

Université des Antilles et de la Guyane

– Faculté des sciences exactes et naturelles –

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le titre de

Docteur de l'Université des Antilles et de la Guyane

Spécialité : MATERIAUX

par

Philippe BILAS

Titre

**Approche quantitative des phénomènes de frottement
à l' échelle atomique et méso échelle
par microscopie à force de frottement**

Soutenue le 23 Novembre 2005.

Commission d'examen :

Mme N. BURNHAM	Professeur associé, Worcester Polytechnic Institute	Président
Mr J. M. MARTIN	Professeur IUF, LTDS Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
Mr N.D. SPENCER	Professeur, ETH ZURICH	
Mr J.L MANSOT	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mme L. ROMANA	Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Directeur
Mr B. KRAUS	Ingénieur, Gatan GmbH	Invité

À ma mère

TANBOU SERYÉ

An ka mandé lavi ba tanbou-a!

Mwen tanbou...

Man ni pouvwa ba sa ki lé :

Fòs épi kouray,

Fòs pou yo rèd san manjé,

Fòs pou yo fou yo an plas an kay adan an ti moman lè yo tann vwa-mwen

...Man lévé an nonm ki té za mò dé fwa,

Man fè lèsprì'y viré rantré dan kò'y

Jwé mwen, lwé mwen, man sé an mèt

...Sé tchè'w man ka pézé a laksyon

Sé andidan boyo'w man ka travèsé chak jou, lè ou bon kon sensèw

Hmm, lè mwen pézé'w ou bon kon sensèw

Man ka ba'w lavi épi lèsprì

...Man ka pézé, miziré, konté, man ka ba sa mwen lé :

Pouvwa,

Konésans,

" Entél-ijans "!

...Ou pou santi'w étranj, men pa fou

Ou pou santi'w vizité men pa agrésé

Ou pou santi'w solid lè vibrason tanbou-a rivé anlè'w,

...

Eugène MONA, *Témoignage*

Remerciements

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Madame Laurence ROMANA, Professeur à l'université des Antilles et de la Guyane qui m'a encadré durant ma thèse. J'ai apprécié sa compétence, sa très grande rigueur scientifique, sa disponibilité de tous les instants et son enthousiasme manifeste qui ne se sont jamais démentis au fil du temps.

Je remercie M. Jean Louis MANSOT, professeur à l'Université des Antilles et de la Guyane, non seulement pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire GTSI (Groupe de Technologie des Surface et Interfaces), mais également pour ces remarques, ces idées et pour sa participation au jury en tant qu'examineur.

Je remercie sincèrement Messieurs Jean Michel MARTIN et N.D. SPENCER de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Bernd KRAUS, pour son aide, sa patience et sa participation au jury en tant qu'examineur.

Je remercie également Messieurs Thierry CESAIRE , Philippe THOMAS du GTSI, pour leurs encouragements.

Que tous les membres du Département de Physique du Campus de Fouillole soient assurés de ma gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein du département et leurs encouragements.

Merci à toi Prissou pour ta patience et tes encouragements permanents

Pour finir, je remercie non seulement Will, Ze, El petio mais également Robert Loyson, Ti Emile, Ti Raoul, Guy Cornély, Vélo, Pierre Narouman, Victor Treffe, Eugène Mona.... Vous m'avez aidé à faire face...merci

Table des matières

1	Introduction	13
2	Méthode de mesure quantitative des forces normale et de frottement	17
2.1	Relation entre forces appliquées et tensions mesurées aux bornes du détecteur	17
2.1.1	Principe de l'AFM/FFM à détection optique	17
2.1.2	Relation entre F_N et V_N	20
2.1.3	Relation entre F_F et V_F	21
2.1.4	Expression du rapport F_F/F_N	22
2.1.5	Calibrage de l'AFM/FFM	23
2.1.5.1	Détermination du facteur géométrique	24
2.1.5.2	Détermination du facteur de détection	24
2.2	Extraction quantitative de données μ, τ	27
2.2.1	Cas linéaire	27
2.2.2	Cas non linéaire:	28
2.2.2.1	Mesure quantitative de F_N	28
2.2.2.2	Expression de F_L	31
2.3	Comparaison de la méthode de quantification avec les méthodes existantes	31
2.4	Enregistrement continu de l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale	33
3	Etude des propriétés tribologiques à méso-échelle	37
3.1	Exploitation des courbes de frottement	37
3.1.1	Calcul du coefficient de frottement	38
3.1.2	Calcul de la contrainte de cisaillement	38
3.1.3	Calcul du coefficient de frottement dynamique	40
3.2	Les courbes de frottement : <i>Mica, NbSe₂, HOPG</i>	40
3.2.1	Propriétés tribologiques <i>mica</i>	41
3.2.1.1	Comportement linéaire: mesure de μ	41
3.2.1.2	Comportement non linéaire : mesure de μ_d et τ	43

3.2.2	Propriétés tribologiques du $NbSe_2$	49
3.2.2.1	Mesure de la contrainte de cisaillement à l'air.	49
3.2.2.2	Influence de l'atmosphère.	50
3.2.3	Propriétés tribologiques de $HOPG$	51
3.3	Conclusion	53
4	Étude des propriétés tribologiques à l'échelle atomique	57
4.1	Comportement tribologique à l'échelle atomique: phénomène de stick-slip	57
4.1.1	Origine du stick-slip	59
4.1.2	Description qualitative du mouvement de la pointe: stick-slip à deux dimensions	60
4.1.2.1	Relation entre F_y et V_N	60
4.1.2.2	Le stick-slip à deux dimensions	61
4.2	Exploitation quantitative du stick-slip unidirectionnel	64
4.2.1	Choix de l'orientation cristallographique	64
4.2.2	Analyse quantitative de la force de frottement	66
4.2.2.1	Mesure de la force de frottement	66
4.2.2.2	Propriétés tribologiques à l'échelle atomique de $NbSe_2$ et $HOPG$	68
4.3	Cas particulier du mica	71
4.4	Conclusion	73
5	Conclusion: étude comparative du comportement tribologique à méso échelle et à l'échelle atomique	75
	Annexes	81
A	Microscope à Force Atomique	83
A.1	Description détaillée du microscope.	83
A.2	Dispositif sous atmosphère contrôlée	85
A.3	Dispositif anti vibrationnel.	85
B	Les modèles	87
B.1	Modèle de Tomlinson	87
B.2	Modèle de Postnikov	90
C	Structure des matériaux	93
C.1	Structure du mica muscovite	93
C.2	Structure de $2H-NbSe_2$	93
C.3	Structure de $HOPG$	94

D	Analyse quantitative du mouvement de la pointe	97
D.1	Méthode de mesure du déplacement de la pointe: "phase de glisse"	97
D.2	Résultats expérimentaux sur <i>HOPG</i> et <i>NbSe₂</i>	98

Chapitre 1

Introduction

La tribologie est la science qui étudie les mécanismes (frottement, usure, lubrification) qui ont lieu entre deux surfaces en contact et en mouvement relatif. Cette science est en forte interaction avec le monde industriel dans lequel de nombreux assemblages mécaniques (roulement à bille, paliers, segment piston/chemise...) sont le siège de mouvements relatifs d'une pièce par rapport à l'autre conduisant à une consommation d'énergie inutile (liée aux forces de frottement). En effet une diminution du frottement de quelques centièmes, dans les zones les plus sollicitées d'un moteur thermique, réduirait la consommation de carburant d'environ cinq pour cent. En exploitant l'ensemble du parc automobile mondial, cela correspondrait à une économie de 30 milliards de litres de carburant par an (soit une somme annuelle d'une dizaine de milliards d'euros) [Mar05]. L'utilisation convenable de lubrifiant a permis de diminuer la consommation d'énergie et d'améliorer la durée de vie de ces systèmes sans que les mécanismes réducteurs de frottement mis en jeu au niveau des interfaces soient clairement identifiés. Une des raisons de cette méconnaissance provient du fait que ces mécanismes font appel à plusieurs disciplines (mécanique, physique, chimie, métallurgie...) et mettent en jeux des processus multi-échelles allant du mètre au nanomètre.

