



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation de systèmes couche organominérale/substrat

Agnès Duri

► **To cite this version:**

Agnès Duri. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation de systèmes couche organominérale/substrat. Ingénierie des aliments. 2002. hal-02829686

**HAL Id: hal-02829686**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02829686>**

Submitted on 7 Jun 2020

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - ShareAlike 4.0 International License

**I- ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. LES PROPRIETES MECANIQUES DE SYSTEMES COUCHES MINCES-SUBSTRATS OBTENUES PAR LA TECHNIQUE DE NANOINDENTATION :

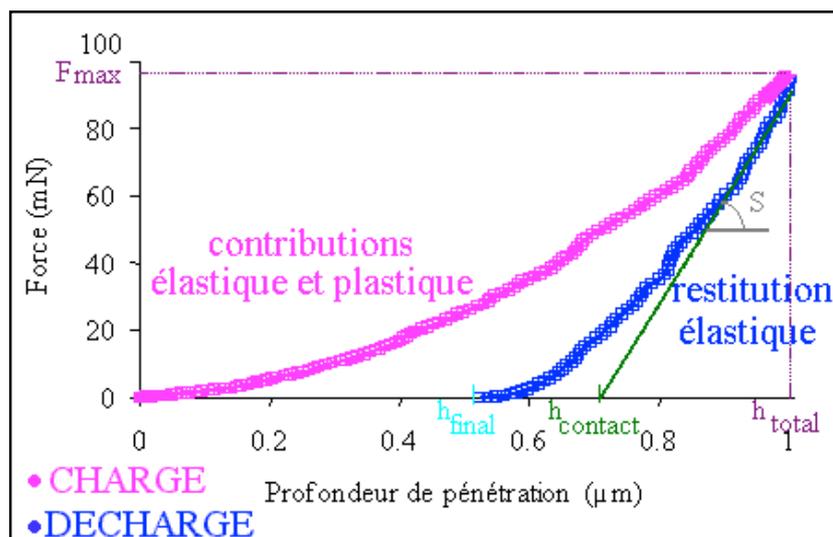
La technique de nanoindentation est la méthode la plus simple d'accès aux propriétés mécaniques de systèmes couches minces-substrats. L'élasticité, la plasticité et la résistance à la fissuration peuvent être estimées.

### I.1.1. Le principe de la nanoindentation [1, 2] :

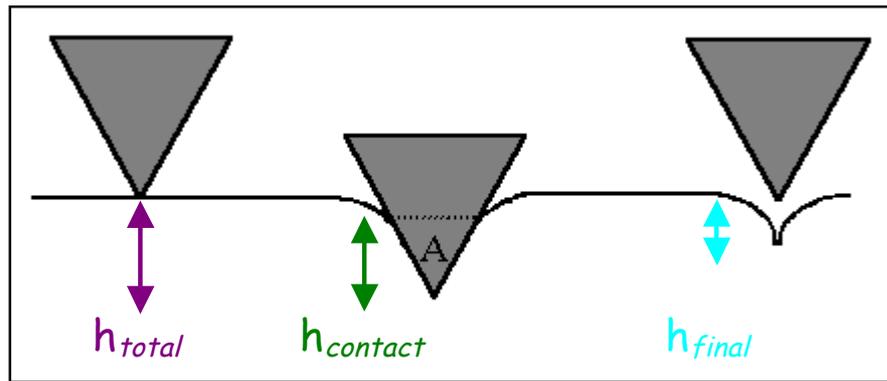
Le principe de la mesure consiste à solliciter un échantillon avec un indenteur (pointe de diamant) pour obtenir en temps réel la force et la profondeur d'indentation (*figure n°1*). La pénétration de l'indenteur dans la matière conduit à la courbe de charge qui rend compte à la fois des contributions élastique et plastique du matériau. Le retrait de l'indenteur est associé à la courbe de décharge où seule la restitution élastique du matériau intervient.

Au cours de ce cycle, plusieurs distances sont estimées (*figures n°1 et n°2*) :

- $h_{\text{total}}$  est la profondeur à charge maximale.
- $h_{\text{contact}}$  est la profondeur au cours de laquelle le matériau est au contact de l'indenteur. Au début du déchargement, le matériau suit le retrait de l'indenteur. En conséquence, la surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon est constante ce qui explique la linéarité de la première partie de la courbe de décharge.  $h_{\text{contact}}$  correspond alors à l'intersection de cette portion de droite avec l'axe des abscisses.
- $h_{\text{final}}$  est la profondeur de l'empreinte, évaluée sur la courbe de décharge à force nulle.



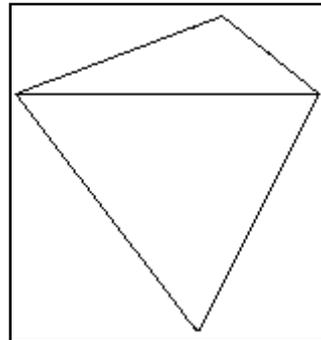
*Figure n°1 : Courbes d'indentation*



*Figure n°2 : Différents types de profondeur d'indentation*

### **I.1.2. Les propriétés mécaniques de la couche :**

Pour déterminer les caractéristiques mécaniques de la couche sans subir l'influence du substrat, il est souvent indispensable de réaliser une indentation peu profonde. De façon empirique, la limite a été fixée à environ 10 % de l'épaisseur de la couche. Cette condition nécessite une pointe aiguë. Le diamant pyramidal à base triangulaire (type Berkovitch) est particulièrement adapté (*figure n°3*).



*Figure n°3 : Indenteur de type Berkovitch*

#### **I.1.2.1. La dureté :**

La dureté est par définition le rapport de la force appliquée  $F$  sur l'aire de contact  $A$ . Lors d'un essai conventionnel (test de microdureté),  $A$  est calculée à partir de la mesure de la taille de l'empreinte. Néanmoins, avec des matériaux à fort recouvrement élastique, ce procédé basé sur l'observation induit des erreurs. C'est pourquoi,  $h_{contact}$ , facilement évalué sur la courbe de décharge, se substitue à la mesure de la taille de l'empreinte.

Dans ces conditions :

$$\boxed{H = \frac{F}{A}} \begin{cases} H = \text{dureté du matériau} \\ F = \text{force appliquée} \\ A = f(h_{\text{contact}}^2) = \text{aire de contact (annexe I)} \end{cases} \quad (1)$$

L'étalonnage de la géométrie du diamant permet d'obtenir la fonction f.

### I.1.2.2. Le module d'Young [1, 2] :

La pente S de la zone linéaire au commencement de la courbe de décharge matérialise la rigidité du système. Selon Loubet, elle est liée à la forme de l'empreinte (par l'intermédiaire de A) et au module d'Young E issu du contact entre le matériau et l'indenteur par la relation :

$$\boxed{S = \frac{dF}{dh} = 2E \sqrt{\frac{A}{\pi}}} \quad (2)$$

$$\text{avec } \boxed{E = \frac{1}{\frac{1 - \nu_e^2}{E_e} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}} \begin{cases} E_i, \nu_i = \text{module d'Young et coefficient de poisson du diamant} \\ E_e, \nu_e = \text{module d'Young de l'échantillon et coefficient de poisson} \\ \text{de l'échantillon} \end{cases} \quad (3)$$

Le module d'Young de l'échantillon  $E_e$  résulte des formules (2) et (3).

### I.1.2.3. La ténacité et les contraintes résiduelles :

#### a. Les différents types d'endommagement de la couche :

Un essai d'indentation est susceptible d'endommager les couches.

Avec un indenteur Berkovitch et dans l'ordre croissant de la force appliquée apparaissent :

- des fissures radiales [3] aux trois coins de la pyramide. Souvent semi-elliptiques, elles se propagent en direction de la force appliquée (figures n°4, n°5).

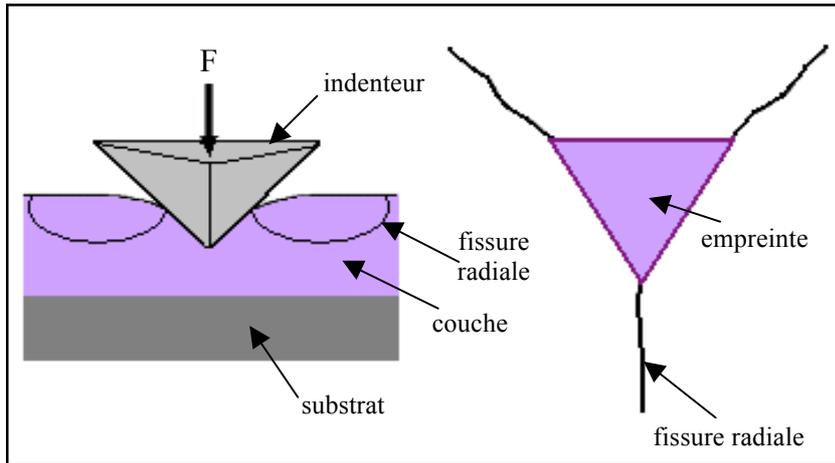


Figure n°4 : Formation des fissures radiales sous un indenteur Berkovitch

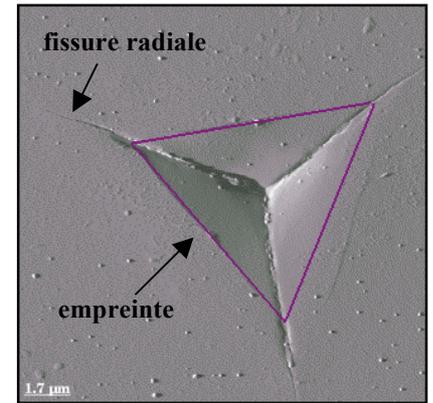


Figure n°5 : Image MEB d'une empreinte avec des fissures [4]

- des zones délaminées [4] où des fragments de film se décollent du substrat. Issues de l'inflexion des fissures radiales au niveau de l'interface, elles permettent de définir les propriétés mécaniques de cette dernière.
- des portions écaillées [4] qui correspondent à des extractions de matériau. Les fissures latérales sont responsables de ce phénomène. Situées horizontalement sous la pointe de diamant, elles découlent des contraintes résiduelles apparues lors de la relaxation de l'échantillon au moment de la décharge. Dans ce cas, les propriétés mécaniques de la couche seront déduites.

Ces différents types de détérioration sont mis en évidence par des accidents ou des changements de pente sur la courbe de charge (figure n°6).

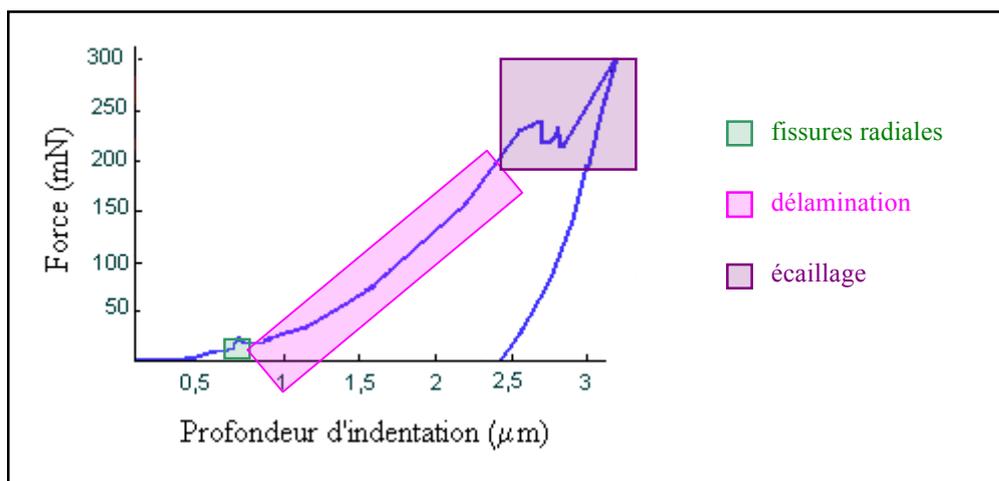


Figure n°6 : Matérialisation des différents types de fractures sur la courbe de charge

Pour faciliter l'interprétation, une autre représentation peut être utilisée [5]. Comme la force  $F$  est directement proportionnelle au carré de la profondeur d'indentation  $h$  [6], la dérivée de  $F$  par rapport à  $h^2$  est égale à une constante. Toutefois, la présence de discontinuités sur la courbe de charge conduit à des extréma sur le graphique  $dF/dh^2 = f(h^2)$

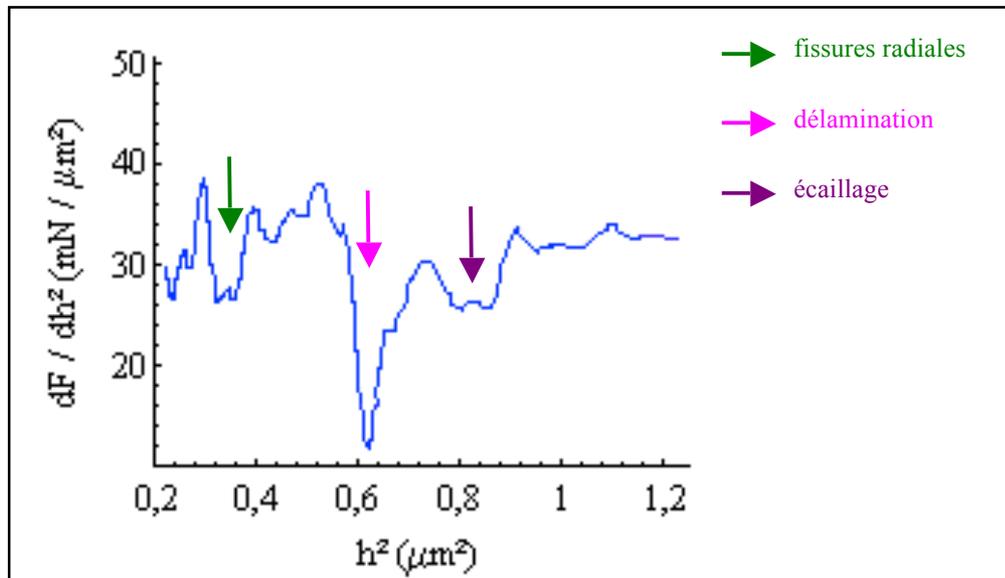


Figure n°7 : Matérialisation des différents types de fractures sur la courbe  $dF/dh^2$  en fonction de  $h^2$

b. Les méthodes de calcul :

Récemment, plusieurs méthodes, adaptées à la technique de nanoindentation et basées sur les diverses fractures, ont été proposées pour déterminer la ténacité\* des couches. Le mode I\*, issu des contraintes de tension, intervient principalement [7].

Les contraintes résiduelles, survenues lors de l'élaboration, peuvent également être estimées.

α. La méthode basée sur la longueur des fissures radiales [4, 7, 8] :

Dans le concept de Broek, la longueur des fissures radiales est retenue.

La relation utilisée s'écrit [9] :

$$\boxed{K_{IC} = \chi_r \frac{F_{max}}{c^{3/2}} + Z \sigma_r c^{1/2}} \quad \left\{ \begin{array}{l} F_{max} = \text{force maximale appliquée} \\ K_{IC} = \text{ténacité de la couche} \\ \sigma_r = \text{contraintes résiduelles} \\ \chi_r = \text{paramètre relié à la taille de la zone plastique} \\ c = \text{longueur de la fissure radiale} \\ Z = \text{facteur géométrique de la fissure} \end{array} \right. \quad (4)$$

\* Voir définitions dans le glossaire

Avec un indenteur Berkovitch et Vickers [10],

$$\chi_r = 0,016 \left( \frac{E_C}{H_C} \right)^{0,5} \begin{cases} E_C = \text{module d'Young de la couche} \\ H_C = \text{dureté de la couche} \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{et } Z = 1,12 \sqrt{\pi} \frac{d/c}{\left(3 \frac{\pi}{8}\right) + \left(\frac{\pi}{8}\right) \left(\frac{d}{c}\right)^2} \quad \{d = \text{profondeur de la fissure} \quad (6)$$

La variable  $d$  est difficilement quantifiable. Malgré tout, pour une faible indentation, une géométrie semi-elliptique de la fissure est couramment admise. Donc  $d/c = 1$  et  $Z = 1,26$ . Dans le cas d'une indentation plus profonde, il est nécessaire de prendre en compte l'influence du substrat. Cet effet est répercuté sur le paramètre  $Z$  à condition d'émettre l'hypothèse qu'il agit sur la forme des fissures radiales.  $Z$  est alors calculé lors de la délamination. En considérant que ce phénomène s'initie au moment où la fissure rejoint l'interface,  $d$  est identique à la hauteur de la couche. La mesure de  $c$  permet donc de déduire  $Z$ .

