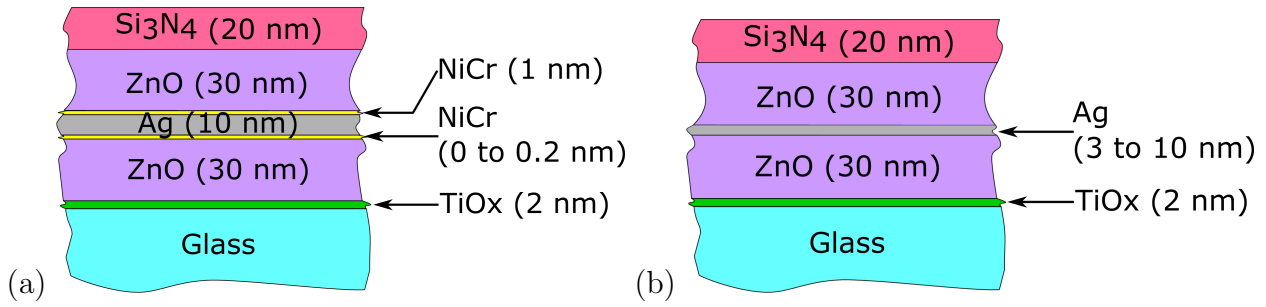


Figure 6.34 – Représentation schématique des empilements avec adhésion variable : (a) avec bloqueur et (b) avec épaisseur d'argent variable.

la largeur de la rayure. Un autre échantillon a été testé, il s'agit d'un empilement dans lequel on a remplacé la sous-couche de ZnO par une sous-couche de 25 nm de Si₃N₄ et 5 nm de ZnO (verre/Si₃N₄ (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)). C'est un empilement qui est plus proche de l'empilement réalisé dans l'industrie. Son comportement s'éloigne un peu des autres, mais reste dans la tendance, ainsi nos résultats sont applicables à ce genre d'empilements. L'expérience est également réalisée sur un échantillon où on a remplacé la sous-couche de ZnO par une sous-couche de 25 nm de SnZnO_x et 5 nm de ZnO (verre/SnZnO_x (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm)). Son comportement s'éloigne considérablement de la tendance et est peut être dû à une différence de frottement sur la sous-couche, des conditions de croissance de l'argent différentes, etc. Ce résultat montre que la largeur de la rayure n'est pas liée uniquement à l'adhésion, mais à d'autres paramètres et que changer un peu l'empilement peut changer considérablement la largeur de la rayure. Ainsi, l'adhésion ne peut être évaluée si les autres paramètres changent, donc seulement dans le cas d'empilement proches. Évaluer l'adhésion à partir de la largeur de la rayure s'avère donc possible que si l'empilement est connu avec précision ou que les autres paramètres sont fixés.

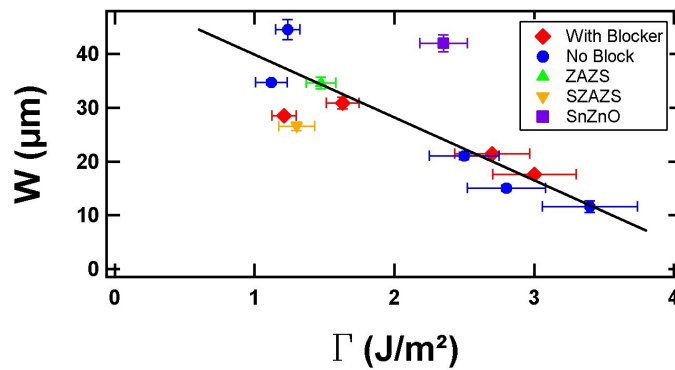


Figure 6.35 – Évolution de la largeur de rayure en fonction de l'adhésion pour des échantillons renforcés au bloqueur (♦), avec une couche d'argent d'épaisseur variable (●), verre/ZnO (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm) (▲), verre/Si₃N₄ (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm) (▼) et verre/SnZnO_x (25 nm)/ZnO (5 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm)/Si₃N₄ (20 nm) (■). Les barres d'erreur représentent l'erreur sur l'évaluation de la moyenne. La ligne noire est un guide pour la vue.

Finalement, non seulement, c'est bien l'adhésion qui pilote la largeur de la rayure (pour un empilement similaire et des conditions de rayages identiques), et non un autre effet qui

serait introduit par la couche de bloqueur, mais il est possible de contrôler l'adhésion par texturation à l'échelle nanométrique. Dans notre cas, la texturation a été faite en modifiant l'épaisseur de la couche d'argent, mais il est a priori possible de texturer par d'autres moyens : démouillage, nano impression, texturation de la couche de ZnO, etc.

Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 5.3.2.2, la dépendance de la largeur de la rayure avec l'adhésion dépend de la charge et de la taille de la bille. La pente de W en fonction de L dépend donc a priori de ces paramètres. Nous faisons donc la même série d'expérience que précédemment, mais avec une charge de 30 N et une autre avec une bille de 1 mm de diamètre et une charge de 15 N (cf. figure 6.36). La dépendance avec l'adhésion dépend bien de la taille de la bille et de la force. En effet, plus la force est élevée ou/et la bille petite (i. e. pression plus forte), plus la largeur de la rayure est proche de la taille du contact initial. De plus, la dépendance avec l'adhésion est très faible pour la bille de 1 mm de diamètre. Cette faible dépendance est due au profil de contrainte qui est très piqué pour une bille de petite taille.

Dans les gammes explorées, nos expériences ont montrées qu'évaluer l'adhésion d'empilements de couches minces de faible adhésion n'est envisageable que dans le cas d'une pression faible (bille large et force faible) car à forte pression, la largeur de la rayure est de l'ordre de $2a$ et dépend peu des paramètres. Cependant, à pression faible la largeur de la rayure dépend de beaucoup de paramètres autres que l'adhésion. Ainsi, l'adhésion ne peut être évaluée si les autres paramètres changent, donc seulement dans le cas d'empilement proches. Dans les autres cas l'évaluation de l'adhésion est impossible.

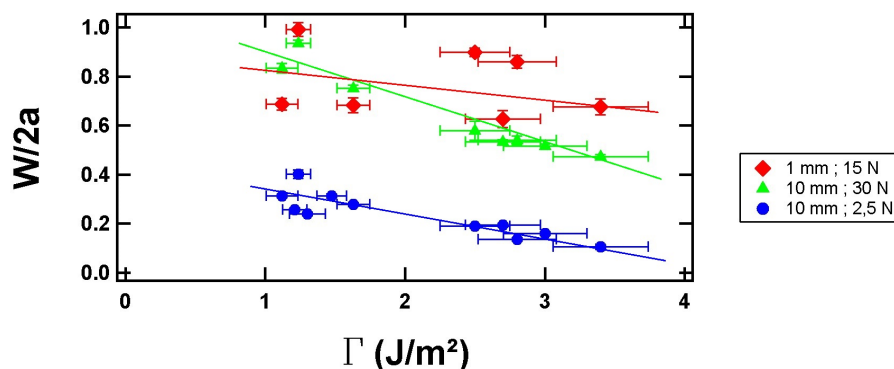


Figure 6.36 – Largeur de rayure adimentionnée par le diamètre initial du contact ($W/2a$) en fonction de l'adhésion (Γ) pour des échantillons renforcés au bloqueur ou avec une couche d'argent d'épaisseur variable. Les conditions du test sont : bille de 10 mm de diamètre avec une force de 30 N ($\blacktriangle$), bille de 1 mm de diamètre avec une force de 15 N ($\blacklozenge$) et bille de 10 mm de diamètre avec une force de 2,5 N ($\bullet$). Les barres d'erreur représentent l'erreur sur l'évaluation de la moyenne. Les lignes sont un guide pour les yeux et représentent les tendances des différentes séries.

6.3 Conclusion

La texturation grâce au protocole de photolithographie a permis de montrer son impact sur la rayure. En effet, en fixant la largeur de la rayure grâce à des lignes de faible adhésion, la distance bille-surface à l'équilibre est modifiée. De plus, lors d'une transition d'une zone de faible adhésion à une zone de forte adhésion le tas de débris met environ $400\text{ }\mu\text{m}$ à être évacué, soit environ 4 fois la taille du contact initial. Cette distance est relativement grande et c'est pour cette raison que des rayures sur un réseau de bandes fortes ne sont pas plus

finies. Au contraire, celles-ci se stabilisent à une valeur proche du diamètre du contact initial : 110 μm . Ce phénomène est a priori dû à l'introduction de lignes de défauts (cf. partie 4.3) qui permettent au tas de débris de garder une rayure large à chaque transition.

Cependant, il est possible de renforcer l'adhésion de la couche d'argent grâce à de la texturation à l'échelle nanométrique qui permet un piégeage fort du front de fissure. Une rayure sur ces échantillons texturés a donné des résultats satisfaisants, en effet leurs comportements sont les mêmes que lorsque l'adhésion de la couche d'argent est renforcée par des bloqueurs : augmenter l'adhésion permet donc de réduire la largeur de la rayure. Cela indique qu'il y a probablement un effet de piégeage lors de la propagation de fissures interfaciales dans l'empilement pendant une rayure, et ceci, alors que ces fissures sont certainement en mode II ou du moins en mode mixte I et II. Le moyen employé ici pour texturer la couche d'argent est de la déposer avec une épaisseur très fine. Cependant, d'autres moyens existent pour texturer la couche d'argent comme le démouillage par exemple [Jacquet *et al.*, 2016].