L'objectif de cette étude est de corrélérer le coefficient de frottement à l'énergie d'interaction entre les surfaces, cette énergie étant un paramètre dont dépend la force de frottement selon les modèles développés par *Frenkel-Kontorova* [FK38], *Tomlinson* [Tom29], *Postnikov* [Pos78], ou *Israelachvili* [Isr95]. Une modification de l'énergie dans l'interface de glissement doit conduire à des valeurs différentes du coefficient de frottement et de la contrainte de cisaillement.

Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi une approche expérimentale à

l'échelle moléculaire.

Les expériences sont réalisées avec un nanotribomètre, le Microscope à Force Atomique couplé au Microscope à Force de Frottement (AFM/FFM). Ce microscope permet de mesurer l'interaction entre une pointe très fine et la surface étudiée. Les forces appliquées et mesurées sont de l'ordre du nanonewton (proches des forces d'interaction atomique). Dans ces conditions seule l'extrême surface des composés lamellaires étudiés est sollicitée.

L'influence de l'énergie d'interaction a été étudiée:

- en modifiant l'atmosphère sous laquelle sont réalisés les tests tribologiques.
- en modifiant la vitesse relative des surfaces en frottement.

Nous menons notre étude sur des matériaux modèles: le graphite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), le diselenure de niobium ($NbSe_2$) et le mica muscovite. Ces matériaux lamellaires ont la propriété de se cliver facilement et d'offrir des surfaces lisses à l'échelle atomique. Nous rappelons brièvement leur structure en annexe C.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres:

Le **chapitre 1** expose notre méthode de calibrage de l'AFM/FFM. Cette méthode met à profit la courbure du tube piezo électrique lors du balayage de la pointe à la surface de l'échantillon. Cette déformation permet:

- de quantifier les forces normale et latérale.
- d'obtenir un enregistrement continu de l'évolution de F_L en fonction de F_N

Dans le **chapitre 2** nous présentons l'étude des propriétés tribologiques des matériaux à méso échelle. Cette échelle de mesure est caractérisée par des vitesses de balayage de $30 \mu m.s^{-1}$, les aires balayées étant de $25 \mu m^2$. Les expériences sont réalisées sous air et sous argon. Les résultats obtenus seront discutés en terme de modification d'énergie d'interaction entre les surfaces frottantes.

Le **chapitre 3** est consacré à l'étude, sous air et sous argon, des propriétés tribologiques des matériaux à l'échelle atomique caractérisée par des vitesses de balayage de $30 nm.s^{-1}$ avec une aire de balayage inférieure à $100 nm^2$. Dans ce chapitre nous nous intéressons non seulement à l'énergie dissipée mais également au mouvement réelle de la pointe à la surface des matériaux.

Dans la conclusion (**chapitre 4**) nous faisons une étude comparative du comportement tribologique à méso échelle et à l'échelle atomique. Les résultats sont interprétés à l'aide des modèles de *Tomlinson* [Tom29] et *Postnikov* [Pos78]. Des améliorations et des perspectives sont avancées à la fin de ce chapitre.

Chapitre 2

Méthode de mesure quantitative des forces normale et de frottement

Pour obtenir des données tribologiques quantitatives, coefficient de frottement ou encore contrainte de cisaillement, à l'aide du Microscope à Force Atomique, il faut en général quantifier les forces normale et latérale exercées par la surface de l'échantillon sur la pointe. Ces dernières sont déduites des tensions lues sur le détecteur. La grande difficulté de cette technique réside dans la mesure quantitative des forces normale et latérale à partir des tensions V_N et V_F . Dans ce chapitre, nous rappelons le principe général d'un microscope caractérisé par un échantillon fixe et un microlevier rattaché au tube piezo électrique permettant ainsi le balayage de la surface à analyser. Nous présentons également une méthode originale qui met à profit une caractéristique de la déformation du tube piezo électrique lors du balayage de la surface pour:

- mesurer les forces normale et latérale.
- obtenir un enregistrement continu de l'évolution de F_L en fonction de F_N sur une image.

Par ailleurs nous montrerons que, lorsque la force de frottement suit la loi d'Amonton, aucune quantification des forces n'est nécessaire pour obtenir le coefficient de frottement. Dans d'autres cas la méthode mise au point permet à partir de la quantification expérimentale de la force normale de calculer la force de frottement.

2.1 Relation entre forces appliquées et tensions mesurées aux bornes du détecteur

2.1.1 Principe de l'AFM/FFM à détection optique

Le microscope à force atomique (AFM), inventé par *Binnig et al.* [BQG86], permet de mesurer l'interaction entre une pointe très fine et une surface. Son principe est sché-

maté sur la Figure 2.1

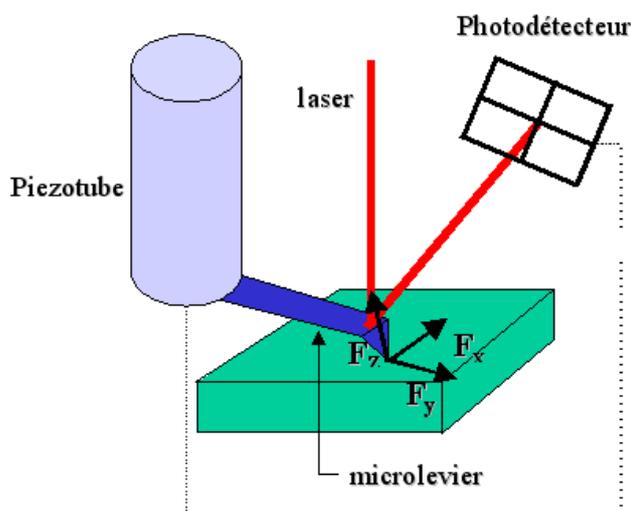


FIG. 2.1 – Principe de l'AFM/FFM. La pointe balaye l'échantillon grâce aux déplacements du tube piezo électrique. Les mouvements du microlevier sont détectés grâce à un système optique.

La pointe fixée à l'extrémité d'un microlevier est montée sur un tube piezo électrique qui permet des déplacements dans les trois directions de l'espace. La pointe balaye la surface de l'échantillon étudié et les forces d'interactions provoquent les mouvements de flexion et de torsion du microlevier. Ces mouvements sont détectés optiquement. Un faisceau laser est envoyé sur l'extrémité du microlevier et après réflexion sur le dos du microlevier il est capté par un détecteur à deux photodiodes, s'il s'agit d'un AFM ou sur un détecteur à quatre photodiodes, s'il s'agit d'un AFM/LFM. Une force normale (latérale) se traduit par un angle de déflexion θ_N (de torsion θ_L) du microlevier qui induit une modification de la position du faisceau laser détecté par le photodétecteur comme le montre la figure 2.2. La différence de potentiel (ddp) V_N induite par une force normale est obtenue en mesurant le signal $(A + B) - (C + D)$ et la ddp V_L induite par une force latérale en mesurant le signal $(A + C) - (B + D)$. La somme des intensités électriques lues sur les quatre photodiodes $(A + B + C + D)$ permet de normaliser les signaux. Ainsi les ddp normale et latérale lues sur le détecteur sont:

$$V_N = \frac{(A + B) - (C + D)}{(A + B + C + D)}, \quad V_L = \frac{(A + C) - (B + D)}{(A + B + C + D)} \quad (2.1)$$

Le microscope peut fonctionner selon différents modes qui tiennent compte ou non de la boucle de rétroaction, représenté en pointillé sur la figure 2.1 entre le détecteur et le tube piézo électrique.