Ainsi, en référence à (4), le report de  $\chi_r \frac{F_{\max}}{c^{3/2}}$  en fonction de  $Zc^{1/2}$  conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $K_{IC}$  et la pente  $\sigma_r$ .

### β. Les méthodes basées sur la dissipation d'énergie au cours de l'indentation [4, 11] :

La définition générale du travail peut s'appliquer au cas de l'indentation :

$$W = \int F dh \quad (7)$$

Durant la sollicitation de l'échantillon, le travail se transforme en deux catégories d'énergie :

- l'énergie réversible correspondant à la déformation élastique du matériau,  $U_{el}$ .
- l'énergie irréversible qui comprend :
  - l'énergie dissipée par l'endommagement de la couche,  $U_{fr}$ . Les fractures considérées sont la fissuration, la délamination et l'écaillage. Les énergies associées sont  $U_{fr}^f$ ,  $U_{fr}^d$ , et  $U_{fr}^e$ .
  - l'énergie dissipée lors de la déformation plastique du matériau,  $U_{pl}$ .
  - L'énergie thermique due au frottement de l'indenteur sur le matériau,  $D$ .

D'après les expériences déjà réalisées, l'échantillon ne s'échauffe pas au cours de l'indentation et les fissures prennent naissance à un faible chargement. En conséquence,  $D$  et  $U_{fr}^f$  sont négligés. Comme la déformation plastique du matériau s'initie généralement avant la fissuration, la quantité  $U_{pl}$  ne sera pas également prise en compte.

En conséquence, l'énergie irréversible  $W_{irr}$  pendant le cycle de charge- décharge est égale à :

$$\boxed{W_{irr} = U_{fr}^d + U_{fr}^c} \quad (8)$$

Elle est équivalente à l'aire comprise entre la courbe de charge et décharge. Son report en fonction de la force maximale (figure n°8) permet de distinguer les différents types de détérioration de la couche.

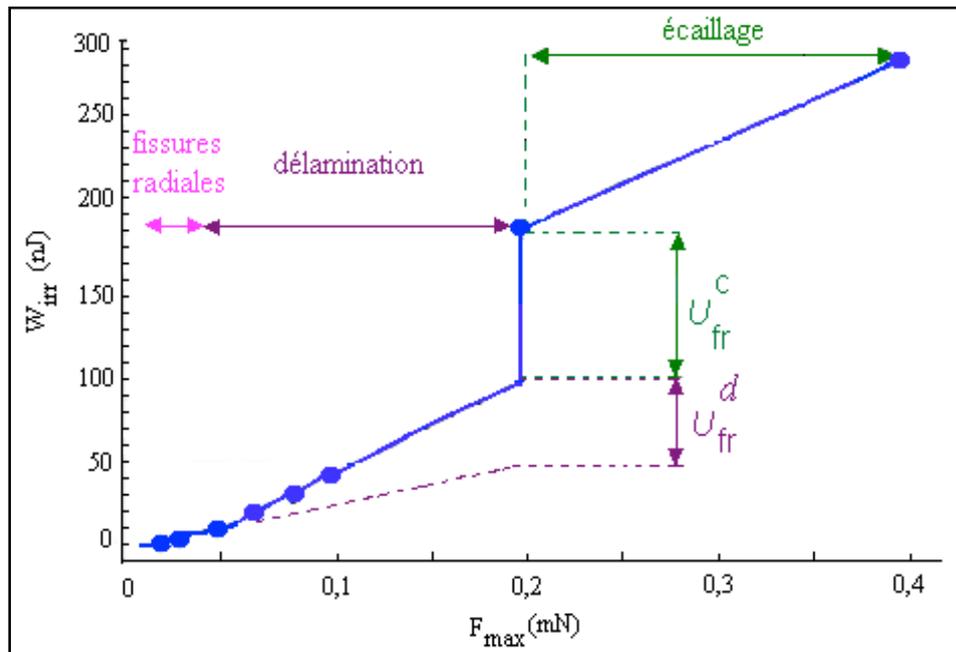


Figure n°8 :  $W_{irr}$  en fonction de  $F_{max}$

Le saut  $U_{fr}^c$  dû à l'écaillage permet d'évaluer l'énergie de fracture et la ténacité du film selon les formules suivantes :

$$\boxed{\Gamma_c = \frac{U_{fr}^c}{N \pi e' C_e}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_c = \text{énergie de fracture de la couche} \\ N = \text{nombre d'aires écaillées} = 3 \text{ pour un indenteur Berkovitch} \\ e' = \text{épaisseur effective de la couche} \\ C_e = \text{diamètre d'un disque écaillé} \end{array} \right. \quad (9)$$

$$\text{où } \boxed{e' = \frac{e}{\sin \delta}} \quad \left\{ \begin{array}{l} e = \text{épaisseur de la couche} \\ \delta = \text{angle moyen entre la fissure et la surface de la couche} \approx 30^\circ \end{array} \right. \quad (10)$$

Selon le modèle de Griffith, il est possible de poser :

$$\boxed{K_{IC} = \sqrt{E_c \Gamma_c}} \quad \{ K_{IC} = \text{ténacité de la couche} \quad (11)$$

Les résultats sont très souvent surestimés à cause de la distorsion plastique du substrat. Un moyen de remédier à ce problème est d'envisager une épaisseur infinie de la couche. La représentation de  $\Gamma_C$  en fonction de  $1/e$  conduirait à  $\Gamma_C$  corrigé pour  $1/e = 0$  [11].

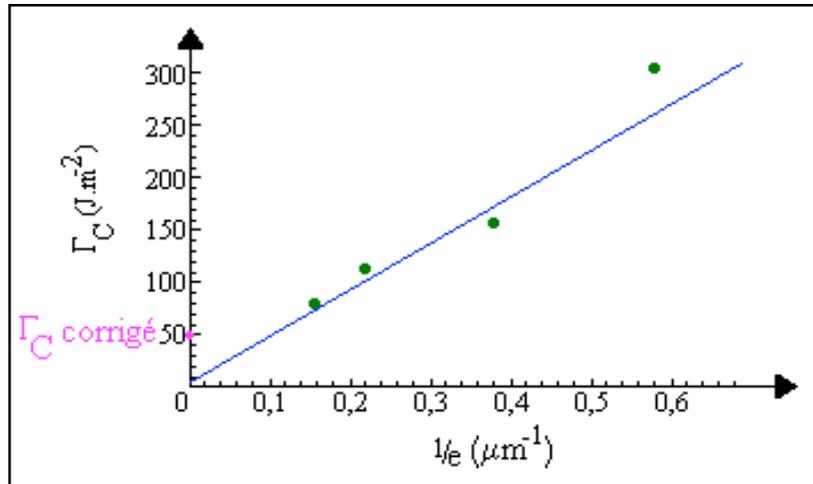


Figure n°9 :  $\Gamma_C$  en fonction de  $1/e$

L'approche de Li et Bhushan [4], bien que différente, repose aussi sur la détermination de l'énergie consommée pendant l'indentation. Elle utilise plus exactement une extrapolation tangentielle (A-C) au niveau de la première discontinuité de la courbe de charge corrélée à l'un des trois secteurs écaillés (figure n°10).  $K_{IC}$  découle de l'aire ABC, appelée U dans la relation (12).

$$K_{IC} = \left[ \frac{E_c}{N(1-\nu_c)2\pi C_e} \left( \frac{U}{e'} \right) \right]^{0.5} \quad \begin{cases} U = \text{travail nécessaire lors de l'écaillage} \\ \nu_c = \text{coefficient de poisson de la couche} \end{cases} \quad (12)$$

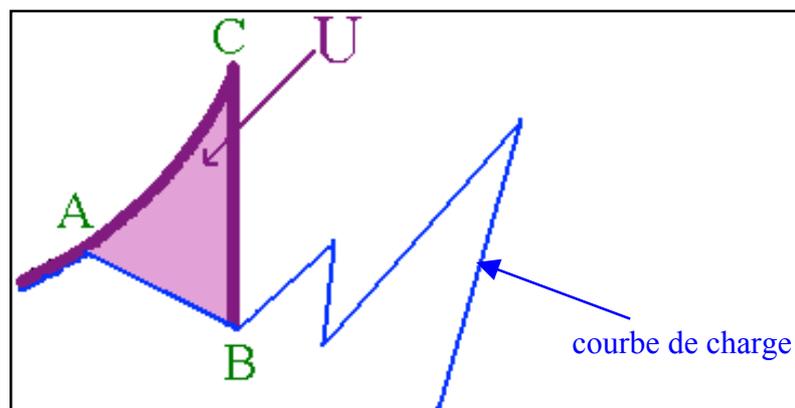


Figure n°10 : Extrapolation tangentielle de la discontinuité relative à l'écaillage

### **I.1.3. Les propriétés mécaniques de l'interface :**

L'adhésion, propriété fondamentale de deux structures juxtaposées, est associée à l'énergie nécessaire pour propager une fissure le long de l'interface entre la couche et le substrat. La croissance de ces fissures s'effectue en particulier suivant les modes I\* et II\* [7].

Dans ce contexte :

$$\boxed{\Gamma_{\text{int}} = \frac{1}{E_{\text{int}}} K_{\text{int}}^2} \begin{cases} \Gamma_{\text{int}} = \text{énergie interfaciale} \\ K_{\text{int}} = \text{ténacité interfaciale} \\ E_{\text{int}} = \text{module d'Young de l'interface} \end{cases} \quad (13)$$

$$\boxed{\frac{1}{E_{\text{int}}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_C} + \frac{1}{E_S} \right)} \quad \{E_S = \text{module d'Young du substrat} \quad (14)$$

$$\text{et } \boxed{K_{\text{int}} = K_{\text{Iint}} + K_{\text{IIint}}} \begin{cases} K_{\text{Iint}} = \text{ténacité interfaciale en mode I} \\ K_{\text{IIint}} = \text{ténacité interfaciale en mode II} \end{cases} \quad (15)$$

#### **I.1.3.1. La méthode basée sur la taille de la zone délaminée :**

La démarche de Rosenfeld [7], inspirée des calculs de Thouless, permet de relier la ténacité interfaciale à la taille de la zone délaminée.

L'expression suivante a été déduite en assimilant la pression interfaciale à la dureté soit la pression d'indentation.

$$\boxed{K_{\text{int}} = \frac{0,792 H_C \sqrt{(1 - \nu_C^2)} e}{[1 + \nu_C + 2(1 - \nu_C) H_C C_d^2 / F_{\text{max}}]}} \quad \{C_d = \text{diamètre d'un disque délaminé} \quad (16)$$

#### **I.1.3.2. La méthode basée sur l'énergie dissipée au cours de l'écaillage :**

L'analyse énergétique, établie au sujet de la couche, s'applique également à l'interface mais en considérant la délamination au lieu de l'écaillage.

Ainsi,

$$\boxed{\Gamma_{\text{int}} = \frac{U_{\text{fr}}^d}{\pi C_d^2}} \quad (17)$$

$$\text{Et donc } \boxed{K_{\text{int}} = \sqrt{E_{\text{int}} \Gamma_{\text{int}}}} \quad (18)$$

Pour remédier à la surestimation des valeurs une rectification de  $\Gamma_{\text{int}}$ , identique à celle signalée page 10, s'impose.

## I.2. LE PROCÉDÉ SOL-GEL APPLIQUÉ AUX COUCHES MINCES :

Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes (verres, céramiques...) sous différentes formes (monolithes, poudres, fibres...) [12].

Il consiste, par l'intermédiaire de réactions chimiques, à transformer une solution en un solide réticulé. Les précurseurs sont à base de minéraux. A ces composés peut être associée de manière covalente une entité purement organique.

L'ensemble, appelé hybride, fera l'objet de l'étude et la configuration adoptée sera celle des couches minces.

### I.2.1. La nature des précurseurs [13, 14] :

#### I.2.1.1. Les entités inorganiques :

Les alcoxydes métalliques sont actuellement les plus utilisés. Leur formule chimique s'écrit :  $M(OR)_n$ . M désigne le métal, n le degré de coordination et R un radical alkyl  $C_nH_{2n+1}$ . Leurs principaux atouts sont une solubilité élevée et une grande pureté.

Ces composants sont introduits isolément. Dans le cas du silicium, ils sont associés à un substituant organique ( $\equiv Si-C \equiv$ ).

Deux mécanismes réactionnels vont conduire à la rigidification du système.

- L'hydrolyse intervient tout d'abord. Une substitution nucléophile qui s'accompagne d'une addition de  $H_2O$  suivie d'un transfert de proton du métal vers OR s'opère (figure n°11).

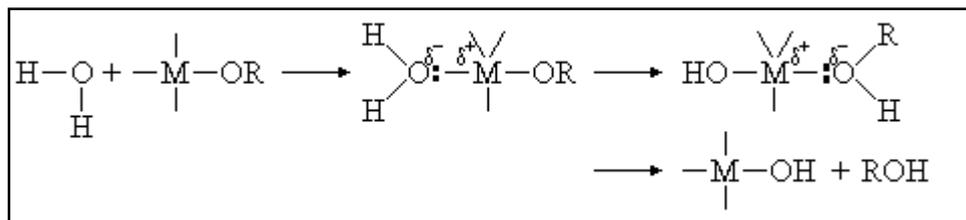
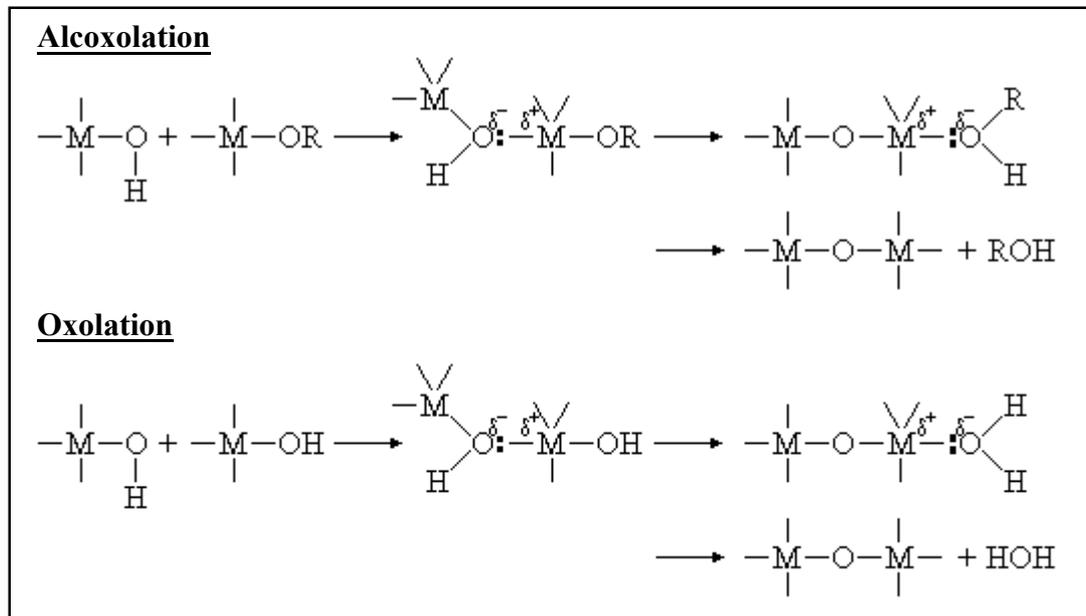


Figure n°11 : Réaction chimique intervenant lors de l'hydrolyse

- La polycondensation des monomères précédents prend ensuite le relais. L'alcoxylation ou l'oxolation correspondant à une addition nucléophile de la partie hydroxyle puis à une transposition de son atome d'hydrogène sur OR ou OH est réalisée (*figure n°12*).