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié les mécanismes de rayures sur des empilements de couches minces de faible adhésion. Ce type de rayure se produit lorsqu'un objet est mis en contact glissant avec ces empilements. Dans le cadre de ce travail, des expériences ont été menées sur un empilement modèle : verre/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ avec un tribomètre à vision in-situ, avec une bille en acier de 10 mm de diamètre. Lorsqu'un essai de rayage est mené sur ce type d'empilement, la rayure se déroule en trois étapes : initiation, développement et régime stationnaire. Le comportement de la rayure dans ces différentes phases est schématisé dans la figure 6.37.

L'initiation se déroule elle aussi en trois étapes : fissuration transverse de la surcouche (i.e. au-dessus de l'argent), bifurcation à l'interface faible argent/ZnO (et délamination de cette interface) puis formation d'un premier pli. L'étude de l'initiation a permis de mettre en avant une grandeur caractéristique : la taille de la zone de délamination qui dépend fortement de l'épaisseur de surcouche, ainsi que dans certains cas de l'adhésion. Lors de l'initiation, après la fissuration transverse, la fissure peut soit bifurquer à l'interface argent/ZnO, soit continuer et faire une fissure de Hertz. Nous avons montré que les conditions de bifurcation dépendent de l'épaisseur de surcouche et de l'adhésion. Ainsi, le mécanisme d'initiation ne dépend pas de ces deux paramètres mais sa taille caractéristique en dépend fortement. L'initiation est en outre un phénomène sensible aux défauts. Jouer sur l'initiation peut-être un bon moyen d'empêcher une rayure. Le meilleur moyen serait d'empêcher la fissure transverse. Cependant il est a priori possible en jouant sur les caractéristiques de l'empilement d'éviter la bifurcation de la fissure puisque certaines fissures transverses ne débouchent pas sur des rayures, ou d'empêcher la formation du premier pli. Dans ces deux derniers cas, l'empilement serait tout de même endommagé. Cependant, nous savons qu'il est possible de diminuer la taille des initiations et donc de la limiter, notamment en diminuant l'épaisseur de surcouche.

Après l'initiation, la rayure entre dans une phase de développement puis dans un régime stationnaire. Pour caractériser ces deux phases, l'évolution de trois grandeurs a été étudiée : l'évolution de la distance bille-surface, la largeur de la rayure et la distance entre le front de rayure et le centre initial du contact. La phase de développement se déroule en deux temps. Elle commence d'abord par un élargissement de la rayure, jusqu'à une valeur maximale. Cette largeur maximale de rayure semble fixée par les conditions initiales du contact de Hertz glissant. Pendant cette phase la distance bille-surface évolue peu, mais le front de rayure avance dans la direction de la rayure et quitte la zone initiale de contact. Après cette phase d'élargissement, la rayure diminue en largeur. Sous l'effet de l'accumulation des débris, la distance bille-surface augmente, le front de rayure continue à avancer et le contact entre la bille et la surface est perdu. Pendant cette phase, un phénomène assez inattendu a pu être étudié : le cloquage d'une couche de quelques dizaines de nanomètres dans un milieu confiné. Ce cloquage se produit pour une taille de confinement et une gamme d'épaisseur de surcouche bien précise.

Après cette phase de transition dont la longueur dépend des conditions de chargement, la rayure entre dans une phase stationnaire. Cette phase est caractérisée par une absence de contact entre la bille et la surface, à cause d'un tas de débris qui se forme et qui soulève

progressivement la bille. Le transfert du contact bille/échantillon à un contact tas de débris/échantillon modifie profondément les conditions de chargement. Ainsi, on ne peut plus appliquer un simple calcul Hertzien (bille/plan) pour décrire le contact et essayer de relier la largeur de la rayure à une contrainte seuil qui dépendrait de l'adhésion (cf. figure 6.37). À pression élevée, la largeur de la rayure est entièrement pilotée par la bille et est donc peu dépendante de l'adhésion. À pression faible, la largeur de la rayure résulte de l'interaction entre le tas de débris et l'empilement de couches minces, il devient difficile de prévoir celle-ci à l'aide d'un simple modèle de Hertz (cf. figure 6.37). Cette largeur dépend alors des conditions de chargements, de l'adhésion, du coefficient de frottement entre le tas de débris et la couche, des propriétés des couches, etc. Ainsi, contrairement à certains tests de rayage (bille et couches micrométriques, adhésion et charge élevée) qui permettent d'évaluer l'adhésion, le test de rayage utilisé dans notre cas (bille de 10 mm de diamètre, adhésion et charge faible) ne permet pas d'évaluer l'adhésion. Cependant, il est envisageable d'extrapoler l'adhésion uniquement pour des empilements de caractéristiques assez proches. Néanmoins, le test de rayage reste un bon test qualitatif pour étudier la rayabilité d'un empilement, pour des conditions bien précises et qui doivent être représentatives des conditions réelles de sollicitation dans les chaînes de production.