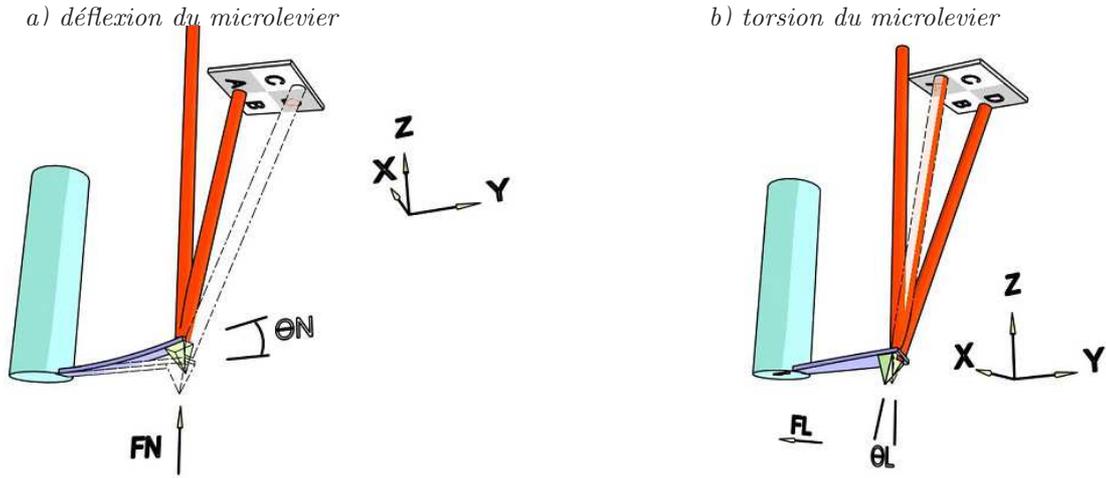


FIG. 2.2 – Les angles a) de déflexion θ_N et b) de torsion θ_L sont associés aux mouvements de déflexion et de torsion du microlevier. Ces mouvements sont dus respectivement aux forces normale et latérale appliquées à la pointe.

- **Le mode dit à hauteur constante** n'utilise pas la boucle de rétroaction, la flexion du microlevier est tributaire de la topographie de la surface. V_N donne une mesure direct des variations topographiques.
- **Le mode dit à flexion constante ou force constante** utilise la boucle de rétroaction comme régulateur de la position du piezo. Pour maintenir la flexion du microlevier constante, la boucle de rétroaction utilise les variations de V_N comme un signal d'erreur permettant d'ajuster la tension au borne du piezo. Cette tension permet de réaliser l'image topographique. C'est ce mode de fonctionnement que nous utilisons car la flexion et donc la force normale appliquée à l'échantillon n'est pas ou peu modifiée par sa topographie.

Les microleviers utilisés en microscopie à force atomique sont de géométries rectangulaire ou triangulaire. La géométrie triangulaire augmente la rigidité en torsion du microlevier le rendant très peu sensible aux forces latérales. Compte tenu de notre intérêt pour le frottement nous avons utilisé les microleviers rectangulaires qui sont beaucoup plus souples en torsion. Pour établir les relations entre les forces appliquées et les tensions mesurées aux bornes du détecteur, le microlevier est modélisé par une poutre de longueur L , de largeur W et d'épaisseur t , au bout de laquelle se trouve la pointe de hauteur H (figure 2.3). Cette modélisation ne prend pas en compte la position réelle de la pointe qui se trouve rarement à mi-largeur et au bout du microlevier. *Sader et White* [SW93] ont montré que dans le cas d'un microlevier rectangulaire la raideur normale au niveau de la pointe peut être légèrement différente.

Les expressions des raideurs normale et en torsion du microlevier ainsi modélisé sont simples.

$$k_N = \frac{E W t^3}{4 L^3} \quad (2.2)$$

et

$$k_T = \frac{G W t^3}{3 L H^2} \quad (2.3)$$

avec E le module d'Young et G le module de cisaillement du microlevier.

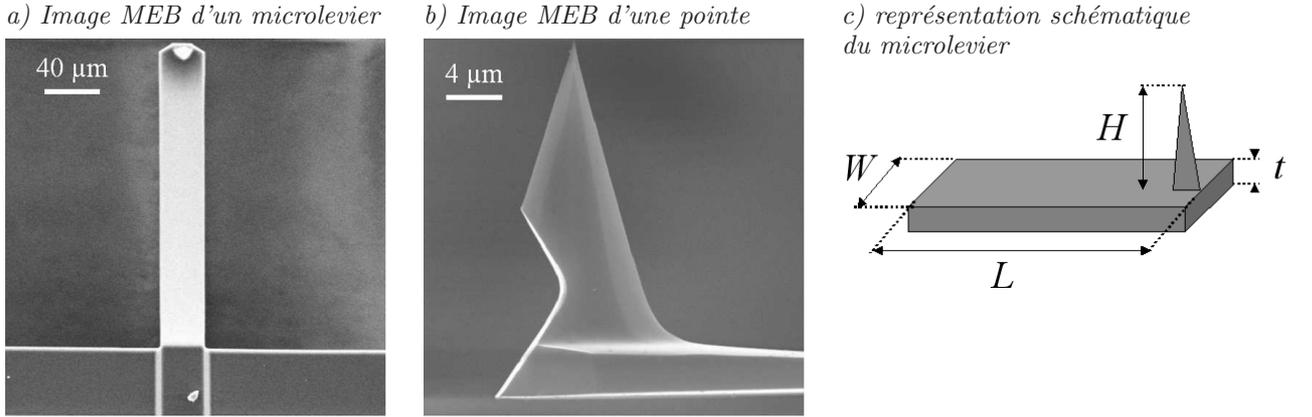


FIG. 2.3 – Image en microscopie électronique à balayage a) du microlevier, b) de la pointe. c) Modélisation du microlevier.

2.1.2 Relation entre F_N et V_N

Sous l'action d'une force normale F_N (figure 2.2a) le déplacement vertical de l'extrémité du microlevier, noté $Z(L)$, induit un angle de déflexion θ_N relié à $Z(L)$ par la relation: $Z(L) = 2/3 L \theta_N$ [Feo], L étant la longueur du microlevier. On peut donc écrire l'expression de la force normale en fonction de l'angle de déflexion comme suit:

$$F_N = k_N Z(L) = \frac{2}{3} k_N L \theta_N \quad (2.4)$$

Il apparaît clairement sur la figure 2.2a que toutes modifications de l'angle de déflexion modifient la position du faisceau laser sur le photodétecteur. Les différences de potentiels associées, s'écrivent:

$$V_N^* = \frac{\theta_N}{\gamma_N} + V_N \quad (2.5)$$

V_N^* est la ddp instantanée lue pendant la mesure. L'offset V_N est réglé avant de mettre la pointe et l'échantillon en contact. γ_N est le facteur de sensibilité angulaire en détection normale du détecteur, il s'exprime en $[rad * V^{-1}]$. Il traduit le rapport entre la tension lue sur le détecteur et le mouvement angulaire normal du microlevier.

En introduisant l'équation (2.5) dans (2.4), on peut exprimer la force normale appliquée en fonction de la différence de potentiel lue, ainsi:

$$F_N = \frac{2}{3}k_N L \gamma_N (V_N^* - V_N) \quad (2.6)$$

Le microscope fonctionne en mode flexion constante, la consigne de travail étant de maintenir la tension $V_N^* = 0$. On peut donc simplifier l'expression de la force normale en écrivant que:

$$F_N = -\frac{2}{3}k_N L \gamma_N V_N \quad (2.7)$$

avec

$$V_N = -\frac{\theta_N}{\gamma_N} \quad (2.8)$$

Pour changer la force appliquée, il suffit de modifier la tension de l'offset V_N . Pour simplifier l'écriture, dans la suite de ce mémoire nous allons ignorer le moins dans les équations (2.7) et (2.8) car il est uniquement lié au caractère négatif de l'offset.

2.1.3 Relation entre F_F et V_F

La force latérale F_L provoque le déplacement de la pointe, noté X_o , (figure 2.2b) induisant une torsion du microlevier d'un angle θ_L relié à X_o par la relation: $X_o = H\theta_L$, H étant la hauteur de la pointe. On peut donc écrire l'expression de la force latérale en fonction de l'angle de torsion comme suit:

$$F_L = k_T X_o = k_T H \theta_L \quad (2.9)$$

Comme on peut le voir sur la figure 2.2b, toutes modifications de l'angle de torsion modifient la position du faisceau laser sur le photodétecteur. La différence de potentiel latérale associée s'écrit de façon analogue à la ddp normale ainsi:

$$V_L = \frac{\theta_L}{\gamma_L} + V_L^0 \quad (2.10)$$

V_L est la tension latérale lue instantanément pendant la mesure. V_L^0 dépend des réglages effectués avant de mettre la pointe et l'échantillon en contact. En effet V_L^0 est un offset qui tient compte de la position non centrée du faisceau laser par rapport au détecteur. Le facteur de sensibilité angulaire en détection latérale du détecteur (γ_L) s'exprime en [$rad * V^{-1}$]. Comme γ_N , il traduit le rapport entre la tension lue sur le détecteur et les mouvements angulaires du microlevier. Il dépend de l'alignement du laser et de la

pointe, de la surface réfléchissante au dos du microlevier, etc.