*Figure n°12 : Réactions chimiques intervenant lors de la polycondensation*

Outre les organométalliques, des sols colloïdaux peuvent entrer dans la composition. Ils ont l'avantage d'être initialement des oxydes et de conduire à une densité finale plus importante.

### 1.2.1.2. Les entités organiques :

Les constituants organiques peuvent être :

- des modificateurs de réseau.

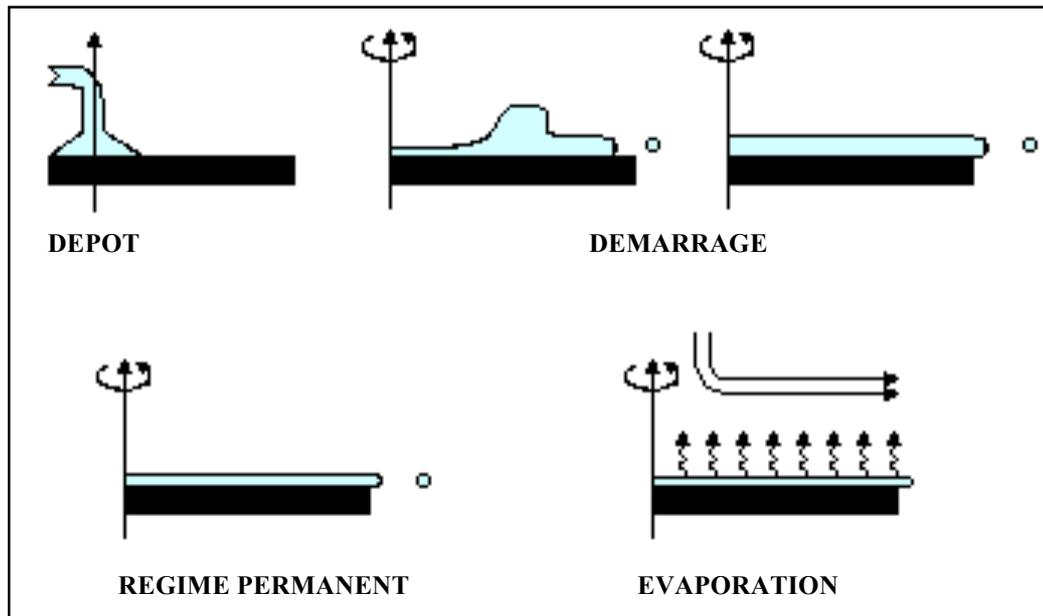
Non polymérisables, ces groupements abaissent le degré de réticulation en occupant des sites de certains atomes. Le groupement méthyl du MTMOS (méthyltriméthoxysilane) appartient notamment à cette catégorie. Des produits denses sont ainsi synthétisés à des températures peu élevées.

- des formateurs de réseau :

Les composés organiques ou mixtes par l'intermédiaire de liaisons du type  $\equiv M - C \equiv$  subissent une polymérisation pendant un traitement thermique ou une irradiation sous UV. Dans le cas du MAPTMS (méthacryloxypropyltriméthoxysilane) l'ouverture des doubles liaisons est à l'origine de ce processus.

### I.2.2. La technique de dépôt par spin coating [13, 14] :

Les qualités requises d'une couche mince sont une homogénéité satisfaisante de l'indice de réfraction, une épaisseur régulière et ajustable mais également une adhérence convenable sur le substrat. Ces conditions sont notamment remplies si le dépôt est effectué en phase liquide. Seule la technique du spin coating, utilisée lors de nos expériences, est à présent décrite.



*Figure n°13 : Etapes du spin coating*

Elle concerne préférentiellement des objets sans irrégularité de surface et avec une symétrie axiale. Les disques se conforment bien à ces exigences.

Quatre stades sont différenciés : le dépôt, l'accélération, le régime permanent et l'évaporation omniprésente du solvant. Une goutte de sol est placée au centre de l'objet à recouvrir. Puis, la rotation entraîne l'écoulement radial du liquide sous l'action de la force centrifuge. Pendant la période à vitesse constante, l'excès de solution est éjecté sous forme de gouttelettes et le gel se désépaisse. La résistance au déplacement radial du fluide s'accroît avec la diminution de l'épaisseur. Elle est aussi subordonnée à la concentration en composés non volatils qui accentue la viscosité. Enfin, l'évaporation poursuit l'amincissement de la couche. Si elle est négligée, il est possible de décrire l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de rotation. Cette hypothèse suppose une atmosphère riche en vapeur de solvant mais aussi une masse volumique et une viscosité constantes. Il s'ensuit une égalité entre les forces centrifuge et visqueuse.

Pour un liquide newtonien :

$$\boxed{e(t) = \frac{e_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho w^2 e_0 t}{3\eta}}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} e_0 = \text{épaisseur du film au début de la phase à vitesse constante} \\ w = \text{pulsation de la rotation} \\ t = \text{temps de mise en rotation} \end{array} \right. \quad (19)$$

Dans la situation où l'évaporation est prise en compte, il faut considérer son taux invariable. La relation est désormais proportionnelle à la concentration en Extrait Sec Théorique\* (EST).

$$\boxed{e \approx C_0 (1 - C_0)^{-1/3}} \quad \{C_0 = \text{concentration en EST} \quad (20)$$

\* Voir définition dans le glossaire

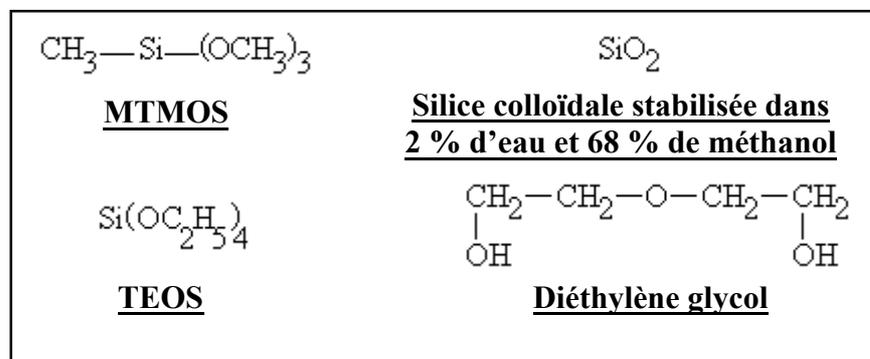
# **II- PROCEDURE EXPERIMENTALE**

## II.1. L'ELABORATION ET LE DEPOT DES COUCHES :

Deux types de couches de compositions différentes ont été élaborées et déposées sur un substrat de silicium ou de verre. Les masses de produits nécessaires sont reportées *annexes III et IV*.

### II.1.1. Les systèmes A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> :

Jusqu'à présent, la détermination de la ténacité d'une couche et de son interface par la technique de nanoindentation n'a jamais été effectuée au Laboratoire des Verres. Pour s'assurer que le dispositif utilisé puisse conduire à ce paramètre, une couche de composition proche de celle proposée par Malzbender [8] a été préparée. Nommée A, elle est fabriquée à partir des précurseurs suivants :



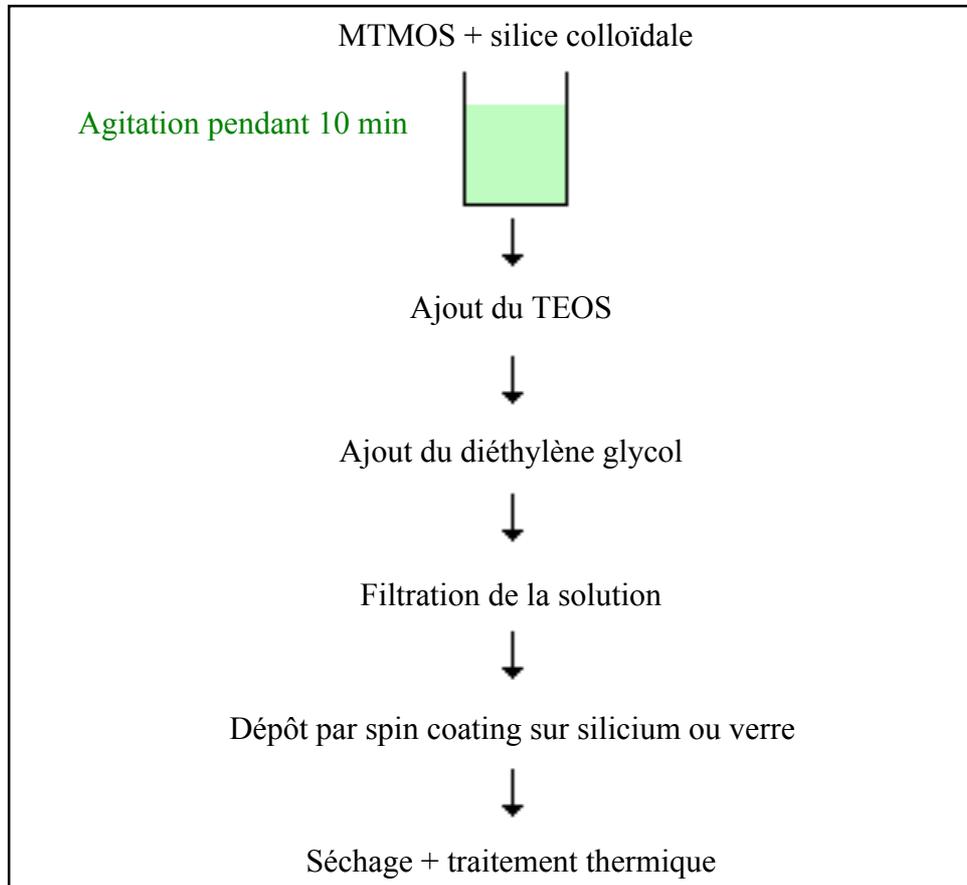
*Figure n°14 : Formules développées du MTMOS, de la silice colloïdale, du TEOS et du diéthylène glycol*

Le MTMOS (méthyltriméthoxysilane) et la silice colloïdale sont tout d'abord mélangés. L'eau contenue dans la silice colloïdale initie l'hydrolyse. 10 min après, du TEOS (tétraéthoxysilane), destiné à accroître la rigidité finale du réseau est introduit. La présence des quatre groupes OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> facilite en effet les réactions de polycondensation. Successivement du diéthylène glycol est ajouté. Comparativement au méthanol ( $\eta_{\text{méthanol}} = 0,597 \text{ cP}$ ,  $\gamma_{\text{méthanol}} = 22,61 \text{ Nm}^{-1}$ ), déjà contenu dans la silice colloïdale, le diéthylène glycol ( $\eta_{\text{diéthylène glycol}} = 19,9 \text{ cP}$ ,  $\gamma_{\text{diéthylène glycol}} = 47,7 \text{ Nm}^{-1}$ ) permet d'augmenter la viscosité et la mouillabilité du sol. La solution est ensuite purifiée avec un filtre Millipor 0,2  $\mu\text{m}$ .

Au terme de 4 h, correspondant à l'hydrolyse partielle de MTMOS, elle est appliquée sur du silicium (le système couche A sur silicium est appelé A<sub>1</sub>) ou du verre à vitre (système A<sub>2</sub>). La fréquence et le temps de rotation du spin coating sont fixés à 10 Hz et 15 s. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche, mesurée par l'intermédiaire d'un microscope optique, est égale à  $5,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

Un séchage de quelques minutes dans une étuve à 100 °C suivi d'un traitement thermique de 18 h dans un four à 250 °C est enfin réalisé.

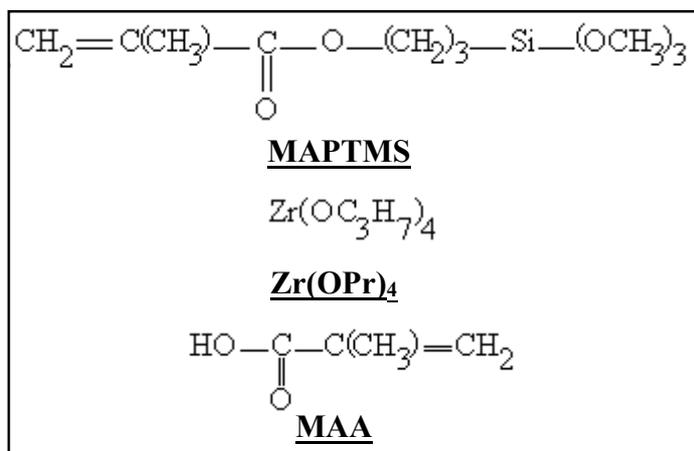
Le dessin synoptique n°15 récapitule la chronologie du mode opératoire.



*Figure n°15 : Mode opératoire des systèmes A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>*

### **II.1.2. Le système B [15] :**

La croissance exponentielle de la demande de débit pour les transferts de données a conduit les équipementiers à trouver des solutions de manière à faire passer plusieurs longueurs d'ondes dans les fibres optiques en place (démultiplexage). Une possibilité est apportée par la fabrication de composants optiques intégrés. Ceux-ci sont constitués de guides d'ondes déposés sur un substrat de silicium. De tels guides peuvent être réalisés à partir de couches hybrides [15] dont la composition figure ci-après.



*Figure n°16 : Formules développées du MAPTMS, du Zr(OPr)<sub>4</sub> et du MAA*

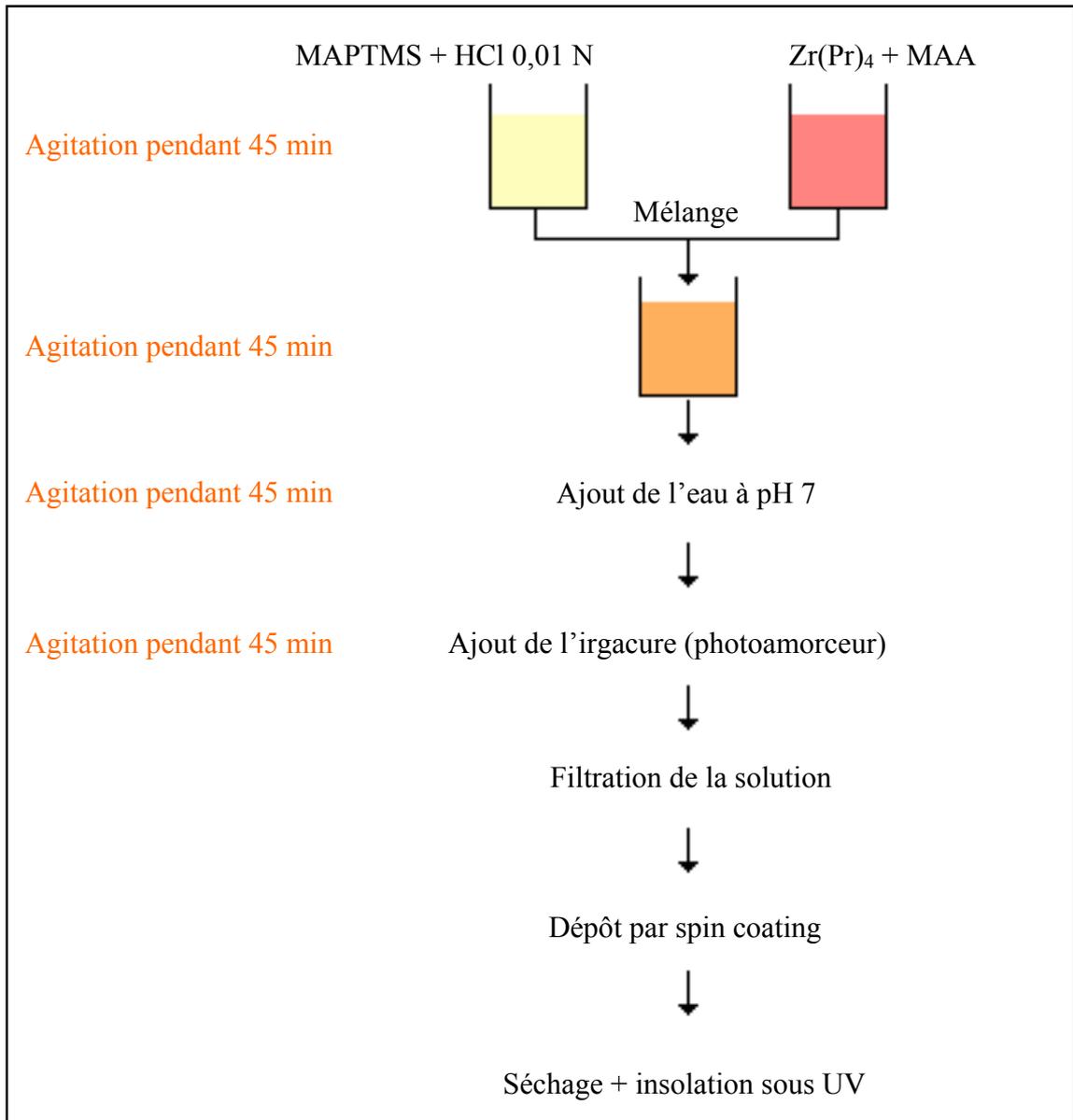
Le MAPTMS (méthacryloxypropyltriméthoxysilane) est initialement préhydrolysé dans du HCl 0,01 N. En parallèle, un agent chélatant, le MAA (acide méthacrylique), est additionné au Zr(OPr)<sub>4</sub> (propoxyde de zirconium) de sorte à diminuer la réactivité de ce dernier. A intervalles réguliers de 45 min, le MAPTMS partiellement hydrolysé est introduit dans le complexe de zirconate. Puis l'eau à pH 7 est injectée dans le mélange.