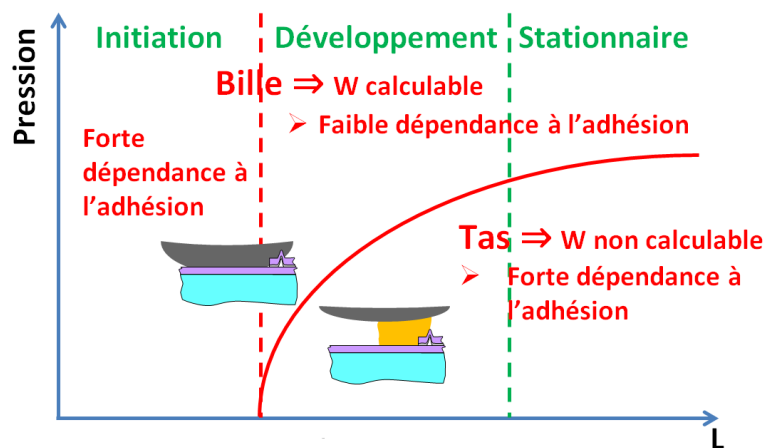


Figure 6.37 – Diagramme bilan pression-longueur de rayure montrant les zones d'influence de la bille et du tas de débris.

Tous ces travaux ont montré qu'un des paramètres permettant de modifier la largeur de la rayure est l'adhésion. Maîtriser cette adhésion est alors crucial. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, les expériences de rayage sur des échantillons texturés montrent qu'ajouter des zones de forte adhésion de taille macroscopique ne permet pas de diminuer facilement la largeur de la rayure et au contraire la stabilise à une valeur élevée. Cependant une texturation de la couche d'argent à l'échelle nanométrique permet, par effet de piégeage d'augmenter l'adhésion et de réduire la largeur des rayures. Maîtriser cette texturation est donc une des pistes à développer car cela s'avère très efficace pour améliorer l'adhésion.

Ce travail ouvre de nombreuses questions. En effet, la rayure est susceptible de dépendre d'autres paramètres que nous n'avons pas pris en compte et qu'il serait intéressant d'étudier : contraintes résiduelles, paramètres de dépôt des couches, rugosité de surface, coefficient de frottement, influence de la sous-couche, etc. Ces paramètres sont l'objet de nombreuses recherches pour les maîtriser car ce sont des caractéristiques importantes de l'empilement. Comprendre leurs rôles peut permettre de diminuer ou d'empêcher les rayures. Un phénomène de propagation de cloques a été aperçu lors du régime transitoire et n'apparaît que dans certaines conditions de confinement et d'épaisseur de surcouche. Il serait intéressant

d'étudier plus en détail celles-ci. Mieux comprendre ce phénomène peut permettre de le maîtriser et ainsi développer une nouvelle méthode pour mesurer des propriétés de couches minces : module, adhésion, épaisseur. Nous avons également vu que le tas de débris pilote la largeur de la rayure, il serait intéressant d'étudier plus en détail sa structure afin de mieux connaître son interaction avec les couches. Mieux connaître ce tas est la clé pour comprendre en détail les différents mécanismes responsables de la rayure. Plusieurs techniques existent pour avoir des informations sur le tas : microtomie, indentation, tomographie, etc.

Pour finir, texturer la couche d'argent à l'échelle macroscopique n'a pas permis de réduire la taille des rayures à cause de la présence de défauts. Cependant, il est a priori possible de texturer une couche de bloqueur pour faire varier l'adhésion. Une telle texturation macroscopique permettrait d'étudier son influence en limitant l'introduction de défauts. De plus, si une telle texturation permet de limiter la largeur des rayures alors elle permettrait également de limiter la présence des bloqueurs qui dégradent les propriétés optiques. Il existe également d'autres moyens de texturer une couche d'argent que diminuer son épaisseur, comme le démouillage. Il serait intéressant de tester la rayabilité de tels empilements, en fonction par exemple de la taille caractéristique ou de la forme des zones fortement adhésive.