On établit la relation entre la force latérale et la ddp lue grâce aux équations (2.9) et (2.10) ainsi:

$$F_L = k_T H \gamma_L (V_L - V_L^0) \quad (2.11)$$

Pour s'affranchir de l'offset V_L^0 , on utilise généralement la boucle de frottement. Elle représente la différence entre les signaux obtenus pour un balayage de gauche à droite ($V_{Ldroite}^*$) et ceux obtenus pour un balayage de droite à gauche ($V_{Lgauche}^*$). La ddp de frottement V_F est:

$$V_F = \frac{V_{Ldroite} - V_{Lgauche}}{2} \quad (2.12)$$

L'expression de la force de frottement en fonction de la ddp de frottement est donc:

$$F_F = k_T H \gamma_L V_F \quad (2.13)$$

Les deux expressions que nous venons d'établir $F_N(V_N)$ et $F_F(V_F)$ sont difficilement utilisables pour calculer les forces mises en jeu durant le frottement. Les différents paramètres pris en compte sont difficilement accessibles. En effet les facteurs de sensibilités angulaires sont inconnus et l'épaisseur du microlevier n'est pas constante, sa dépendance cubique accentue l'erreur sur la raideur calculée.

Pour s'affranchir de ces difficultés la méthode que nous avons développée utilise le rapport des forces normale et de frottement. Il est alors possible de s'affranchir de l'épaisseur du microlevier et de la mesure séparée des sensibilités angulaires en détection latérale et normale du détecteur.

2.1.4 Expression du rapport F_F/F_N

A partir des expressions (2.7) et (2.13), on peut exprimer $\frac{F_F}{F_N}$ en fonction de $\frac{V_F}{V_N}$ ainsi:

$$\frac{F_F}{F_N} = \frac{3 k_T H \gamma_L V_F}{2 k_n L \gamma_N V_N} \quad (2.14)$$

En remplaçant k_N et k_T par leur expression dans l'équation (2.14). On montre que l'on peut réécrire le rapport en s'affranchissant de l'épaisseur du microlevier.

$$\frac{F_F}{F_N} = \frac{2G}{E} \frac{L}{H} \frac{\gamma_L}{\gamma_N} \frac{V_F}{V_N} \quad (2.15)$$

Le rapport des forces est relié à celui des tensions mesurées sur le détecteur par un coefficient de proportionnalité composé de trois facteurs.

- le facteur mécanique f_m est calculé à partir des constantes mécaniques (G, E) du microlevier qu'il est possible de retrouver dans la littérature.

$$f_m = \frac{2G}{E} \quad (2.16)$$

Les microleviers en silicium sont fabriqués à partir du matériau massif dont les propriétés mécaniques sont bien connues. *Schwarz et al* [SKW96] et *Lantz* [LOWJ7a] trouvent un module élastique de 169 GPa. Par contre les propriétés mécaniques des pointes en nitrure de silicium sont mal connues. Dans la littérature on trouve des modules d'Young pouvant aller de 150 GPa [SW93] à 385 GPa [DD95].

- le facteur géométrique f_g tient compte des constantes géométriques (L, H) du microlevier et de la pointe. Il est calculé à partir de mesures réalisées au microscope électronique à balayage.

$$f_g = \frac{L}{H} \quad (2.17)$$

- le facteur de détection f_d est égal au rapport des sensibilités angulaires (γ_N et γ_L) du détecteur. Il est calculé par une méthode qui met à profit une caractéristique de la déformation du tube piezo électrique lors du balayage de la surface.

$$f_d = \frac{\gamma_L}{\gamma_N} \quad (2.18)$$

L'expression du rapport des forces latérale et normale en fonction de celui des tensions latérale et normale s'écrit comme suit:

$$\frac{F_F}{F_N} = f_m f_g f_d \frac{V_F}{V_N} \quad (2.19)$$

2.1.5 Calibrage de l'AFM/FFM

Dans ce paragraphe nous présentons les méthodes utilisées permettant de mesurer expérimentalement le facteur géométrique et le facteur de détection.

2.1.5.1 Détermination du facteur géométrique

Le facteur géométrique est calculé à partir de la longueur L du microlevier et la hauteur H de la pointe. Ces deux paramètres sont mesurés au microscope électronique à balayage. Ce mode de détermination est simple à mettre en œuvre, il nous permet de mesurer également le rayon de courbure des pointes. A titre d'exemple la figure 2.4 montre les images obtenues pour une pointe dont le facteur géométrique est $f_g = 10$.

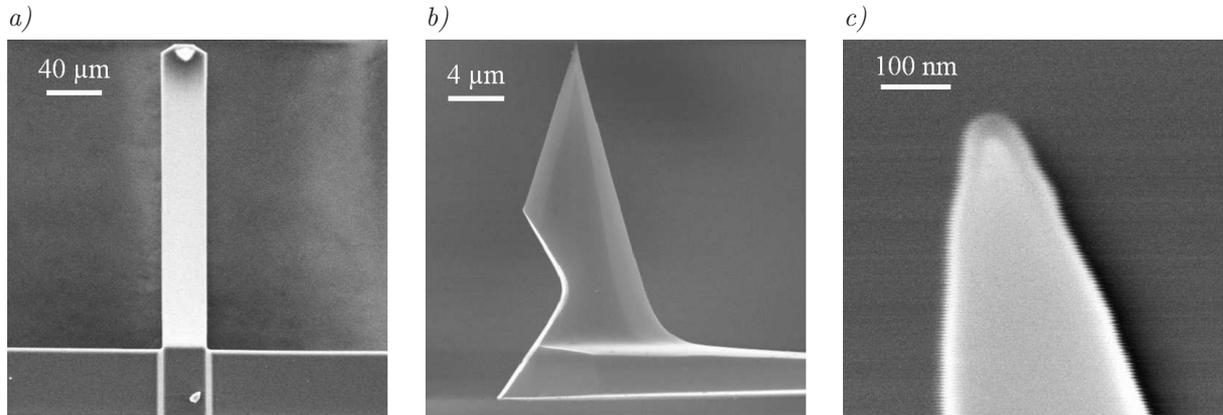


FIG. 2.4 – Image en microscopie électronique à balayage a) du microlevier, b) de la pointe. c) du rayon de courbure de la pointe.

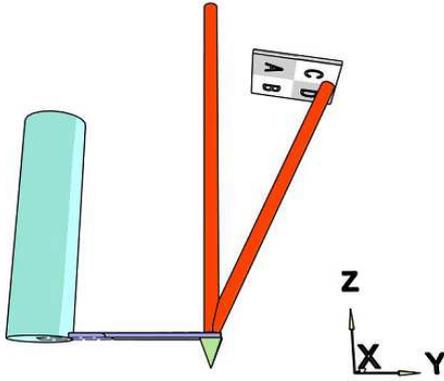
2.1.5.2 Détermination du facteur de détection

En première approximation on pourrait, comme *Meyer et al.* [MLH⁺96b], proposer que les sensibilités soient les mêmes. Cependant Schwarz et al. [SKW96] ont montré que cette hypothèse pouvait amener des erreurs allant jusqu'à 100%. Nous présentons dans ce paragraphe notre méthode de mesure originale du rapport des sensibilités angulaire, soit f_d .

La technique que nous présentons prend en compte la courbure du tube piezo électrique au cours du balayage de la pointe à la surface de l'échantillon. Pour s'en rendre compte il suffit de faire un balayage sans qu'il y ait contact entre la pointe et l'échantillon. Nous appellerons ce type d'expérience: "balayage à vide" dans la suite du rapport.