Enfin l'Irgacure, qui est un agent réticulant, est ajouté pour amorcer ultérieurement la polymérisation sous UV de la partie organique.

La solution une fois filtrée est déposée sur le silicium par spin coating. Le système B résulte d'une rotation de 2 s à 30Hz . L'épaisseur de la couche, toujours évaluée au moyen du microscope optique, est dans ce cas équivalente à  $14,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

L'échantillon est ensuite séché 15 min dans une étuve à 60°C. L'insolation sous UV d'une durée de 30 s termine la procédure.

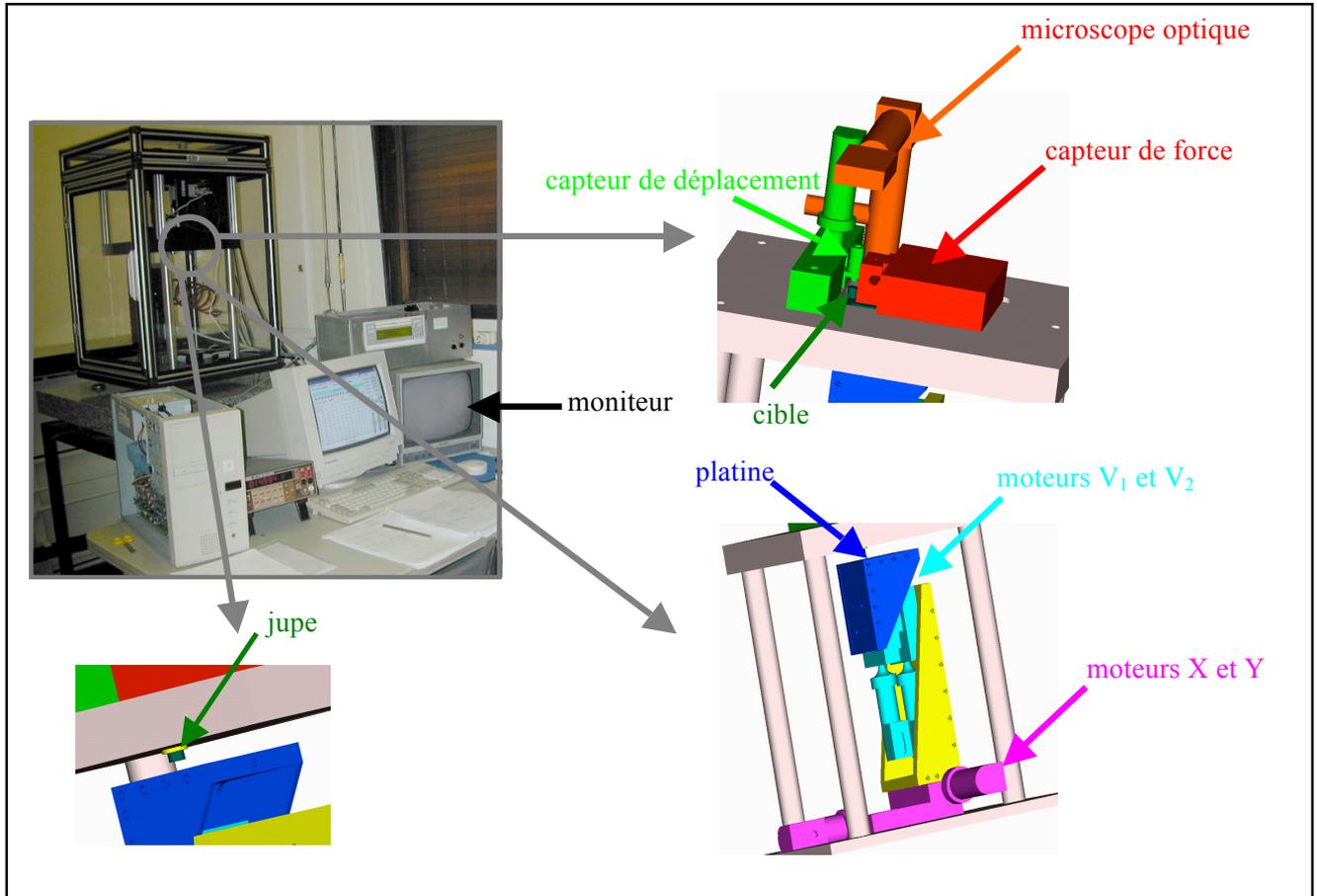
Le schéma suivant résume le protocole expérimental.



*Figure n°17 : Mode opératoire du système B*

**II.2. L'INDENTATION DU SYSTEME COUCHE HYBRIDE-SUBSTRAT :****II.2.1. Le principe de fonctionnement :**

Le dispositif expérimental, représenté ci-dessous, a été conçu au Laboratoire des Verres.



*Figure n°18 : Dispositif expérimental*

Il s'agit d'un indenteur submicronique automatisé qui, par l'intermédiaire de la variation de la force et du déplacement du diamant, donne accès aux propriétés mécaniques du matériau. L'échantillon est tout d'abord immobilisé sur une platine grâce à un système d'aspiration. La zone d'intérêt est sélectionnée avec les moteurs X et Y assurant des mouvements horizontaux. Son image est restituée à l'aide d'une caméra CDD reliée à un microscope optique (grossissement  $\times 354$  à  $\times 2291$ ). L'indentation est accomplie avec les moteurs de translations verticales  $V_1$  et  $V_2$ . Le diamant est couplé à un capteur de force. La gamme admise est 0-1000 mN et la précision  $1 \mu\text{N}$ . La profondeur de pénétration est obtenue au moyen d'une jupe dont le rôle est de suivre le déplacement de l'échantillon. Le capteur de déplacement, pour lequel la plage de mesure est 0-10  $\mu\text{m}$  et la résolution 10 nm, fournit cette grandeur.

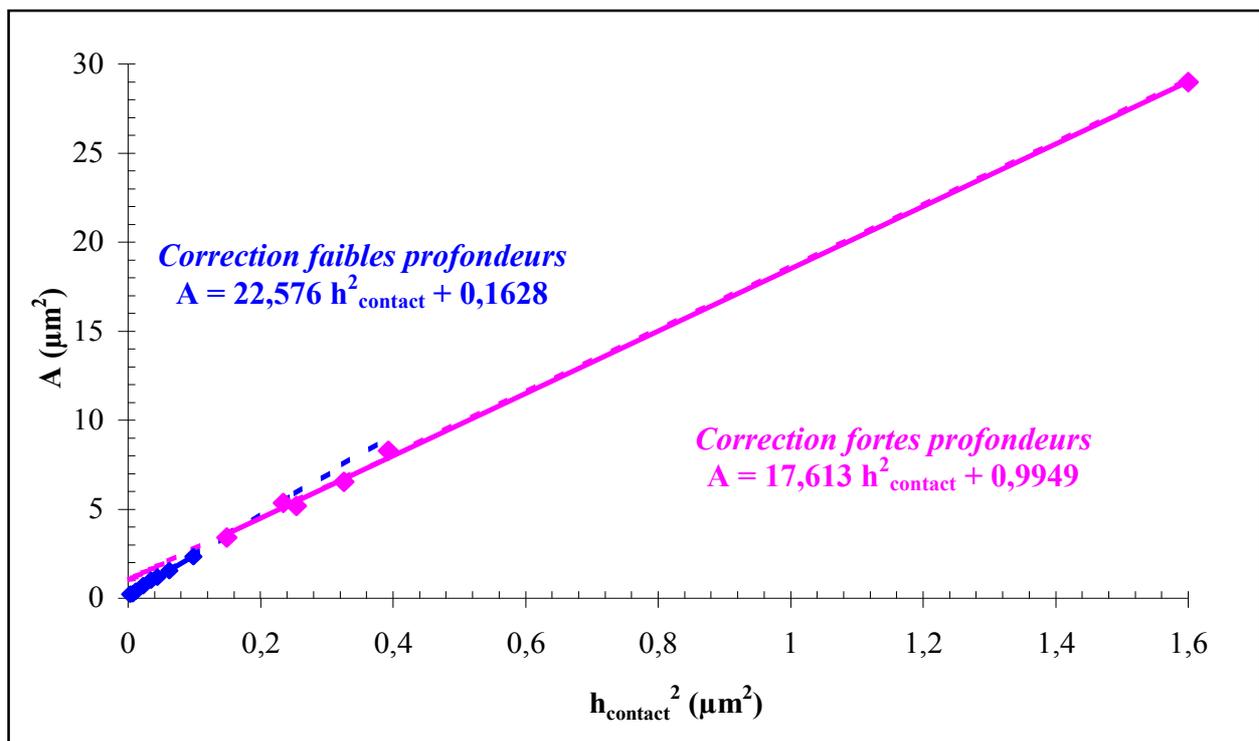
Un programme stocke les données de manière à restituer les courbes de charge et de décharge mais aussi la profondeur de contact ( $h_{\text{contact}}$ ), la force maximale ( $F_{\text{max}}$ ), et la rigidité du système (S). L'expérience terminée, les empreintes sont observables sur un moniteur.

### II.2.2. L'étalonnage du diamant :

En théorie l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau s'écrit :

$$A = 26,54 h_{\text{contact}}^2 \quad (\text{annexe I}) \quad (21)$$

Cependant l'imprécision dans la fabrication du diamant nécessite la réalisation d'un étalonnage avec un matériau dont les propriétés mécaniques sont connues, soit par exemple le verre à vitre ( $E_{\text{verre à vitre}} = 72,6 \text{ GPa}$ ). Pour chaque cycle d'indentation A est tracée en fonction de  $h_{\text{contact}}^2$  (figure n°19).



*Figure n°19 : Courbe d'étalonnage de la géométrie du diamant*

Les résultats obtenus exigent deux corrections : l'une à forte et l'autre à faible profondeur. Dans le dernier cas, l'effet supplémentaire de la pointe doit être pris en compte.

**II.2.3. Le déroulement des expériences :**

Chaque échantillon est soumis à plusieurs indentations. La profondeur minimale de pénétration du diamant est choisie avant l'apparition des fissures dans la couche et la profondeur maximale, lorsque la force a atteint la limite supérieure de l'appareillage, c'est-à-dire 1000 mN. Ainsi les systèmes A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont indentés dans l'intervalle 0,2-5 μm. Quant au système B, le domaine s'échelonne de 0,5 à 10,8 μm.

La vitesse  $v$  des moteurs V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub> est choisie de manière à pouvoir observer les éventuels accidents sur la courbe de charge.

- Si  $h \geq 1 \mu\text{m}$  alors  $v = 1 \mu\text{m}/\text{min}$ .
- Si  $h < 1 \mu\text{m}$  alors d'après les essais réalisés antérieurement  $v$  est compris entre 0,5 et 0,9 μm/min.

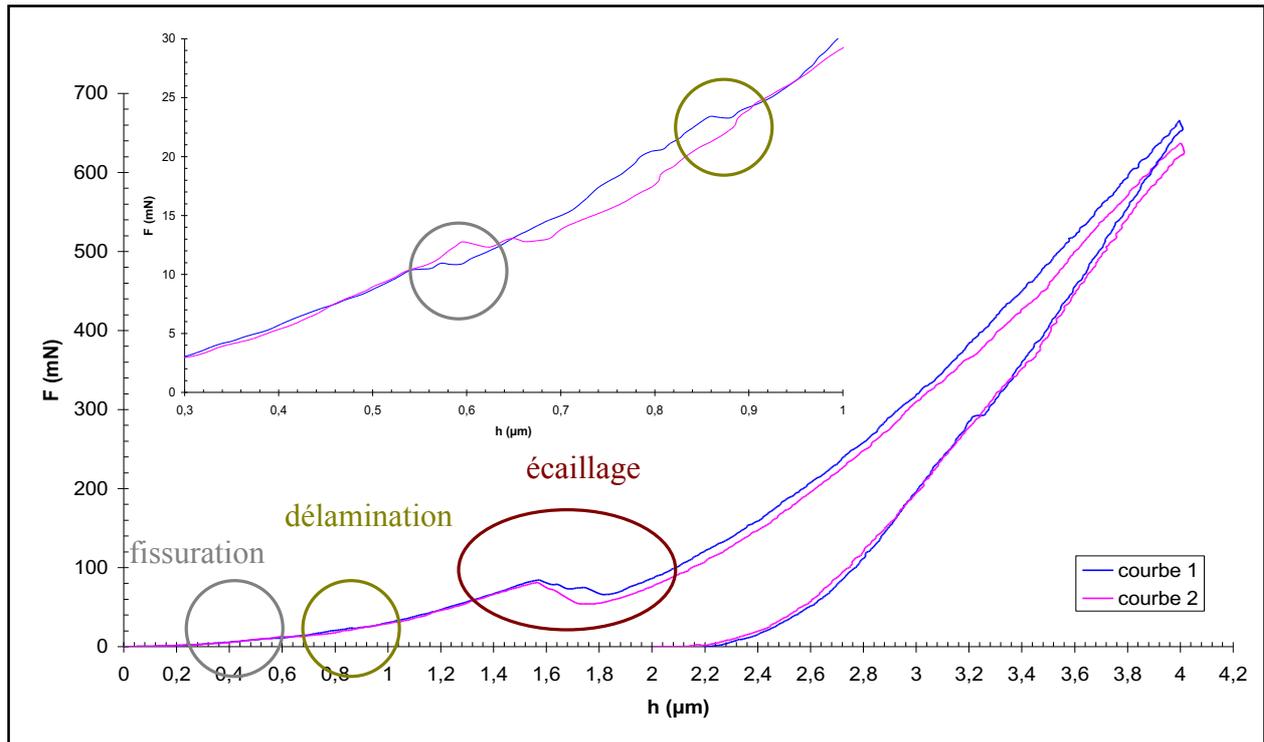
En outre, à une profondeur d'indentation donnée, cinq expériences sont renouvelées afin de confirmer la reproductibilité des mesures.

# **III- RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

### III.1. LE SYSTEME A<sub>1</sub> :

#### III.1.1. Observations générales :

Le système A<sub>1</sub>, constitué d'un substrat de silicium sur lequel est déposée une couche A à base de silice colloïdale, MTMOS, TEOS et glycol, a été soumis à des essais d'indentation. Plusieurs accidents sont dénombrés sur les courbes de charge (*figure n°20*).



*Figure n°20 : Courbes d'indentation relative au système A<sub>1</sub>*

Ils sont d'autant plus visibles en représentant l'évolution de la dérivée  $dF/dh^2$  en fonction de  $h^2$  (*figure n°21*).