Bibliographie

- [Alzate, 2012] ALZATE, L. (2012). *Investigation expérimentale de la théorie du piégeage pour l'amélioration de l'énergie d'adhésion des empilements de couches minces optiques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 12, 13, 53, 63, 64, 86, 87, 152, 153, 154
- [Attar et Johannesson, 1996] ATTAR, F. et JOHANNESSON, T. (1996). Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique. *Surface and Coatings Technology*, 78:87–102. 45
- [Audoly, 1999] AUDOLY, B. (1999). Stability of straight delamination blisters. *Physical Review Letters*, 83(20):4124–4127. 25
- [Barthel et al., 2005] BARTHEL, E., KERJAN, O., NAEL, P. et NADAUD, N. (2005). Asymmetric silver to oxide adhesion in multilayers deposited on glass by sputtering. *Thin Solid Films*, 473(2):272–277. 62
- [Beuth, 1992] BEUTH, J. L. (1992). Cracking of thin bonded films in residual tension. *International Journal of Solids and Structures*, 29(13):1657–1675. 20, 21, 83
- [Bolshakov et al., 1996] BOLSHAKOV, A., OLIVER, W. C. et PHARR, G. M. (1996). Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation : Part II. Finite element simulations. *Journal of Materials Research*, 11(03):760–768. 31
- [Bucaille et al., 2006] BUCAILLE, J. L., GAUTHIER, C., FELDER, E. et SCHIRRER, R. (2006). The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests : Experiments and numerical modelling. *Wear*, 260(7–8):803–814. 42, 46
- [Bull, 1997] BULL, S. J. (1997). Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology International*, 30(7):491–498. 40, 41, 43, 44
- [Bull et Berasetegui, 2006] BULL, S. J. et BERASETEGUI, E. G. (2006). An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39(2):99–114. 43, 46
- [Burnett et Rickerby, 1988] BURNETT, P. J. et RICKERBY, D. S. (1988). The scratch adhesion test : an elastic-plastic indentation analysis. *Thin Solid Films*, 157(2):233–254. 43, 45
- [Chen et al., 2009] CHEN, J., LIN, Z., BULL, S. J., PHILLIPS, C. L. et BRISTOWE, P. D. (2009). Experimental and modelling techniques for assessing the adhesion of very thin coatings on glass. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(21):214003. 25, 31
- [Chen et al., 2008] CHEN, Z., WU, L. Y. L., CHWA, E. et THAM, O. (2008). Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Materials Science and Engineering : A*, 493(1-2):292–298. 43
- [Chu et Shen, 2008] CHU, K. et SHEN, Y. G. (2008). Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films. *Wear*, 265(3-4):516–524. 43
- [Dalmas et al., 2013] DALMAS, D., ALZATE, L., PATINET, S., BARTHEL, E., VANDEMBROUCQ, D. et LAZARUS, V. (2013). Étude expérimentale et numérique du piégeage

- d'un front de fissure par une interface texturée. *21ème Congrès Français de Mécanique, 26 au 30 août 2013, Bordeaux, France (FR)*. 61, 153
- [Dalmas *et al.*, 2009] DALMAS, D., BARTHEL, E. et VANDEMBROUCQ, D. (2009). Crack front pinning by design in planar heterogeneous interfaces. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 57(3):446–457. 26, 153
- [Den Toonder *et al.*, 2002] DEN TOONDER, J., MALZBENDER, J. et BALKENENDE, R. (2002). Fracture toughness and adhesion energy of sol-gel coatings on glass. *Journal of Materials Research*, 17(01):224–233. 45
- [Dundurs, 1969] DUNDURS, J. (1969). Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading. *Journal of Applied Mechanics*, 36(3):650. 19
- [Engerand, 1990] ENGERAND, J.-L. (1990). Mécanique de la rupture. *Techniques de l'ingénieur*, B 5 060. 16
- [Evans *et al.*, 1988] EVANS, A. G., DRORY, M. D. et HU, M. S. (1988). The cracking and decohesion of thin films. *Journal of Materials Research*, 3(5):1043–1049. 20
- [Faou *et al.*, 2012] FAOU, J.-Y., PARRY, G., GRACHEV, S. et BARTHEL, E. (2012). How does adhesion induce the formation of telephone cord buckles? *Physical Review Letters*, 108(11). 25
- [Gao et Rice, 1989] GAO, H. et RICE, J. R. (1989). A First-Order Perturbation Analysis of Crack Trapping by Arrays of Obstacles. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*, 56(4):828–836. 26, 27, 153
- [Geng, 2008] GENG, X. (2008). *Failure Mechanisms of Weak Adhesion Optical Coatings Under Sliding Contact*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 52, 66, 75, 86, 90, 102, 115
- [Geng *et al.*, 2010] GENG, X., ZHANG, Z., BARTHEL, E. et DALMAS, D. (2010). Mechanical behavior of stiff coating on glass under sliding contact. *Wear*, 269(5–6):351–361. 37, 46, 47, 48, 143, 144
- [Geng *et al.*, 2012] GENG, X., ZHANG, Z., BARTHEL, E. et DALMAS, D. (2012). Mechanical stability under sliding contact of thin silver film embedded in brittle multilayer. *Wear*, 276-277:111–120. 42, 43, 47, 49, 50, 65, 80, 95, 148
- [Gioia et Ortiz, 1997] GIOIA, G. et ORTIZ, M. (1997). Delamination of compressed thin films. *Advance Applied Mechanics*, 33:119–192. 25
- [Gotlib-Vainshtein *et al.*, 2014] GOTLIB-VAINSHTEIN, K., GIRSHEVITZ, O., SUKENIK, C. N., BARLAM, D. et COHEN, S. R. (2014). A nanometric cushion for enhancing scratch and wear resistance of hard films. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5:1005–1015. 41, 43, 46
- [Hamilton, 1983] HAMILTON, G. M. (1983). Explicit equations for the stresses beneath a sliding spherical contact. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 197(1): 53–59. 36, 37, 66, 130
- [Hamilton et Goodman, 1966] HAMILTON, G. M. et GOODMAN, L. E. (1966). The stress field created by a sliding circular contact. *ASME Journal of Applied Mechanics*, 33:371–376. 36
- [Hart, 1984] HART, F. H. (1984). Low emissivity coatings on transparent substrates. US Patent 4,462,883. 86
- [He *et al.*, 1991] HE, M.-Y., BARTLETT, A., EVANS, A. G. et HUTCHINSON, J. W. (1991). Kinking of a Crack out of an Interface : Role of In-Plane Stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(4):767–771. 21, 91