La figure 2.5 illustre l'effet de la courbure du piezo (induite par un déplacement dans la direction Y) sur la tension lue V_N . Au début de l'expérience (figure 2.5a) le piezo est droit, la pointe se trouve au milieu de l'aire de balayage et le faisceau réfléchi vers le photodétecteur indique une valeur V_N . Le déplacement de la pointe durant le balayage est rendu possible grâce à la courbure du piezo (figure 2.5b) qui se traduit par une modification de l'angle entre le faisceau incident et la normale au microlevier. Ce changement d'angle incident est à l'origine du changement de position du faisceau réfléchi sur le

a) Position du faisceau réfléchi lorsque le piezo est droit



b) Nouvelle position de faisceau réfléchi causée par la courbure du piezo

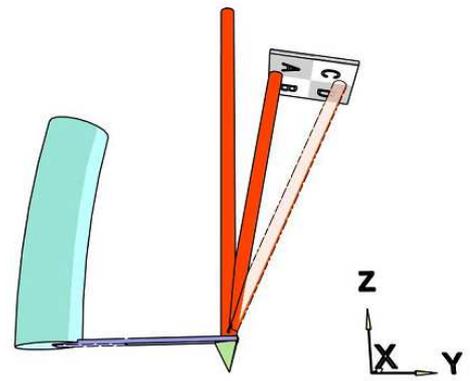


FIG. 2.5 – Illustration du changement de position du faisceau réfléchi sur le photodétecteur causé par la courbure du piezo. a) Position du faisceau réfléchi lorsque le piezo est droit. La pointe est au centre de la surface balayée. b) Nouvelle position de faisceau réfléchi causée par la courbure du piezo. Un déplacement dans la direction y provoque une variation de V_N

détecteur comme nous le voyons sur la figure 2.5b. On observe le même type de comportement pendant le balayage dans la direction X induisant également un changement de position latérale du faisceau réfléchi sur le photodétecteur.

La présence d'une lentille convergente [non représentée sur le graphe 2.5] couplée au tube piézo électrique permet de maintenir quasi identique la position du faisceau incident sur le dos du microlevier au cours du balayage.

Avant de mettre à profit cette particularité du tube piezo électrique il convient de noter que ces changements de position du faisceau réfléchi ne sont en aucun cas liés à une modification des angles par torsion ou flexion du microlevier. En effet il s'agit d'un "balayage à vide", c'est-à-dire sans contact entre la pointe et l'échantillon. Ces changements de position sont uniquement dus aux mouvements intrinsèques du microlevier induit par la déformation du piezo durant le balayage.

Les variations de V_N et V_L enregistrées pendant le "balayage à vide" d'une aire ($5\mu m * 5\mu m$) sont présentées sur les figures (2.6a) et (2.6b).

Le profil présenté sur la figure 2.6c est associé à la ligne blanche sur l'image 2.6a et présente l'évolution de V_N en fonction d'un déplacement du piezo dans la direction Y . Il indique que la ddp normale lue sur le détecteur varie de façon linéaire pendant le "balayage à vide". Le profil présenté sur la figure 2.6d révèle le même type de variation pour V_L selon un déplacement du piezo dans la direction des X .

Appelons β_N et β_L les pentes des profils des images en tensions V_N et V_L obtenues à

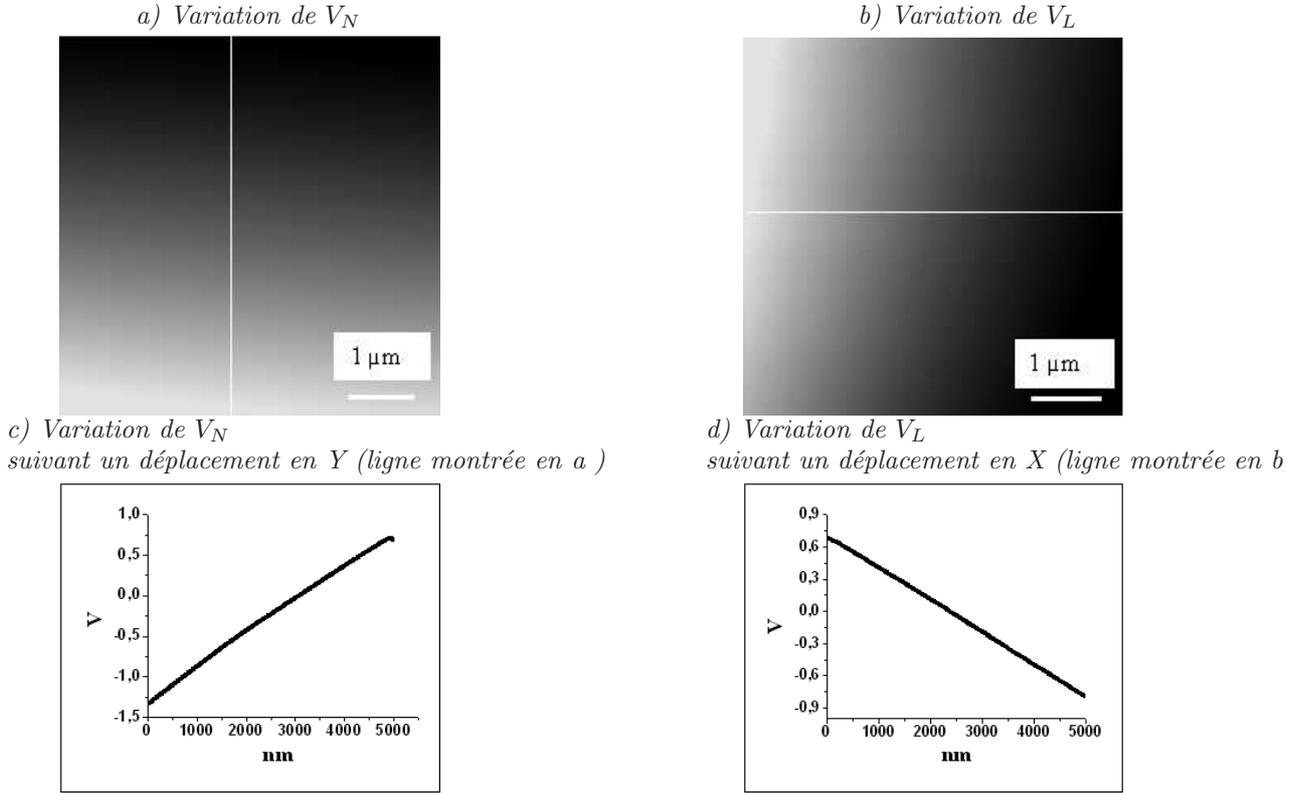


FIG. 2.6 – Graphes enregistrés pendant un balayage effectué sans contact pointe/échantillon. Pendant le "balayage à vide" a) et c) montrent la variation de V_N et b) et d) traduisent la variation de V_L .

partir des enregistrements correspondant au "balayage à vide". Elles vont dépendre de la surface réfléchissante au dos du microlevier et de l'alignement de l'ensemble: microlevier, laser, détecteur. β_N et β_L donnent l'évolution de V_N (respectivement V_L) en fonction de la position de tube piezoélectrique en X (respectivement Y) et s'expriment en $[V \cdot nm^{-1}]$. Pour un déplacement identique d du piezo en X et Y on peut écrire que:

$$V_N = \beta_N d, \quad \text{et} \quad V_L = \beta_L d \quad (2.20)$$

Le déplacement du piezo d'une distance d suivant X [respectivement Y] correspondant à un angle de courbure θ_L [respectivement θ_N] tel que:

$$V_N = \frac{\theta_N}{\gamma_N}, \quad \text{et} \quad V_L = \frac{\theta_L}{\gamma_L} \quad (2.21)$$

Or le tube piezo électrique étant à symétrie cylindrique, les angles de courbure induits par un déplacement d identique dans les directions X et Y peuvent être considérés comme égaux: $\theta_N = \theta_L$. Dans ce cas les expressions 2.20 et 2.21 permettent d'écrire que:

$$\frac{\gamma_N}{\gamma_L} = \frac{\beta_N}{\beta_L} = fd \quad (2.22)$$

Ainsi le rapport des sensibilités angulaires est déterminé à partir des spectres à "vide" en calculant les pentes β_N et β_L mesurées respectivement sur les cartographies en tension normale et latérale enregistrées sans contact pointe/échantillon.

Il est clair que nous ne pouvons avoir accès séparément à γ_N et γ_L . Par contre on peut calculer de façon très simple le rapport des deux sensibilités c'est à dire le facteur de détection.

La technique expérimentale que nous avons présentée est facile d'utilisation puisqu'elle consiste à effectuer un balayage sans contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ce balayage à vide doit être réalisé systématiquement avant chaque expérience. En effet les sensibilités angulaires du détecteur dépendent de l'alignement pointe laser et des caractéristiques de la surface réfléchissante du microlevier.