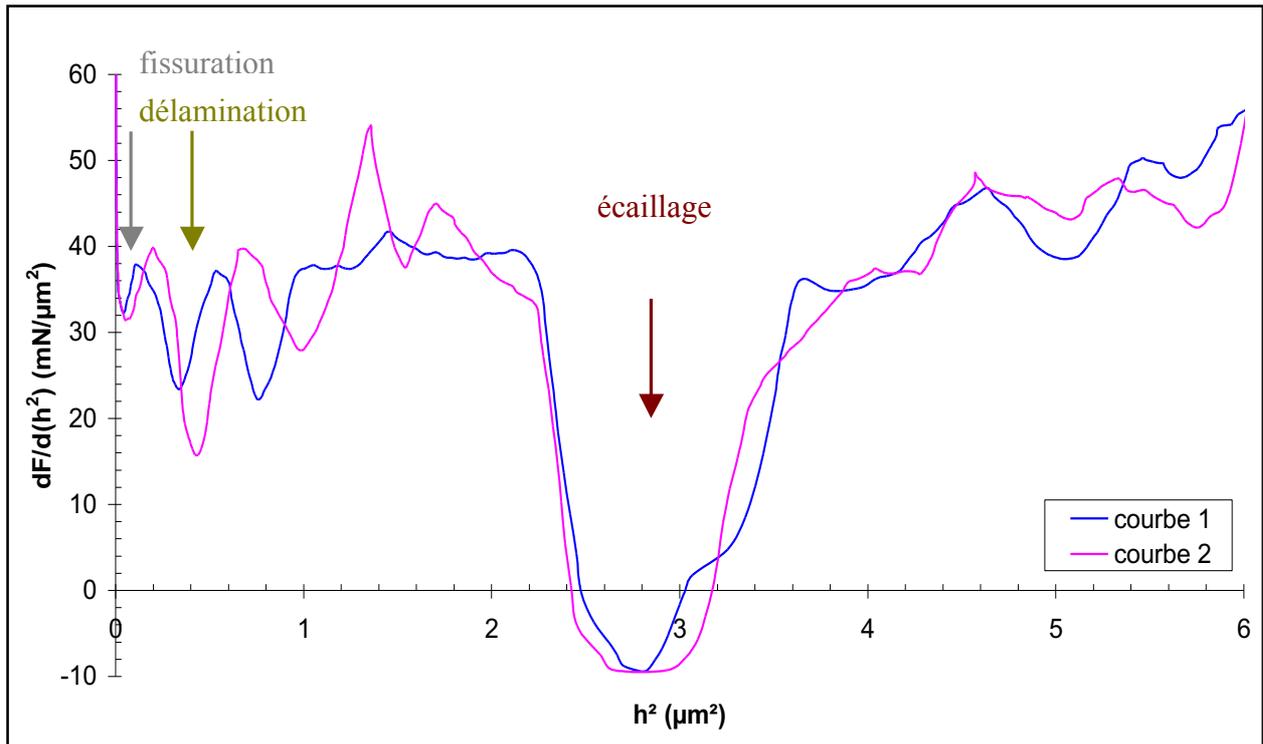


Figure n°21 :  $dF/d(h)^2 = f(h^2)$  relatif au système  $A_1$

Ces discontinuités peuvent être associées aux différents endommagements de la couche, observables pour la plupart au MEB (figures n°22, n°23 et n°24).

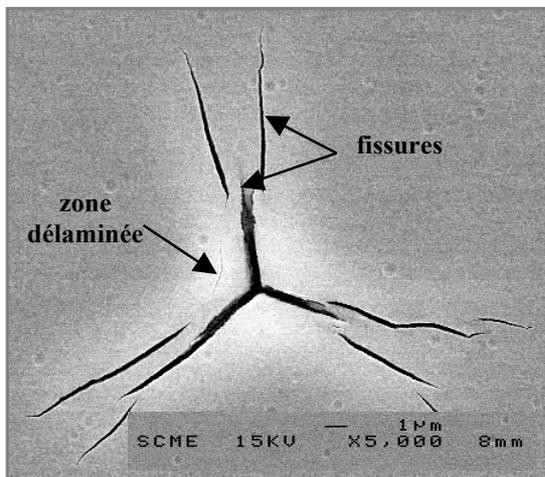


Figure n°22 : Empreinte observée au MEB au début de la délamination ( $F = 20 \text{ mN}$  et  $h = 0,9 \text{ }\mu\text{m}$ ) - système  $A_1$  -

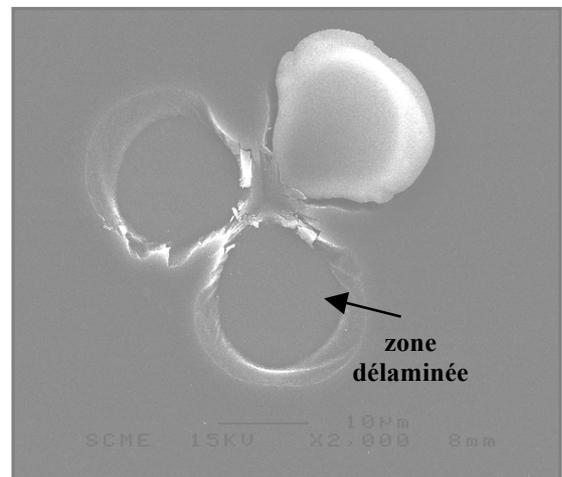


Figure n°23 : Empreinte observée au MEB à un stade avancé de la délamination ( $F = 60 \text{ mN}$  et  $h = 1,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) - système  $A_1$  -

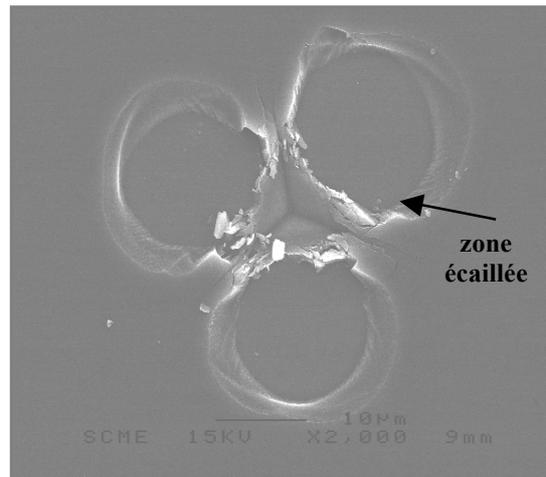


Figure n°24 : Image observée au MEB  
à un stade avancé de l'écaillage  
(F= 650 mN et h = 4µm)  
- système A<sub>1</sub> -

Les fissures radiales s'initient dans la couche aux environs de 13 mN ( $h \approx 0,6 \mu\text{m}$ ). Non visualisées au MEB, elles sont tout de même distinguées au microscope optique. Puis, elles vont croître et au moment où elles rencontrent l'interface elles s'infléchissent pour remonter vers la surface. La délamination apparaît approximativement à 22 mN ( $h \approx 0,9 \mu\text{m}$ ). Ce phénomène, qui induit une mise sous tension de l'échantillon, provoque de nouvelles fissures (*figure n°22*) probablement à l'origine de la formation des disques (*figure n°23*). Enfin, aux alentours de 100 mN ( $1,5 \mu\text{m} < h < 1,9 \mu\text{m}$ ), les fissures latérales vont occasionner le début de l'écaillage.

### III.1.2. Les propriétés mécaniques de la couche :

#### III.1.2.1. La dureté et le module d'Young :

En référence à la partie bibliographique, la dureté et le module d'Young de la couche sont estimés à partir de la courbe de décharge. Pour éviter l'influence du substrat, une indentation à faible profondeur est réalisée.

Dans ces conditions,

$$\boxed{H_c = \frac{F_{\max}}{A} = 2,1 \pm 0,2 \text{ GPa}} \quad (22)$$

$$\text{et } \boxed{E_c = \frac{(1 - \nu_c)^2}{\frac{1}{E} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} = 22,3 \pm 2,2 \text{ GPa}} \quad (23)$$

Les valeurs de  $E_C$  et  $H_C$  sont légèrement supérieures à celles obtenues par Malzbender [8] dans le cas d'une couche apparentée à la nôtre. Les particules colloïdales, plus grosses dans la couche A, doivent se déformer plus difficilement sous l'action d'une sollicitation. Un tel comportement expliquerait l'accroissement du module d'Young.

De plus, dans un volume donné, les particules sont d'autant plus espacées qu'elles sont imposantes. Alors mieux enveloppées par le réseau hybride, elles devraient conduire à une densité plus importante de la couche. Les propriétés mécaniques s'en trouveraient ainsi augmentées.

### III.1.2.2. La ténacité :

Une autre caractéristique de la couche est sa ténacité. Plusieurs démarches sont envisageables pour déterminer ce paramètre.

L'une d'elles est basée sur la longueur des fissures radiales,  $c$ . Comme il n'est pas évident de discerner le début de la fissure au microscope optique, la distance  $c'$  comprise entre le centre de l'empreinte et la fin de la fissure est mesurée. En retranchant la taille  $c''$  de l'arête de la pyramide projetée sur la surface de l'échantillon (calculée de manière théorique en *annexe II*), il est possible de retrouver  $c$  avec davantage de précision.

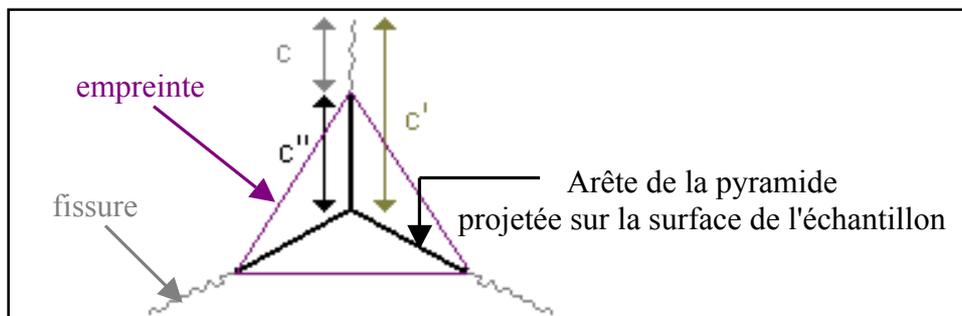


Figure n°25 : Estimation de la taille de la fissure  $c$

Dans cette méthode,  $K_{IC}$  est de la forme :

$$K_{IC} = \chi_r \frac{F_{\max}}{c^{3/2}} + Z \sigma_r c^{1/2} \quad (24)$$

Dans l'intervalle 13-22 mN (0,6  $\mu\text{m}$ -0,9  $\mu\text{m}$ ), correspondant au domaine de fissuration,  $c$  a été évalué et l'évolution de  $\chi_r F_{\max} / c^{1,5}$  en fonction de  $Z c^{0,5}$  tracée (*figure n°26*). La profondeur d'indentation au maximum égale à 20 % de l'épaisseur du film permet de supposer que le substrat n'influe pas sur la géométrie des fissures. En l'occurrence  $Z = 1,26$ .

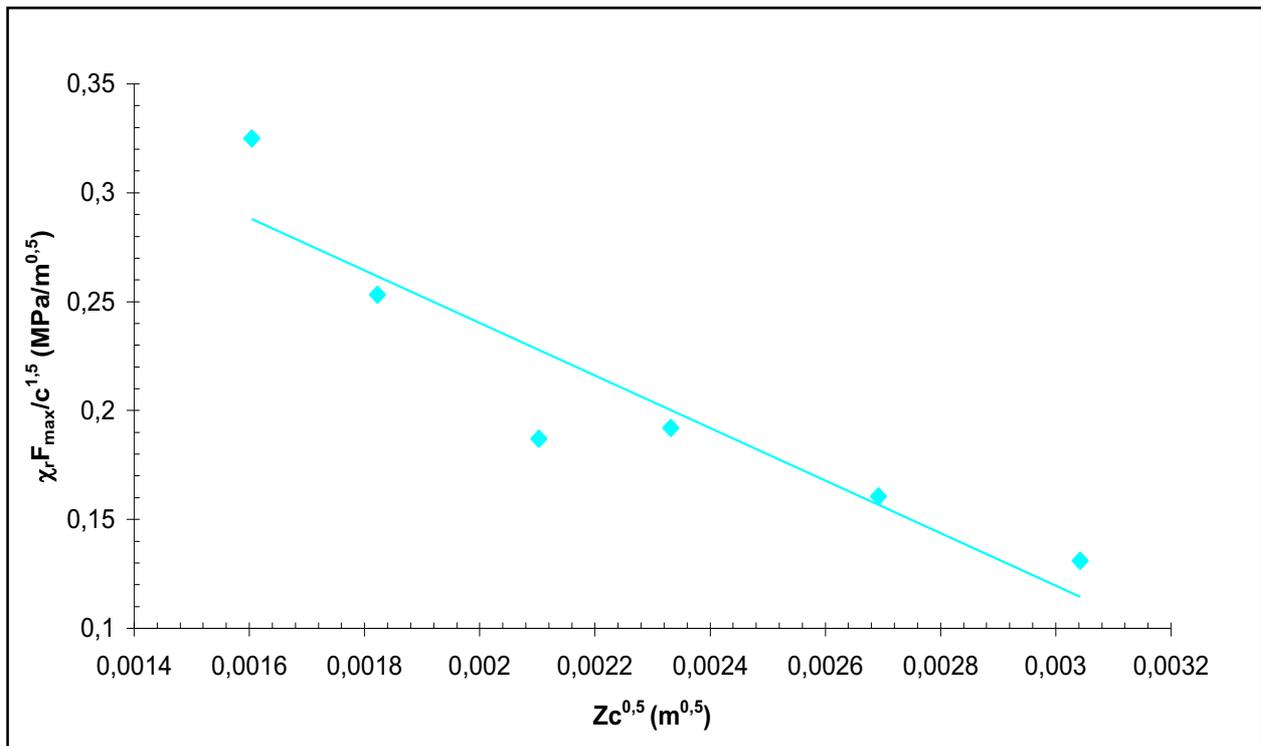


Figure n°26 :  $\chi_r F_{\max}/c^{1,5} = f(Z c^{0,5})$  relatif au système  $A_1$

L'obtention d'une droite confirme la validité de l'expression (24).

La pente renseigne sur  $\sigma_r$  équivalent à  $-121 \pm 30$  MPa. L'ordonnée à l'origine indique une valeur de  $K_{IC}$  égale à  $0,48 \pm 0,14$  MPa/m<sup>0,5</sup>.

Une valeur négative de  $\sigma_r$  prouve la présence de contraintes de tension dans la couche.

Ces contraintes peuvent provenir du traitement thermique. Durant cette étape, le produit se densifie et l'espace libre tend à diminuer. La contraction naturelle du film est néanmoins empêchée par le substrat qui le met en tension.

Les contraintes résiduelles peuvent aussi apparaître au moment du dépôt. L'évaporation, qui conduit aussi à la densification du gel, provoque un comportement de ce dernier similaire à celui décrit précédemment.

Pour connaître l'origine principale du  $\sigma_r$ , il serait souhaitable d'effectuer plusieurs manipulations en faisant varier la durée du traitement thermique jusqu'à l'annuler.

Le  $K_{IC}$  dépasse celui déduit par Malzbender pour une couche de composition avoisinante de la nôtre [8]. Le diamètre plus important des particules colloïdales tend donc à améliorer de manière générale les propriétés mécaniques de la couche.

Afin de vérifier la validité du  $K_{IC}$ , le modèle relatif à l'énergie dissipée pendant l'écaillage, est appliqué. Il fait intervenir le travail irréversible  $W_{irr}$  lors de l'indentation soit, d'après la chapitre I, l'aire  $A$  délimitée entre la courbe de charge et de décharge.  $A$  étant quantifiée avec la méthode des trapèzes.

Le report de la grandeur  $W_{irr}$  en fonction de la force maximale  $F_{max}$  donne lieu à un graphique divisé en trois domaines distincts : la fissuration, la délamination et l'écaillage (*figure n°27*). Les deux derniers types d'endommagement sont mis en évidence par des changements de pente. La délamination a lieu vers 20 mN et l'écaillage aux environs de 100 mN. Ces forces sont en accord avec celles spécifiées dans les observations générales (*figure n°20*).