- [He *et al.*, 2007] HE, Y., APACHITEI, I., ZHOU, J., WALSTOCK, T. et DUSZCZYK, J. (2007). The influence of the depth of a plasma nitrided layer in tool-steel substrate on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN coating. *Surface and Coatings Technology*, 201(16–17):7036–7042. 43
- [Hertz, 1882] HERTZ, H. (1882). Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92:156–171. 29, 65
- [Holmberg *et al.*, 2005] HOLMBERG, K., LAUKKANEN, A., RONKAINEN, H. et WALLIN, K. (2005). Tribological analysis of fracture conditions in thin surface coatings by 3D FEM modelling and stress simulations. *Tribology International*, 38(11–12):1035–1049. 46, 47
- [Huang et Zhao, 2014] HUANG, H. et ZHAO, H. (2014). In situ nanoindentation and scratch testing inside scanning electron microscopes : opportunities and challenges. *Science of Advanced Materials*, 6(5):875–889. 42
- [Huang *et al.*, 2003] HUANG, R., PREVOST, J. H., HUANG, Z. Y. et SUO, Z. (2003). Channel-cracking of thin films with the extended finite element method. *Engineering Fracture Mechanics*, 70(18):2513–2526. 21
- [Hutchinson et Suo, 1992] HUTCHINSON, J. W. et SUO, Z. (1992). Mixed-mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics*, 29:63–191. 20, 21, 24, 25, 85, 91, 115, 119
- [Jacquet *et al.*, 2016] JACQUET, P., PODOR, R., RAVAUX, J., TEISSEIRE, J., GOZHYK, I., JUPILLE, J. et LAZZARI, R. (2016). Grain growth : the key to understand solid-state dewetting of silver thin films. *Scripta Materialia*, 115:128–132. 168
- [Jensen *et al.*, 1995] JENSEN, H., JENSEN, U. M. et SORESENSEN, G. (1995). Reactively sputtered Cr nitride coatings studied using the acoustic emission scratch test technique. *Surface and Coatings Technology*, 74–75:297–305. 38
- [Jensen *et al.*, 1990] JENSEN, H. M., HUTCHINSON, J. W. et KIM, K. S. (1990). Decohesion of a cut prestressed film on a substrate. *International Journal of Solids and Structures*, 26(9–10):1099–1114. 23, 85, 94, 115
- [Johnson, 1987] JOHNSON, K. L. (1987). Contact mechanics. *Cambridge university press*. 30
- [Johnson *et al.*, 1971] JOHNSON, K. L., KENDALL, K. et ROBERTS, A. D. (1971). Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 324:301–313. 30
- [Kanninen, 1974] KANNINEN, M. F. (1974). A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test specimen. *International Journal of Fracture*, 10(3):415–430. 26, 61, 62, 155
- [Kermouche *et al.*, 2009] KERMOUCHE, G., ALEKSY, N., LOUBET, J. L. et BERGHEAU, J. M. (2009). Finite element modeling of the scratch response of a coated time-dependent solid. *Wear*, 267(11):1945–1953. 46
- [Lawn et Wilshaw, 1975] LAWN, B. et WILSHAW, R. (1975). Indentation fracture : principles and applications. *Journal of Materials Science*, 10(6):1049–1081. 34
- [Le Houérou *et al.*, 2008] LE HOUÉROU, V., GAUTHIER, C. et SCHIRRER, R. (2008). Energy based model to assess interfacial adhesion using a scratch test. *Journal of Materials Science*, 43(17):5747–5754. 42, 43
- [Legrand *et al.*, 2011] LEGRAND, L., PATINET, S., LEBLOND, J.-B., FRELAT, J., LAZARUS, V. et VANDEMBROUCQ, D. (2011). Coplanar perturbation of a crack lying on the mid-plane of a plate. *International Journal of Fracture*, 170(1):67–82. 28, 153