2.2 Extraction quantitative de données μ, τ

2.2.1 Cas linéaire

Lorsque la force de frottement suit la loi d'Amonton, le coefficient de frottement caractérise complètement l'interface de glissement. Il est défini comme le rapport des variations des forces de frottement et normale:

$$\mu = \frac{\Delta F_F}{\Delta F_N} \quad (2.23)$$

Dans ce cas il n'est pas nécessaire de calculer les forces normale et de frottement, à partir de l'expression 2.19 on peut simplement écrire que:

$$\mu = f_m f_g f_d \frac{\Delta V_F}{\Delta V_N} \quad (2.24)$$

$\frac{\Delta V_F}{\Delta V_N}$ est alors la pente de la courbe $V_F(V_N)$ dans le domaine considéré.

La tendance asymptotique linéaire aux fortes forces des courbes non linéaire, est caractérisée par un coefficient de frottement dynamique μ_d calculé à partir de l'expression 2.24.

2.2.2 Cas non linéaire:

En général les théories du contact élastique prédisent que $F_F = \tau A$ où A est l'aire de contact déterminée par DMT, JKR ou une théorie intermédiaire. Pour déterminer la contrainte de cisaillement, il est nécessaire de modéliser les courbes de frottement $F_F(F_N)$ rendant la mesure quantitative des forces obligatoire. La méthode présentée permet de calculer F_F à partir de la mesure quantitative expérimentale de F_N .

2.2.2.1 Mesure quantitative de F_N

Nous présenterons dans ce paragraphe une méthode qui permet de calculer expérimentalement la force normale. Ce calcul est réalisé à partir de la courbe force distance et de la mesure expérimentale de k_N grâce à la méthode de *Sader* [Sad98] basée sur la réponse en fréquence de résonance de la pointe au bruit thermique.

• La courbe force distance

On sait que $F_N = k_N Z(L)$ avec $Z(L)$ le déplacement vertical de l'extrémité du microlevier. Le microscope à force atomique permet de mesurer directement ce déplacement, grâce à la courbe $V_N(z)$ qui est l'évolution de la tension normale lue sur le détecteur en fonction de l'allongement du tube piezo électrique. Cette courbe est également utilisée pour mesurer les forces d'adhésion.

La courbe $V_N(z)$ obtenue en rapprochant et éloignant la pointe de la surface de l'échantillon est présentée sur la figure 2.7, courbe noire et bleue respectivement.

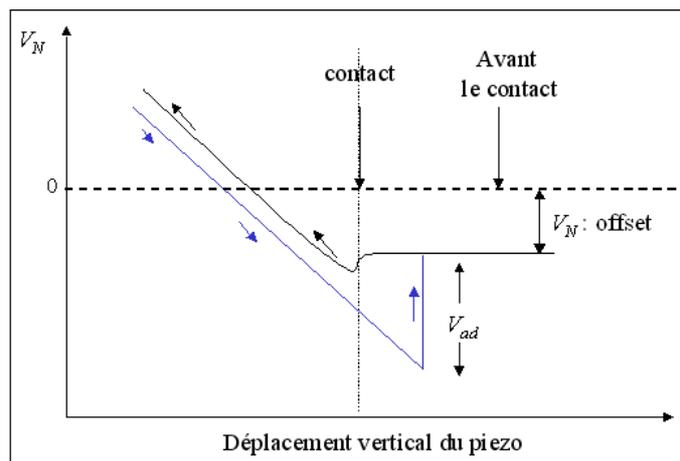


FIG. 2.7 – Représentation d'une courbe force- distance. La courbe noire représente l'évolution de V_N en fonction du déplacement z du piezo en phase d'approche, et la courbe bleue en phase de retrait.

Avant le contact, la pointe n'est soumise à aucune force. La tension normale V_N est

constante et constitue l'offset opératoire. Lorsque la pointe est très proche de la surface de l'échantillon, elle subit des forces d'interaction avec la surface (type Van der Waals, forces de capillarité...). Elle est donc attirée brusquement sur la surface. Ce phénomène conduit à une petite variation de V_N . Bien que la pointe soit déjà en contact le piezo continu sa course verticale ce qui se traduit par la flexion du microlevier et donc l'augmentation de V_N . Dans la deuxième partie de l'expérience on éloigne la pointe de la surface. On obtient la courbe bleue. Lorsque la force d'attraction maximale appelée force d'adhésion F_{ad} est atteinte la pointe et l'échantillon se séparent.

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la phase où le contact est établi: le déplacement vertical du piezo entraîne la flexion du microlevier. Compte tenu de sa souplesse, on peut négliger la déformation élastique de l'échantillon et de la pointe, l'allongement du piezo est alors égal au déplacement vertical du microlevier $Z(L)$, on a donc $V_N = \alpha * Z(L)$. Le coefficient de proportionnalité α s'exprime en $[V.m^{-1}]$, il doit être mesuré avant chaque expérience et permet d'écrire que:

$$F_N = k_N \frac{V_N}{\alpha} \quad (2.25)$$

Pour connaître F_N , il suffit donc de mesurer la raideur normale k_N . Nous verrons au paragraphe suivant une méthode simple permettant de la mesurer.

• Mesure expérimentale de k_N

La technique que nous utilisons a été mise au point par *Sader* [Sad98],[SCM99]. Elle repose sur la réponse en fréquence du microlevier au bruit thermique en tenant compte de la viscosité du milieu et de la géométrie du microlevier. Pour des dimensions de microlevier telles que $\omega \ll b$, ils montrent que:

$$k_N = 0.1906\rho W^2 LQ\omega_f^2 \Gamma_i(\omega_f) \quad (2.26)$$

avec ρ la masse volumique du fluide, W et L la largeur et la longueur du microlevier et ω_f sa pulsation de résonance. Le facteur de qualité Q et la pulsation de résonance ω_f sont obtenus grâce à l'ajustement des courbes montrant l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence par l'équation d'un oscillateur amorti. $\Gamma_i(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique $\Gamma(\omega)$ et dépend uniquement du nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho\omega_f W^2}{4\eta} \quad (2.27)$$

avec η la viscosité du fluide. Le nombre de Reynolds ne dépend que de la largeur et de la pulsation de résonance du microlevier. Le calcul de Re nous permet de mesurer $\Gamma_i(\omega_f)$ à partir de la courbe de la figure 2.8.

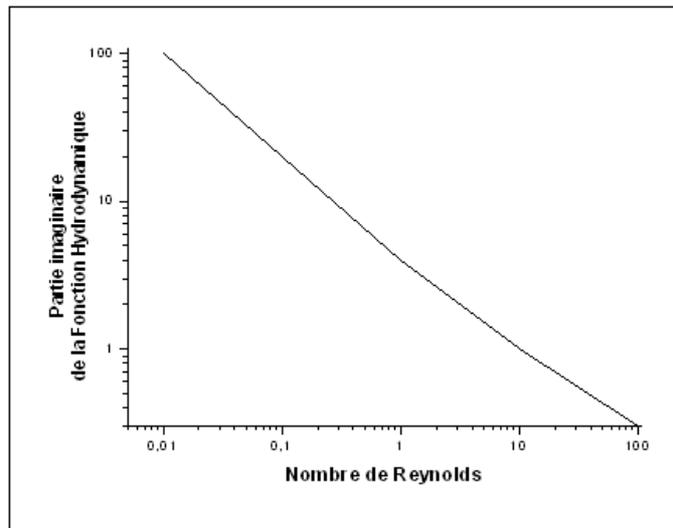


FIG. 2.8 – Evolution de la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique en fonction du nombre de Reynolds.

A titre d'exemple la figure 2.9 présente une courbe amplitude de vibration en fonction de la fréquence mesurée pour un microlevier de longueur $L = 99 \mu m$ et de largeur $W = 31 \mu m$. La fréquence de résonance mesurée est $f_o = 110 kHz$, le nombre de Reynolds calculé est $Re=10,86$. La constante de raideur de la pointe est facilement calculée $k_N = 2.2 Nm^{-1}$.