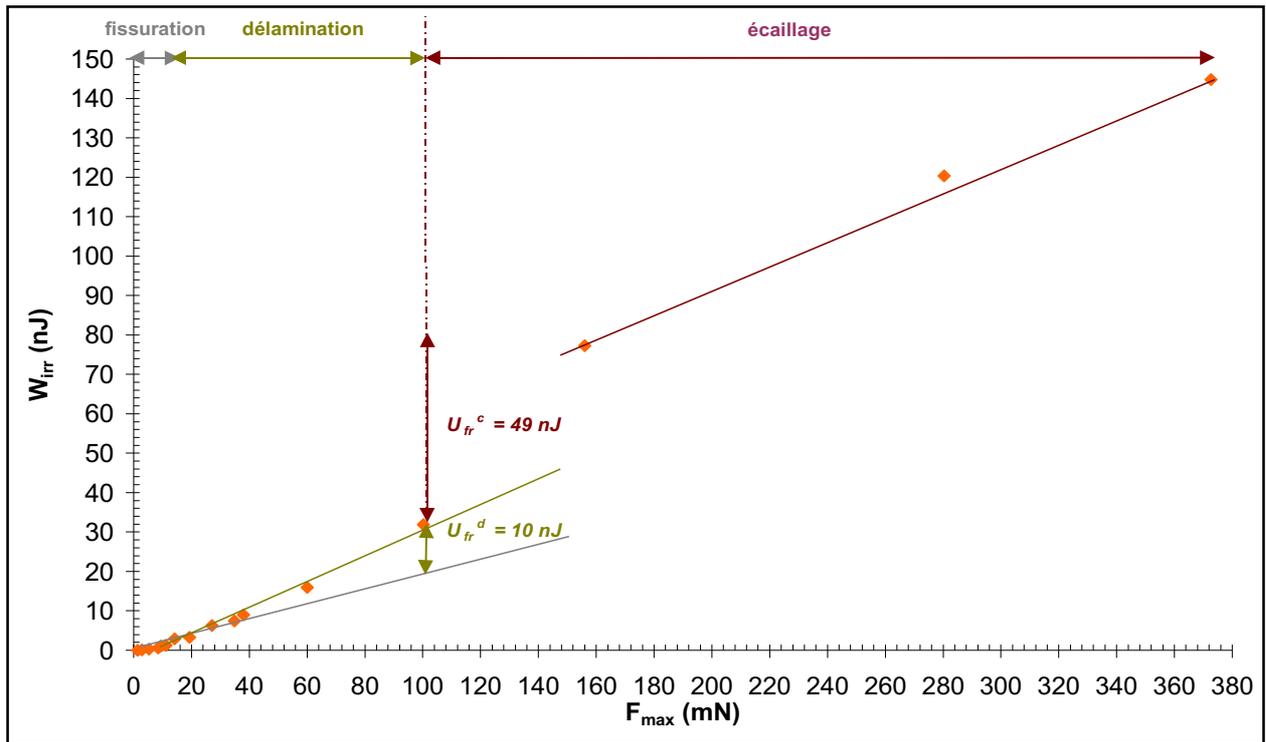


Figure n°27 :  $W_{irr} = f(F_{max})$  relatif au système  $A_1$

L'énergie dissipée pendant l'écaillage  $U_{fr}^c$ , estimée sur la *figure n°27*, et le diamètre d'une portion écaillée  $C_e$ , mesuré au microscope optique, permettent de calculer l'énergie de fracture.

Ainsi,

$$\Gamma_C = \frac{U_{fr}^c}{N \pi e' C_e} = 26,4 \pm 2,1 \text{ J/m}^2 \quad \begin{cases} U_{fr}^c = 49,0 \pm 2,5 \text{ nJ} \\ C_e = 19,7 \pm 0,2 \mu\text{m} \text{ à } h = 1,5 \mu\text{m} \\ e' = 10,0 \pm 0,2 \mu\text{m} \end{cases} \quad (25)$$

En référence à la théorie de Griffith,

$$K_{IC} = \sqrt{E_C \Gamma_C} = 0,77 \pm 0,07 \text{ MPa m}^{0,5} \quad (26)$$

La surestimation du  $K_{IC}$  par rapport au cas précédent, pourrait provenir de l'influence du substrat sur les mesures. En effet, la profondeur d'indentation, égale à  $1,5 \mu\text{m}$ , dépasse les 10 % de l'épaisseur de la couche. Pour remédier à ce problème, il faudrait tracer la ténacité  $K_{IC}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la couche  $e$ . La valeur correcte de  $K_{IC}$  serait obtenue en extrapolant la courbe à  $1/e = 0$ .

### III.1.3. Les propriétés mécaniques de l'interface : la ténacité et l'énergie de fracture

La ténacité et l'énergie de fracture de l'interface peuvent être évalués de deux façons.

Tout d'abord, le diamètre d'un secteur délaminé  $C_d$ , déterminé au microscope optique, et la dureté  $H$ , assimilée à la pression interfaciale, conduisent à  $K_{int}$ .

En effet,

$$K_{int} = \frac{0,792 H_c \sqrt{(1-\nu_c^2)} e}{\left[1 + \nu_c + 2(1-\nu_c) H_c C_d^2 / F_{max}\right]} = 1,3 \pm 0,2 \text{ MPa} \quad \text{avec } C_d = 6,9 \pm 0,2 \mu\text{m} \text{ à } h = 1 \mu\text{m} \quad (27)$$

En se rapportant également à la théorie de Griffith,m

$$\Gamma_{int} = \frac{1}{E_{int}} K_{int}^2 = 45,7 \pm 23,4 \text{ J/m}^2 \quad (28)$$

$$\text{avec } E_{int} = \frac{1}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_c} + \frac{1}{E_{silicium}} \right)} = 36,96 \pm 7,41 \text{ GPa} \quad \{E_{silicium} = 108 \pm 11 \text{ GPa} \quad (29)$$

Le paramètre  $\Gamma_{int}$  nécessite la connaissance du module d'Young de l'interface lui-même fonction des modules d'Young de la couche  $E_c$  et du silicium  $E_{silicium}$ .  $E_{silicium}$  a été déduit des essais d'indentation à différentes profondeurs. Cette quantité est en adéquation avec la littérature qui propose une valeur de 107 GPa.

Sinon une autre méthode de calcul de  $K_{int}$  et  $\Gamma_{int}$ , considérant l'énergie dissipée pendant la délamination  $U_{fr}^d$ , peut être utilisée.

$\Gamma_{int}$  fait référence à  $U_{fr}^d$ , égal à  $10 \pm 0,5 \text{ nJ}$  d'après la *figure n°27* et au diamètre d'une zone délaminée  $C_d$ .

C'est pourquoi, à  $h = 1 \mu\text{m}$

$$\Gamma_{int} = \frac{U_{fr}^d}{\pi C_d^2} = 66,9 \pm 7,2 \text{ J/m}^2 \quad (30)$$

Et par analogie à la relation (28)

$$K_{\text{int}} = \sqrt{E_{\text{int}} \Gamma_{\text{int}}} = 1,5 \pm 0,2 \text{ MPa/m}^{0,5} \quad (31)$$

La surestimation de  $\Gamma_{\text{int}}$  et  $K_{\text{int}}$  dans ce dernier cas provient encore de l'effet du substrat. Comme explicité antérieurement, la mesure de  $K_{\text{int}}$  ou  $\Gamma_{\text{int}}$  à une épaisseur infinie corrigerait probablement cet excès.

L'énergie de fracture de l'interface traduit l'adhésion entre la couche et le substrat. Pour améliorer cette caractéristique, il suffirait de modifier la surface du substrat en l'immergeant par exemple dans un bain d'eau chaude. Les  $\text{SiO}_2$ , provenant de l'oxydation des Si à l'air ambiant, deviendraient par hydrolyse des SiOH. Ces derniers groupements, susceptibles de créer des liaisons Si—O—Si, favorisent effectivement le contact au sein du système.

### III.2. LE SYSTEME A<sub>2</sub> :

L'échantillon A2 se différencie de A1 par le substrat utilisé. Le verre remplace désormais le silicium.

#### III.2.1. Observations générales :

Deux discontinuités sont mises en évidence sur les courbes de charge (figure n°28).

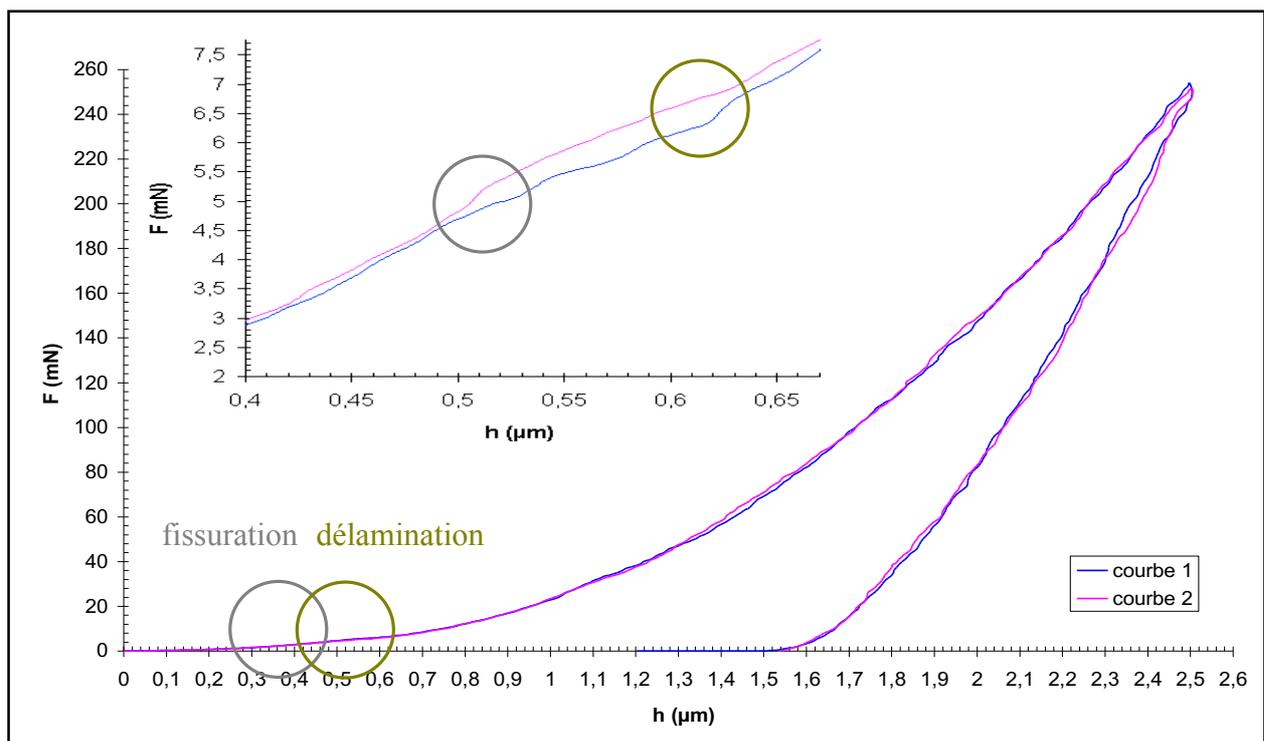
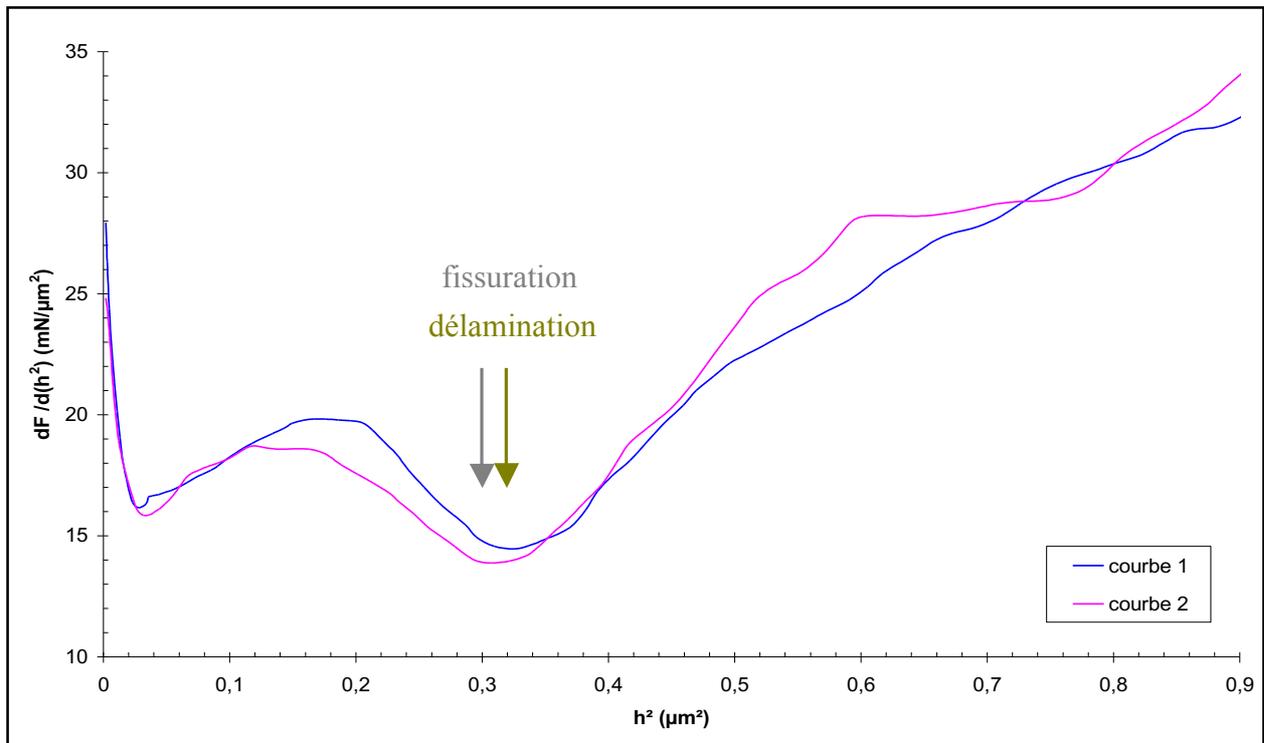


Figure n°28 : Courbes d'indentation relative au système A<sub>2</sub>

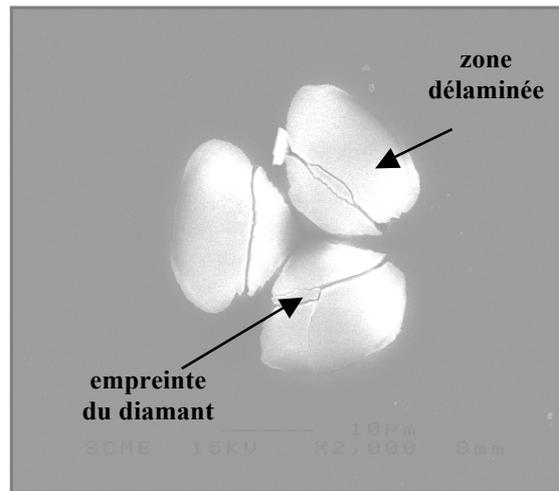
Faibles et contiguës, elles sont donc regroupées en un minimum peu important si la dérivée  $dF/dh^2$  est tracée en fonction de  $h^2$  (figure n°29).



*Figure n°29 :  $dF/dh^2 = f(h^2)$  relatif au système  $A_2$*

Les fractures de la couche sont responsables des différents accidents précités. Vers 5 mN ( $h \approx 0,5 \mu\text{m}$ ) les fissures doivent commencer à se former. Dans l'impossibilité de pouvoir les observer au microscope optique ou au MEB, cette hypothèse n'a pu être confirmée. Un autre type de microscopie, appelé FIB (Field Ionic Beam), permettant une découpe de l'échantillon à l'endroit exact de l'empreinte, pourrait pallier cette lacune.

La délamination difficilement décelable au MEB à 7 mN ( $h \approx 0,65 \mu\text{m}$ ) est clairement identifiée à 70 mN ( $h \approx 1,4 \mu\text{m}$ ) (figure n°30). A un tel niveau de chargement, les zones délaminées sont endommagées suivant les trois arêtes de l'indenteur. L'écaillage, non constaté en nanoindentation à cause de la limitation de la force à 1000 mN, a tout de même pu être mis en évidence avec le test de microdureté. Il se manifeste à 1250 mN avec un diamant Vickers (base carrée).