- [Liechti et Chai, 1992] LIECHTI, K. M. et CHAI, Y. S. (1992). Asymmetric Shielding in Interfacial Fracture Under In-Plane Shear. *Journal of Applied Mechanics*, 59(2):295. 116
- [Luo *et al.*, 2008] LUO, F., GAO, K., PANG, X., YANG, H., QIAO, L. et WANG, Y. (2008). Characterization of the mechanical properties and failure modes of hard coatings deposited by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 202(14):3354–3359. 40, 43
- [Malzbender et de With, 2002] MALZBENDER, J. et de WITH, G. (2002). A model to determine the interfacial fracture toughness for chipped coatings. *Surface and Coatings Technology*, 154(1):21–26. 43, 46
- [Marthelot, 2014] MARTHELOT, J. (2014). *Rupture et délamination de films minces*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 18
- [Mindlin, 1949] MINDLIN, R. D. (1949). Compliance of elastic bodies in contact. *ASME Journal of Applied Mechanics*, 16(3):259–268. 36
- [Moghal *et al.*, 2012] MOGHAL, J., SUTTLE, H., COOK, A. G., GROVENOR, C. R. M. et ASSENDER, H. E. (2012). Investigation of the mechanical properties of aluminium oxide thin films on polymer substrates by a combination of fragmentation and scratch testing. *Surface and Coatings Technology*, 206(14):3309–3315. 42
- [Muller *et al.*, 1983] MULLER, V. M., DERJAGUIN, B. V. et TOPOROV, Y. P. (1983). On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane. *Colloids and Surfaces*, 7(3):251–259. 30
- [Nilsson, K.-F., 1993] NILSSON, K.-F. (1993). On growth of crack fronts in the DCB-test. *Composites Engineering*, 3(6):527–546. 26
- [Oliver et Pharr, 1992] OLIVER, W. C. et 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(06):1564–1583. 31, 32
- [Ollendorf et Schneider, 1999] OLLENDORF, H. et SCHNEIDER, D. (1999). A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 113(1):86–102. 43, 46
- [Patinet *et al.*, 2013] PATINET, S., ALZATE, L., BARTHEL, E., DALMAS, D., VANDEMBROUCQ, D. et LAZARUS, V. (2013). Finite size effects on crack front pinning at heterogeneous planar interfaces : Experimental, finite elements and perturbation approaches. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(2):311–324. 26, 28, 153
- [Pelletier *et al.*, 2008] PELLETIER, H., DURIER, A.-L., GAUTHIER, C. et SCHIRRER, R. (2008). Viscoelastic and elastic-plastic behaviors of amorphous polymeric surfaces during scratch. *Tribology International*, 41(11):975–984. 42
- [Perriot et Barthel, 2004] PERRIOT, A. et BARTHEL, E. (2004). Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration. *Journal of Materials Research*, 19(02):600–608. 32, 33
- [Perry, 1983] PERRY, A. J. (1983). Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films*, 107(2):167–180. 40, 43
- [Pharr, 1998] PHARR, G. M. (1998). Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering*, 253(1):151–159. 34
- [Ponton et Rawlings, 1989] PONTON, C. B. et RAWLINGS, R. D. (1989). Vickers indentation fracture-toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, 5(9):865–872. 33