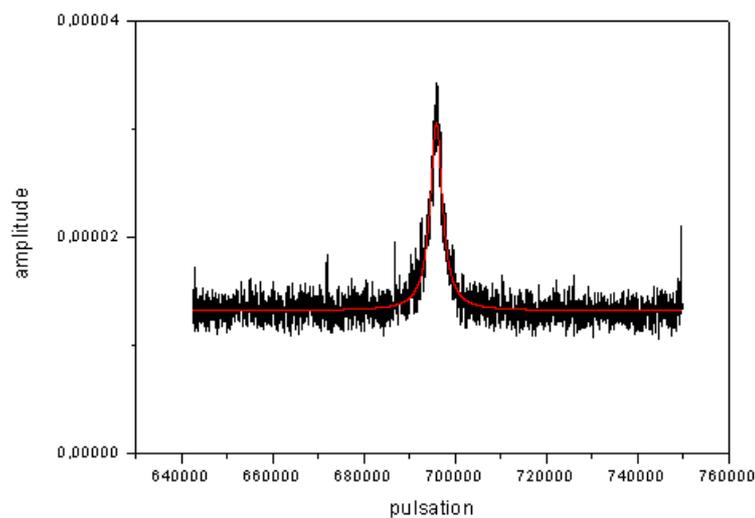


FIG. 2.9 – Réponse spectrale d'un microlevier soumis au bruit thermique (courbe noire). La courbe rouge représente la modélisation de la courbe expérimentale par l'équation d'un oscillateur harmonique forcée.

2.2.2.2 Expression de F_L

La force de frottement est directement calculée à partir de la force normale, grâce à l'équation 2.28 qui permet d'écrire que:

$$F_F = f_m f_g f_d \frac{V_F}{V_N} F_N \quad (2.28)$$

En introduisant dans l'expression (2.28) l'équation 2.25 utilisée pour calculer expérimentalement F_N . On montre que:

$$F_F = f_m f_g f_d \frac{k_N}{\alpha} V_F \quad (2.29)$$

2.3 Comparaison de la méthode de quantification avec les méthodes existantes

Dans la littérature il existe plusieurs méthodes permettant de quantifier les forces normale et latérale.

Liu et al. [LBC96] calculent les sensibilités angulaires de leur photodiode en relevant les variations du signal V_L et V_N lorsque qu'on déplace celle-ci manuellement. Ils sont alors capable d'estimer les sensibilités, connaissant la longueur du chemin optique du faiseau laser entre le microlevier et la photodiode. La force normale est quantifiée grâce au calcul expérimental de la raideur normale du microlevier . Cette mesure est faite grâce à la flexion du microlevier induite par une bille de tungstène collée à proximité de la pointe. Ils peuvent ensuite calculer le force latérale en utilisant le rapport F_L/F_N .

Schwarz et al. [SKW96] utilisent la même méthode pour la mesure des sensibilités angulaires, puis ils quantifient les forces en utilisant les formulent 2.7 et 2.13 les raideurs étant calculées en supposant l'épaisseur du microlevier constante.

Notons que la sensibilité latérale du photodétecteur peut être estimée en utilisant l'inclinaison d'une surface réfléchissante. *Meurk et al.* [MLB98] ont recueillis la ddp lue sur le détecteur en fonction de l'angle d'inclinaison d'une surface réfléchissante.

Concernant la détermination de la constante de raideur k , de nombreuses méthodes ont été proposées.

Parmi les méthodes basées sur la réponse en fréquence du microlevier au bruit thermique on peut citer, la méthode de *Hutter et Bechhoefer* [HB93]. Par une approche énergétique, ils montrent que la constante de raideur normale est égale à la constante de Boltzman fois la température divisé par la moyenne quadratique de l'amplitude des

oscillations du microlevier. *Burnham et al.* [BCH⁺03] développent une méthode dérivée qui permet, connaissant la fréquence de résonance, l'amplitude d'oscillation à cette fréquence, la température et le facteur de qualité, de déterminer k quelque soit la géométrie de la pointe.

Il existe des méthodes qui consistent à rajouter des petites masses sur le microlevier et à mesurer soit la flexion en fonction de la masse, soit sa fréquence de résonance. La première technique est proposée par *Senden et Ducker* en 1994 [SD98], il s'agit de coller à l'extrémité du microlevier des micro-billes de masses différentes et de mesurer par interférométrie les flexions au niveau de la pointe. La raideur est alors donnée par la pente de la droite obtenue. La deuxième technique est celle de *Cleveland et al* introduite en 1993 [CMBH93], elle consiste à poser une masse connue à l'extrémité du microlevier et à mesurer sa fréquence de résonance. Ces deux techniques sont assez précises bien que le résultat dépende de la position de la bille. Elles sont cependant difficiles à mettre en œuvre.

Torii et al. [TSHO96] ainsi que *Gibson et al.* [GWM96] en 1996 proposent d'utiliser un levier de référence dont on connaît la raideur. En déplaçant verticalement la référence ils mesurent la flexion du microlevier inconnu. La raideur va alors dépendre de celle de la référence et du rapport des flexions des deux microleviers. Pour que la mesure soit fiable il faut d'une part que les deux microleviers aient une rigidité en flexion du même ordre de grandeur, d'autre part que l'étalonnage vertical du tube piezoélectrique soit fait avant chaque mesure.

Il est également possible de calibrer le microscope à partir d'échantillons dont on connaît le coefficient de frottement et l'inclinaison par rapport à la direction de balayage.

Ogletree et al en 1996 [OCS96] ont utilisé cette technique pour calibrer la force de frottement. Ils utilisent un cristal de $SrTiO_3$ qui présente des facettes dont l'angle d'inclinaison est connu. En étudiant les variations de la tension latérale en fonction de la tension normale appliquée pour deux pentes différentes, ils déduisent le coefficient de frottement μ et peuvent alors calibrer la force de frottement. Pour appliquer cette procédure, les sensibilités angulaires du détecteur, les caractéristiques géométriques du microlevier et de la pointe n'ont pas besoin d'être connues.

Buenviaje et al. [BGRR98] ont également utilisé des échantillons standards dont la valeur du coefficient de frottement sert de référence pour caractériser les forces de frottement. L'échantillon de référence est du silicium ayant subi une procédure précise de nettoyage de la surface.

Ces techniques nécessitent d'effectuer le test sur un autre échantillon avant d'étudier le

matériau souhaité.

La méthode que nous avons mis au point permet un étalonnage rapide et systématique du microscope avant chaque expérience. En effet le rapport des sensibilité angulaires en détection latérale et normale dépend de l'alignement pointe laser détecteur et de la surface réfléchissante du microlevier utilisé. De plus comme nous le verrons au paragraphe suivant, la prise en compte de la courbure du piezo permet d'effectuer un enregistrement continu de l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale. Il est important de rappeler ici que la méthode de calibrage que nous avons développée est valable lorsque la pointe se déplace sur un échantillon fixe.

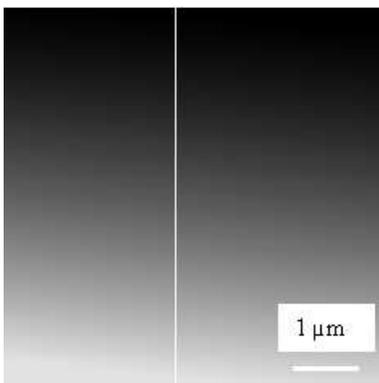
2.4 Enregistrement continu de l'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale

Les courbes $F_F(F_N)$ sont enregistrées en utilisant l'AFM/FFM en mode "force constante". Dans ce mode, l'allongement du tube piezo électrique est contrôlé par la consigne $V_N^* = 0$ V. Rappelons que notre dispositif est tel que l'échantillon est fixe et que la pointe balaie la surface.

Nous verrons dans ce qui suit que la variation de V_N pendant le balayage à vide conduit à une variation continue de F_N appliquée à la surface de l'échantillons au cours des enregistrements.

La figure 2.10 représente l'image en tension normale obtenue pour un balayage à vide de $5\mu m * 5\mu m$, ainsi que le profil associé dans la direction Y.

a) image en déflexion



b) Variation de V_N durant le balayage complet

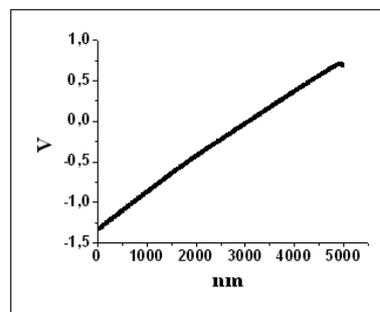


FIG. 2.10 – Le profil vertical associé à l'image en déflexion montre la variation de la tension normal pendant le balayage.