*Figure n°30 : Empreinte observée au MEB  
à un stade avancé de la délamination  
( $F = 70 \text{ mN}$  et  $h = 1,4 \text{ }\mu\text{m}$ )  
- système  $A_2$  -*

### **III.2.2. Les propriétés mécaniques de la couche :**

#### **III.2.2.1. La dureté et le module d'Young :**

A une profondeur d'indentation inférieure à 10 % de l'épaisseur de la couche, la dureté et le module d'Young sont respectivement égaux à  $1,1 \pm 0,2 \text{ GPa}$  et  $17,1 \pm 1,7 \text{ GPa}$ .

Compte tenu des incertitudes sur les mesures, les résultats concernant  $H_C$  et  $E_C$  du système  $A_2$  sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le système  $A_1$  ( $H_{CA1} = 2,1 \pm 0,2 \text{ GPa}$ ,  $E_{CA1} = 22,3 \pm 0,2 \text{ GPa}$ ). Ils sont donc logiques puisque la dureté et le module d'Young, intrinsèques au matériau, ne sont pas censés évoluer avec le type de substrat utilisé.

#### **III.2.2.2. La ténacité :**

Etant donné que l'écaillage n'a pu apparaître avec la technique de nanoindentation, seule l'approche se référant à la longueur des fissures radiales a pu être appliquée. Toutefois, il est difficile d'identifier les fissures parmi les portions délaminées. Pour être le plus reproductible possible, le principe de la mesure de  $c$ , décrit précédemment, a été reconduit ( $c = c' - c''$ ) (figure n°31).

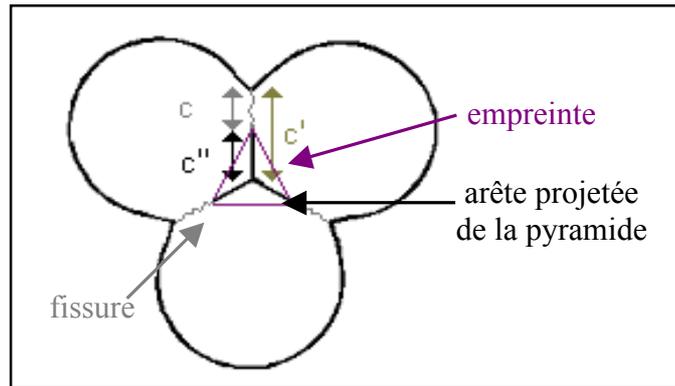


Figure n°31 : Estimation de la taille de la fissure  $c$

Dans l'intervalle 7 mN - 20 mN ( $0,7 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ ), c'est-à-dire pendant la délamination, la représentation  $\chi_r F_{\text{max}} / c^{1,5} = f(Z c^{0,5})$  conduit à nouveau à une droite (figure n°32). L'indentation ne dépassant pas les 20 % de l'épaisseur de la couche,  $Z = 1,26$ .

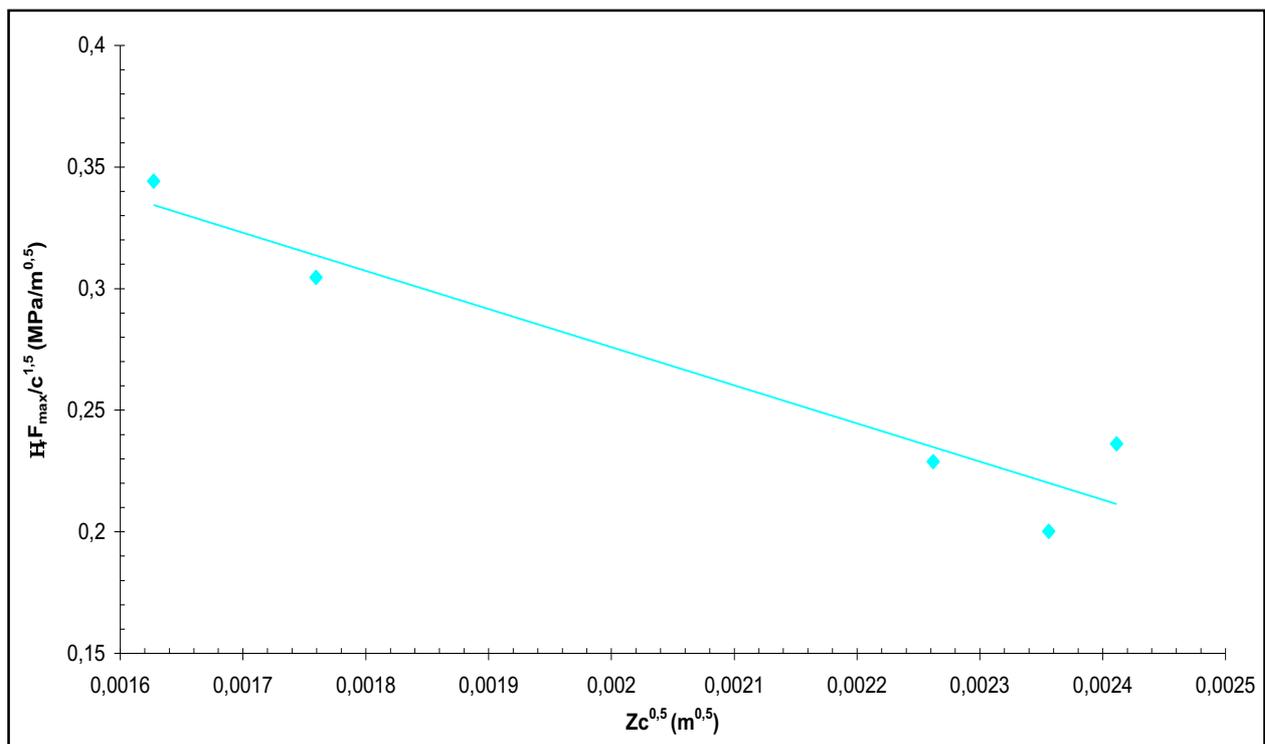


Figure n°32 :  $\chi_r F_{\text{max}} / c^{1,5} = f(Z c^{0,5})$  relatif au système  $A_2$

Dans ce contexte,

$$\sigma_r = -157 \pm 25 \text{ MPa}, K_{\text{IC}} = 0,6 \pm 0,2 \text{ MPa m}^{0,5}.$$

De manière analogue au système  $A_1$ , la couche renferme des contraintes de tension dues à son élaboration et à sa densification lors du traitement thermique. Toutefois, la valeur de ces contraintes résiduelles semble plus importantes ici.

Les coefficients de dilatation thermique du verre ( $\alpha_{\text{verre à vitre}} = 9.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) et du silicium ( $\alpha_{\text{silicium}} = 2,6.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) pourraient expliquer une telle différence. Lorsque les échantillons A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont chauffés, le verre se dilate plus que le silicium. En conséquence la couche de A<sub>2</sub>, plus étirée que celle de A<sub>1</sub>, renferme davantage de contraintes de tension. Lors du refroidissement, ces contraintes ne sont pas totalement relaxées et restent prédominantes dans A<sub>2</sub>. Cet accroissement de  $\sigma_r$  au sein de A<sub>2</sub> corrobore la fissuration du film en fin de traitement thermique et l'endommagement des zones délaminées causé par le frottement de l'indenteur sur la couche.

En revanche, ces constats laisseraient supposer une ténacité de la couche associée à A<sub>2</sub> inférieure à celle de A<sub>1</sub>. Or les données dénotent une équivalence des  $K_{IC}$  entre les deux produits. Au sujet de A<sub>2</sub>, les mesures de  $c$ , réalisées alors que la délamination avait débuté, sont certainement entachées d'une erreur plus importante. Dans ce domaine, la propagation des fissures radiales est freinée par la formation des disques. Donc  $c$  est sous-estimé et  $K_{IC}$  surestimé. Ce problème serait évité, en estimant si possible  $c$  avant la délamination. Dans ce contexte, la composition de la couche doit être modifiée pour pouvoir observer uniquement les fissures.

### III.2.3. Les propriétés mécaniques de l'interface : la ténacité et l'énergie de fracture

Dans la méthode de Rosenfeld, la ténacité de l'interface dépend de la taille d'une zone délaminée  $C_d$  et de la dureté de la couche  $H_C$ .

Ainsi

$$K_{\text{int}} = \frac{0,792 H_C \sqrt{(1-v_C^2)} e}{[1+v_C + 2(1-v_C) H_C C_d^2 / F_{\text{max}}]} = 0,31 \pm 0,05 \text{ MPa} \quad (32)$$

La mesure de  $C_d$ , au microscope optique, est équivalente à  $6,4 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{m}$  si  $h = 1 \text{ } \mu\text{m}$ .

Les grandeurs  $K_{\text{int}}$  et  $E_{\text{int}}$  conduisent à  $\Gamma_{\text{int}}$ .  $E_{\text{int}}$  fait appel au module d'Young du verre. Ce dernier paramètre, déduit des indentations à plusieurs profondeurs de pénétration, est de l'ordre de  $60 \pm 6 \text{ GPa}$ . Il est minoré par rapport au module d'Young du verre à vitre de référence ( $E_{\text{verre à vitre}} = 72,6 \text{ GPa}$ ). L'emploi de lamelles de microscope à la place de l'échantillon étalon, utilisé pour l'étalonnage de la géométrie de la pointe de diamant, justifierait un tel écart.

Dans ce contexte,

$$\Gamma_{\text{int}} = \frac{1}{E_{\text{int}}} K_{\text{int}}^2 = 3,6 \pm 1,9 \text{ J/m}^2 \quad (33)$$

$$\text{avec } E_{\text{int}} = \frac{1}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_C} + \frac{1}{E_{\text{verre}}} \right)} = 26,6 \pm 5,3 \text{ GPa} \quad (34)$$

Comparativement au système A<sub>1</sub>, les quantités K<sub>int</sub> et Γ<sub>int</sub> de ce cas présent sont plus faibles. Elles indiquent donc une adhésion moins importante confirmée par un étalement difficile de la solution lors du dépôt. Il serait vraisemblablement judicieux d'introduire dans le mélange des tensioactifs compatibles avec le verre mais aussi avec le traitement thermique.

L'autre moyen de déduire K<sub>int</sub> et Γ<sub>int</sub> est de considérer le travail nécessaire à la délamination U<sub>fr</sub><sup>d</sup>. Néanmoins, dans le cas du système A<sub>2</sub>, U<sub>fr</sub><sup>d</sup> ne peut être évalué car il s'obtient au commencement de l'écaillage, non constaté dans ces circonstances. Le graphique W<sub>irr</sub> = f(F<sub>max</sub>) indique tout de même un changement de pente à 6 mN corrélé à la délamination (figure n°33). Cette transition est en adéquation avec le second accident de la courbe de charge.

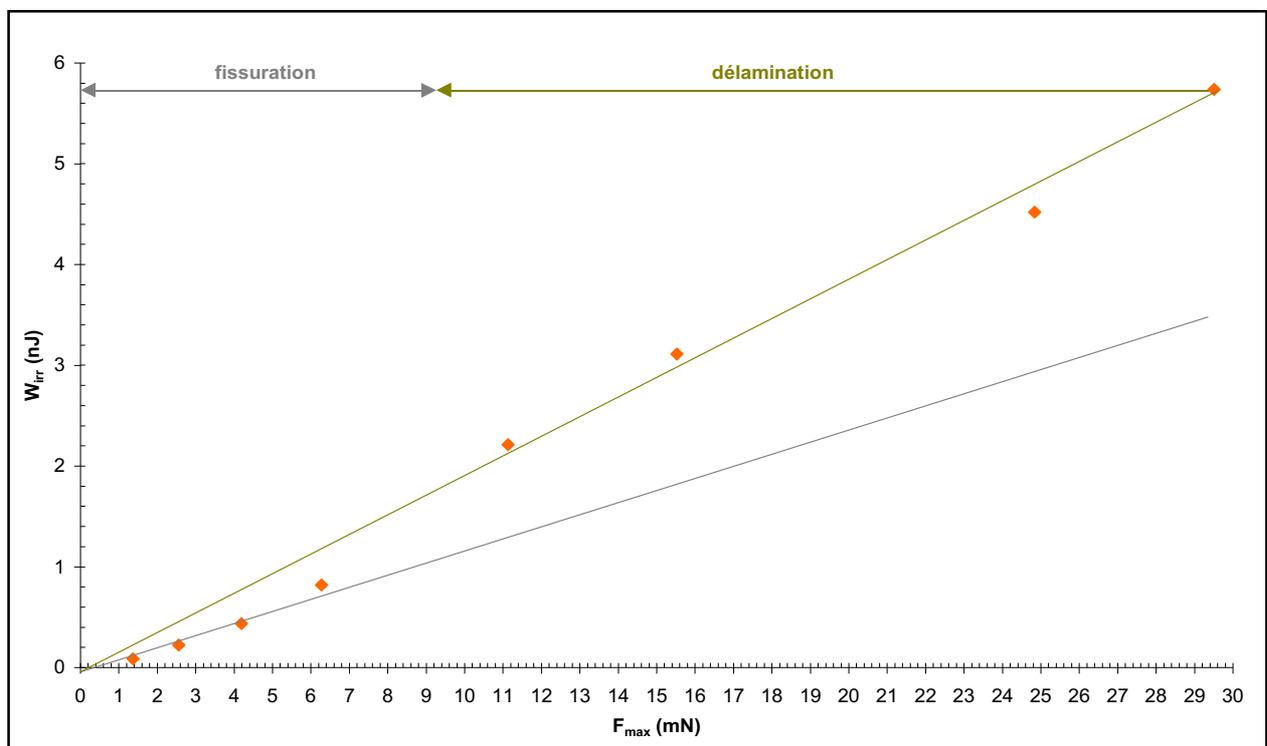


Figure n°33 :  $W_{irr} = f(F_{max})$  relatif au système A<sub>2</sub>

### III.3. LE SYSTEME B :

#### III.3.1. Observations générales :

Le système B se compose d'une couche de MAPTMS, Zr(OPr)<sub>4</sub>, MAA et d'un substrat de silicium.

Deux discontinuités apparaissent sur la courbe de charge (figure n°34) lorsqu'il est sollicité par l'indenteur.

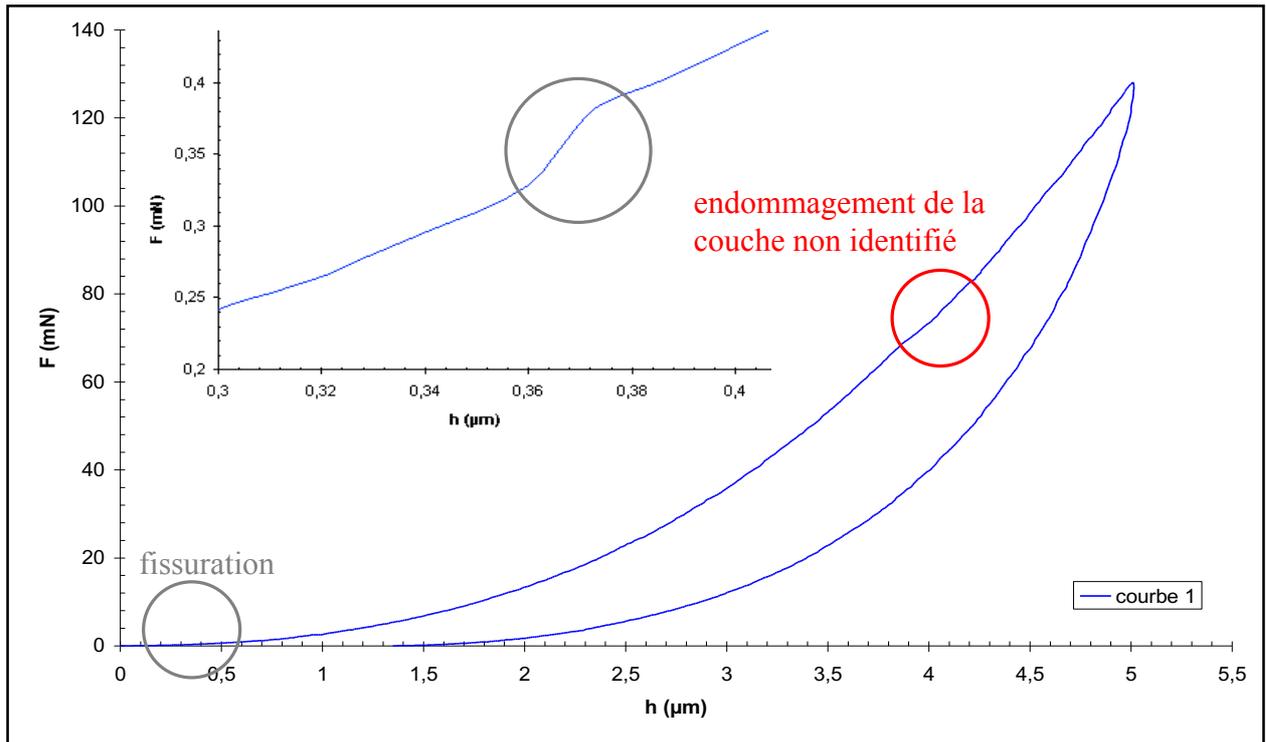


Figure n°34 : Courbes d'indentation relative au système B

Elles figurent aussi sur le graphique  $dF/dh^2 = f(h^2)$  (figure n°35).