- [Ramsteiner *et al.*, 2003] RAMSTEINER, F., JAWOREK, T., WEBER, M. et FORSTER, S. (2003). Scratch resistance and embrittlement of coated polymers. *Polymer Testing*, 22(4):439–451. 42
- [Renault *et al.*, 2011] RENAULT, P. O., KRAUSS, C., LE BOURHIS, E., GEANDIER, G., BENEDETTO, A., GRACHEV, S. Y. et BARTHEL, E. (2011). In situ thermal residual stress evolution in ultrathin ZnO and Ag films studied by synchrotron x-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 520(5):1390–1394. 59
- [Ronkainen *et al.*, 2007] RONKAINEN, H., LAUKKANEN, A. et HOLMBERG, K. (2007). Friction in a coated surface deformed by a sliding sphere. *Wear*, 263(7-12):1315–1323. 46
- [Saha et Nix, 2002] SAHA, R. et NIX, W. D. (2002). Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, 50(1):23–38. 31
- [Song *et al.*, 2014] SONG, H., JI, L., LI, H., LIU, X., ZHOU, H., LIU, L. et CHEN, J. (2014). Improving the tribological performance of a-C:H film in a high vacuum by surface texture. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(23):235301. 43
- [Stoney, 1909] STONEY, G. G. (1909). The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London*, A82(553):172–175. 59
- [Strawbridge et Evans, 1995] STRAWBRIDGE, A. et EVANS, H. E. (1995). Mechanical failure of thin brittle coatings. *Engineering Failure Analysis*, 2(2):85–103. 44
- [Suo, 1990] SUO, Z. (1990). Delamination specimens for orthotropic materials. *Journal of Applied Mechanics*, 57(3):627–634. 23
- [Thouless, 1998] THOULESS, M. D. (1998). An analysis of spalling in the microscratch test. *Engineering Fracture Mechanics*, 61(1):75–81. 85, 94
- [Thouless *et al.*, 1989] THOULESS, M. D., CAO, H. C. et MATAGA, P. A. (1989). Delamination from surface cracks in composite materials. *Journal of Materials Science*, 24(4):1406–1412. 23
- [Tsui *et al.*, 2005] TSUI, T. Y., MCKERROW, A. J. et VLASSAK, J. J. (2005). Constraint effects on thin film channel cracking behavior. *Journal of Materials Research*, 20(09):2266–2273. 21
- [Tsui *et al.*, 1996] TSUI, T. Y., OLIVER, W. C. et PHARR, G. M. (1996). Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation : Part I. Experimental studies in an aluminum alloy. *Journal of Materials Research*, 11(03):752–759. 31
- [Vlassak, 2003] VLASSAK, J. J. (2003). Channel cracking in thin films on substrates of finite thickness. *International Journal of Fracture*, 119(4):299–323. 21
- [Xia et Hutchinson, 2000] XIA, Z. C. et HUTCHINSON, J. W. (2000). Crack patterns in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48(6):1107–1131. 21
- [Ye *et al.*, 1992] YE, T., SUO, Z. et EVANS, A. G. (1992). Thin film cracking and the roles of substrate and interface. *International Journal of Solids and Structures*, 29(21):2639–2648. 19, 22, 23, 24, 92
- [Yu *et al.*, 1991] YU, H. Y., KIM, C. et SANDAY, S. C. (1991). Buckle formation in vacuum-deposited thin films. *Thin Solid Films*, 196(2):229–233. 25
- [Zak et Williams, 1962] ZAK, A. R. et WILLIAMS, M. L. (1962). Crack point stress singularities at a bi-material interface. *Journal of Applied Mechanics*, 30:142. 20
- [Zhang et Zhang, 2012] ZHANG, S. et ZHANG, X. (2012). Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films*, 520(7):2375–2389. 33, 34

Aymar Quarré de Boiry

Mécanismes d'endommagement d'empilements de faible adhésion sous contact glissant

Résumé

Dans cette thèse, les mécanismes de rayures en contact glissant sur des empilements de couches minces de faible adhésion ont été étudiés grâce à un tribomètre bille/plan à vision in-situ. Dans le cadre de ce travail, des expériences ont été menées sur un empilement modèle : verre/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ et l'impact de plusieurs paramètres a été étudié : force, taille de la bille, épaisseur de la surcouche, adhésion et coefficient de frottement. Nous avons montré que la rayure se déroule en trois phases successives : initiation, développement et régime stationnaire. L'initiation débute par une fissuration transverse de l'empilement suivi par un délaminage due à la bifurcation de la fissure à l'interface au-dessus de l'argent. Seule la taille caractéristique de ces phénomènes dépend de paramètres comme l'épaisseur des couches ou l'adhésion. Après l'initiation, un phénomène de plissage en milieu confiné se produit et permet de débiter la construction d'un tas de débris à l'avant du frotteur par accumulation. Finalement, en régime stationnaire, on constate que la rayure est uniquement pilotée par l'interaction entre le tas de débris et la couche. On a montré que la complexité de cette interaction rend toute mesure d'adhésion à partir des caractéristiques post-mortem de la rayure quasi-impossible. Finalement, il a été montré qu'il est possible d'améliorer la résistance à la rayure d'un empilement en texturant à l'échelle nanométrique sa couche d'argent. L'origine de cette amélioration vient d'une augmentation de l'adhésion par un effet de piégeage qui a été étudié à l'aide d'expériences de clivage.

Abstract

In this PhD thesis, the scratch mechanisms during sliding contact on thin layers with low adhesion have been investigated with a ball on plane tribometer that allows in-situ microscopic observations. In this work, experiments were carried out on glass/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ model stacks and the impact of several parameters was studied : force, size of the ball, thickness of the overcoat, adhesion and friction coefficient. We have shown that the scratch process has three successive phases : initiation, development and steady state. Initiation begins with transverse cracks in the stack followed by delamination due to crack bifurcation at the interface above the silver layer. Only the characteristic size of these phenomena depends on parameters such as the thickness of the layer or its adhesion. After initiation, a phenomenon of pleating occurs even if confined under the contact and leads to the building of a pile of debris at the front of the contact zone by accumulation. Finally, in steady state, the scratch is only driven by the interaction between the pile of debris and the layers. It has been shown that the complexity of this interaction makes quasi-impossible any measure of adhesion based on the post mortem characteristics of the scratch. Finally, it has been shown that it is possible to improve the scratch resistance of a stack by patterning its silver layer at nanoscale. The origin of this improvement derives from an increase of adhesion due to pinning effect which has been demonstrated by using cleavage experiments.