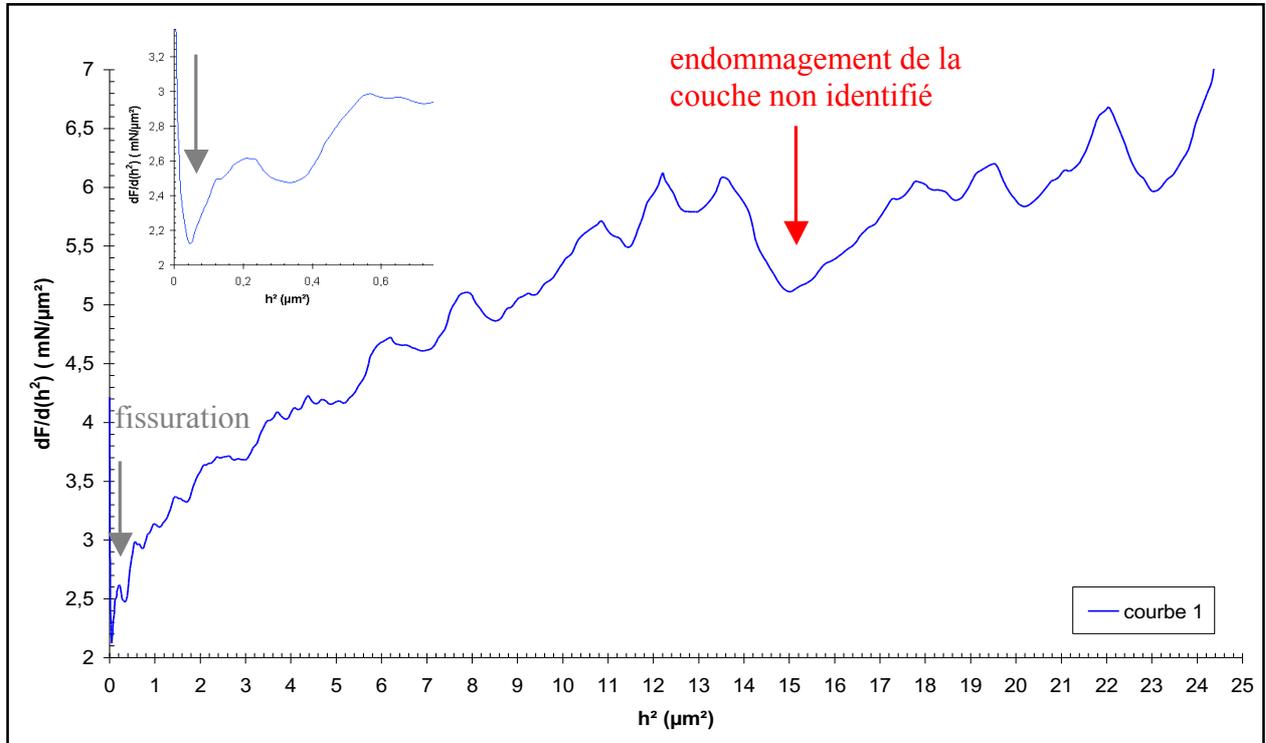
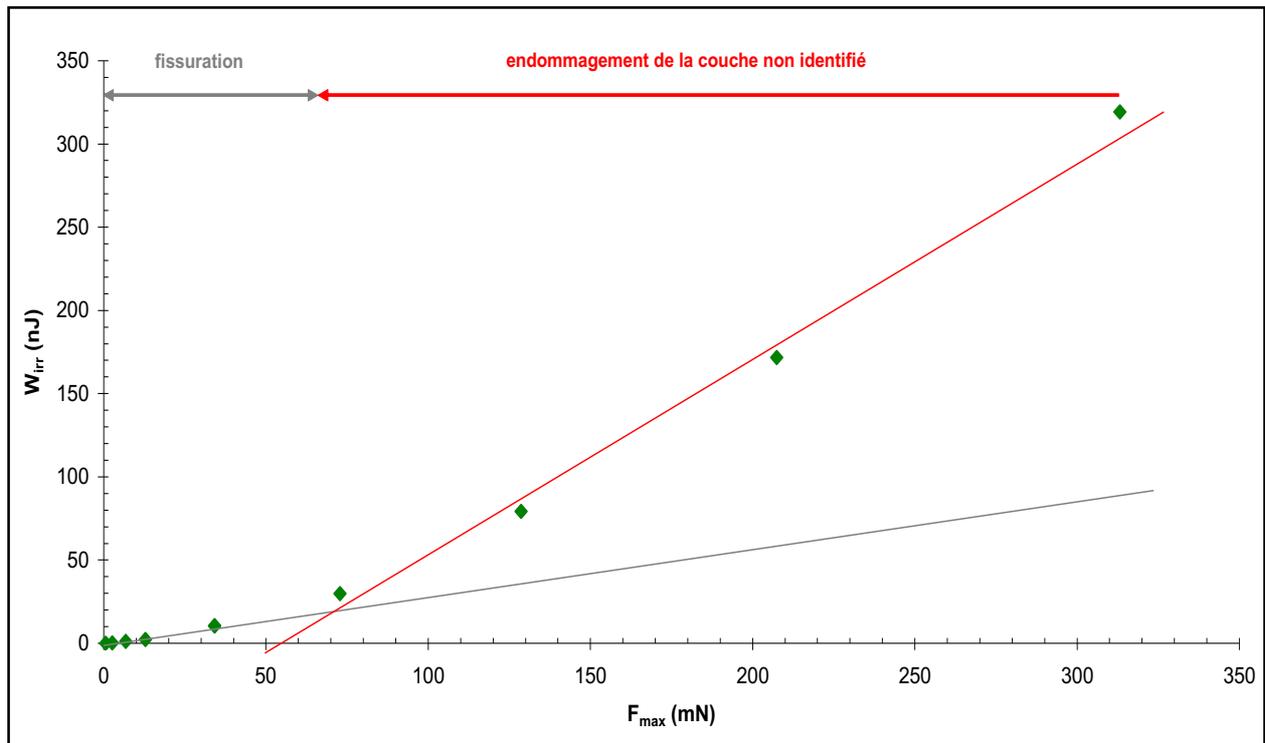


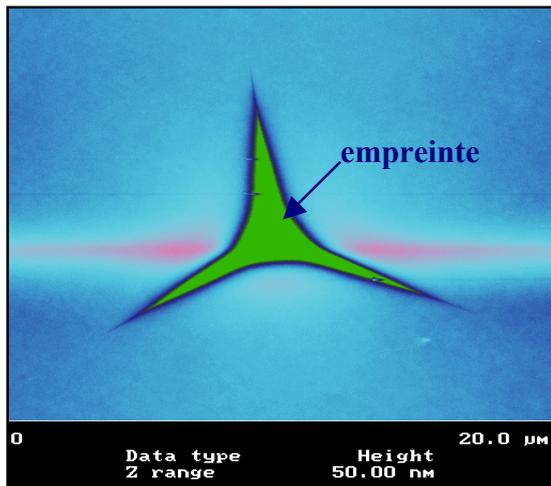
Figure n°35 :  $dF/dh^2 = f(h^2)$  relatif au système B

Le changement de pente de la courbe  $W_{irr} = f(F_{max})$  justifie aussi la présence des deux fractures dans la couche (*figure n°36*).

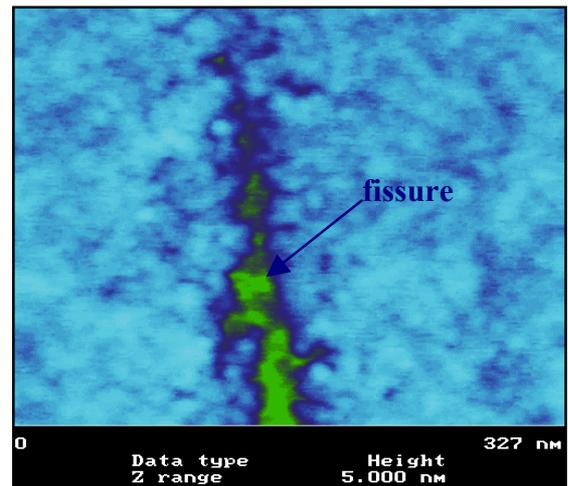


*Figure n°36 :  $W_{irr} = f(F_{max})$  relatif au système B*

Dans l'ordre croissant de la charge appliquée, des fissures doivent commencer à se propager vers 0,3 mN ( $h \approx 0,35 \mu\text{m}$ ). A ce stade, les empreintes et les fissures ne sont pas apparentes au microscope optique, au MEB ou à l'AFM. Elles deviennent manifestes à partir de 20 mN ( $h \approx 2 \mu\text{m}$ ) (*figures n°37 et n°38*). Aux alentours de 70 mN ( $h \approx 3,8 \mu\text{m}$ ) un autre accident est visible sur la *figure n°35* mais l'absence de zones plus claires ne permet pas de le relier à la délamination ou à l'écaillage.



*Figure n°37 : Empreinte observée à l'AFM à un stade avancé de la fissuration ( $F = 20 \text{ mN}$  et  $h = 2 \text{ μm}$ ) - système B -*



*Figure n°38 : Bout de fissure observée à l'AFM à un stade avancé de la fissuration ( $F = 20 \text{ mN}$  et  $h = 2 \text{ μm}$ ) - système B -*

### **III.3.2. Les propriétés mécaniques de la couche :**

Etant donné que la délamination et l'écaillage n'ont pas été observés, seules les propriétés mécaniques de la couche peuvent être obtenues.

#### **III.3.2.1. La dureté et le module d'Young :**

Toujours à une indentation peu profonde pour éviter l'influence du substrat,  $E_C = 1,61 \pm 0,16 \text{ GPa}$  et  $H_C = 0,37 \pm 0,06 \text{ GPa}$ .

Le module d'Young de la couche du système  $A_2$  est proche de celui d'un polymère ( $E_{\text{PMMA}} = 3,2 \text{ GPa}$ ), facilement déformable sous l'action d'une contrainte en raison de la mobilité des chaînes.

Il est en revanche inférieur à celui de la couche A ( $E_C \approx 20 \text{ GPa}$ ).

Dans le cas actuel, l'un des précurseurs de la couche est le MAPTMS. Ce formateur de réseau polymérise par la rupture de ses doubles liaisons. Ainsi, le réseau organique tend à prévaloir sur le réseau minéral. C'est pourquoi le module d'Young de la couche B est peu élevé.

La couche A est fabriquée à partir du MTMOS qui contient un groupement méthyl non polymérisable. Ce modificateur de réseau vise donc à la prépondérance des propriétés minérales. Ainsi le module d'Young de la couche A est plus important que celui de la couche associée à B.

### III.3.2.2. La ténacité :

Dans la gamme 20-70 mN (2-4  $\mu\text{m}$ ), la longueur des fissures radiales  $c$ , mesurée en respectant la procédure décrite lors de l'analyse du système A<sub>1</sub>, permet de tracer  $\chi_r F_{\text{max}} / c^{1,5}$  en fonction de  $Z c^{0,5}$ . La profondeur d'indentation, nettement supérieure au 10 % de l'épaisseur de la couche, implique la prise en compte de l'effet du substrat dans la variable  $Z$  désormais dépendante de  $c$  (expression 6).

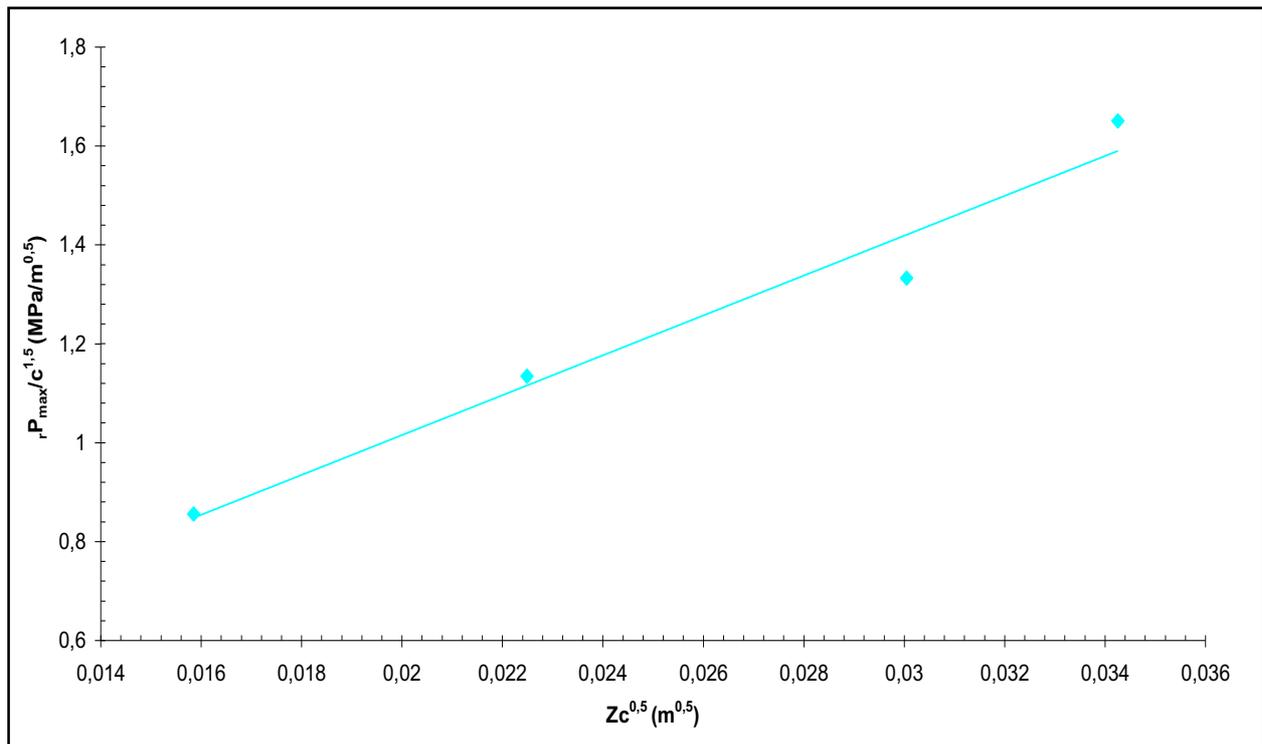


Figure n°39 :  $\chi_r F_{\text{max}} / c^{1,5} = f(Z c^{0,5})$  relatif au système B

L'obtention d'une droite de pente positive conduit à :

$$\sigma_r = 40 \pm 10 \text{ MPa et } K_{IC} = 0,21 \pm 0,05 \text{ MPa m}^{0,5}.$$

La couche du système B, à l'inverse des deux cas antérieurs, est soumise à des contraintes de compression. L'insolation UV provoque la dilatation du gel [15] mais la présence du substrat induit une mise en compression.

La quantité du  $K_{IC}$ , modérée par rapport à celles obtenues jusqu'alors, ne peut expliquer la faible prédisposition de la couche à se détériorer. L'estimation de  $c$  est certainement entachée d'erreurs. Au microscope optique, les fissures se distinguent peu des arêtes du diamant. Leur petite taille ne permet pas dans ces conditions une mesure précise. Pour être plus rigoureux, l'épaisseur du film devrait être augmentée de manière à pouvoir indenter à une profondeur plus importante et voir apparaître des fissures conséquentes voire les phénomènes de délamination et d'écaillage.