L'évolution de V_N à vide correspond à l'évolution de la tension d'offset. Pour maintenir la consigne $V_N^* = 0$ V lorsque la pointe balaie la surface de l'échantillon, la force normale doit varier comme l'indique l'équation 2.7. L'appellation mode "force constante" n'est plus justifiée.

Pour cet exemple (figure 2.10), on observe une variation $\Delta V_N = 1,5V$ entre le début et la fin du balayage.

Sur la figure 2.11 nous présentons une image en V_F obtenue lors du balayage de la surface d'un échantillon. L'évolution du contraste dans la direction Y est liée à la variation continue de V_N au cours de l'acquisition. En effet, comme le montrent les courbes $V_N(z)$ enregistrées en haut au milieu et en bas de l'aire de balayage, la tension de offset varie de 3V à 1V.

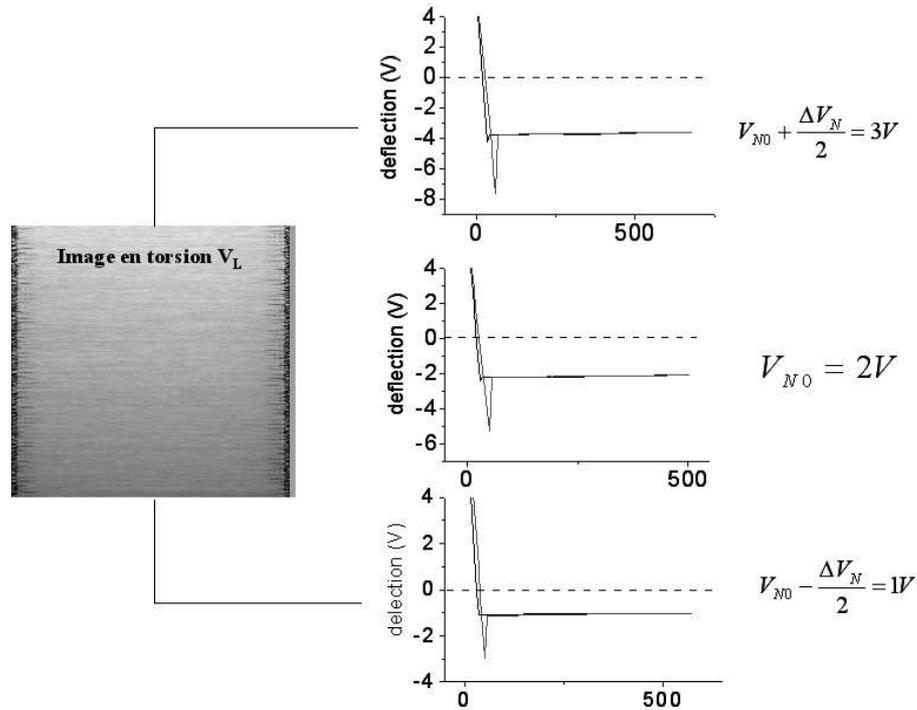


FIG. 2.11 – Image en tension frottement V_F et les courbes $V_N(z)$ enregistrées en haut au milieu et en bas de l'aire de balayage. Le réglage effectué avant l'expérience correspond à $V_{NO} = 2$ V au centre de la zone de balayage. La tension normale appliquée passe de 1 à 3V sur l'ensemble de l'image

La procédure d'enregistrement de $V_F(V_N)$ est rapide. Pour un offset fixé à V_{NO} au centre de l'image, la courbure du piezo au cours du balayage va induire une variation de V_N entre $(V_{NO} - \Delta V_N/2)$ au début et $(V_{NO} + \Delta V_N/2)$ à la fin de la zone de balayage. Chaque ligne de balayage correspond à une valeur différente de la force normale. Une ligne de balayage correspond à 256 points de mesure, la valeur de V_F est la moyenne sur 150 points. Nous ne tenons pas compte des 50 premiers et derniers points qui peuvent

être perturbés par des oscillations, vraisemblablement dues au changement de direction de balayage. On recommence la procédure en choisissant un offset correspondant à $(V_{NO} + \Delta V_N)$, jusqu'à ce que la courbe $V_F(V_N)$ soit complète.

La procédure présentée offre la possibilité de faire varier la tension normale de façon continue sur un balayage complet. Il suffit ensuite, d'utiliser les formules 2.7 et 2.13 pour convertir la courbe $V_F(V_N)$ en courbe $F_F(F_N)$.

Chapitre 3

Etude des propriétés tribologiques à méso-échelle

Dans ce chapitre nous étudierons le frottement à méso-échelle. La vitesse utilisée pour les expériences est de $30 \mu\text{ms}^{-1}$, les aire balayées de $25 \mu\text{m}^2$. Dans le premier paragraphe nous décrivons la méthodologie utilisée pour le calcul des coefficients de frottement et de la contrainte de cisaillement. Ensuite nous exploiterons les courbes de frottement des différents matériaux étudiés *Mica*, *NbSe₂* et *HOPG*. Nous quantifierons systématiquement la géométrie des pointes utilisées et les forces mesurées (F_{AD} , F_N , F_F). Lorsque la force de frottement est proportionnelle à la force normale totale appliquée F_{NT} l'interface de glissement est complètement caractérisée par le coefficient de frottement μ défini par $F_F = \mu F_{NT}$. Dans le cas d'une évolution non linéaire de la force de frottement en fonction de la force normale (courbe $F_F(F_N)$), l'interface de glissement est défini par τ avec $F_F = \tau A$. La tendance asymptotique linéaire à forte force normale est caractérisée par le coefficient de frottement dynamique μ_d . Pour chacun des matériaux l'influence de l'atmosphère sera étudiée.

3.1 Exploitation des courbes de frottement

Les forces normale et de frottement sont calculées à partir des formules 2.25 et 2.19 dont nous rappelons les expressions:

$$F_N = k_N \frac{V_N}{\alpha}, \quad \frac{F_L}{F_N} = f_m f_g f_d \frac{V_L}{V_N}$$

Les forces sont mesurées quantitativement grâce à plusieurs paramètres: f_g le facteur géométrique du microlevier égal au rapport L/H , k_N la raideur normale du microlevier et f_d le facteur de détection mesuré expérimentalement, qui tient compte de l'alignement du laser et de la pointe et f_m le facteur mécanique des pointes en silicium.

L'ajustement des courbes expérimentales est basé sur la méthode des moindres carrés. Si $F_F = \mu F_{NT}$ l'ajustement est fait par une fonction linéaire. Si $F_F = \tau A$, la modélisation de la courbe expérimentale est réalisée à partir de fonction faisant appel aux théories du contact permettant d'exprimer A .

3.1.1 Calcul du coefficient de frottement

Le comportement linéaire de la courbe de frottement est caractérisé, comme à l'échelle macroscopique, par une droite d'équation:

$$F_F = \mu F_{NT} + \varepsilon \quad \text{avec} \quad |\varepsilon| < \Delta F_{ad} \quad (3.1)$$

F_{NT} est la force totale appliquée ($F_{NT} = F_N + F_{ad}$), μ est le coefficient de frottement et ε une constante liée à l'erreur faite sur la mesure expérimentale de la force d'adhésion ΔF_{ad} .

Rappelons que pour un comportement linéaire, il n'est pas nécessaire de quantifier les forces normale et de frottement. En effet la méthode de calibration mise au point permet de calculer le coefficient de frottement directement à partir des tensions lues sur le détecteur. L'expression de μ est:

$$\mu = f_m f_g f_d \frac{\Delta V_F}{\Delta V_{NT}} \quad (3.2)$$

$V_{NT} = V_N + V_{AD}$, V_{ad} , lié à l'adhésion, est mesuré grâce aux courbes $V_N(z)$. Dans la suite du rapport nous ne présenterons (sauf précision) que des courbes calibrées ce qui nous permet de bien définir le domaine de force de l'étude.

3.1.2 Calcul de la contrainte de cisaillement

Lorsque la force de frottement est proportionnelle à l'aire de contact A on écrit : $F_F = \tau A$. L'aire de contact est calculée à partir des différentes théories existantes. L'expression de la force de frottement diffère donc en fonction de la théorie, les paramètres récurrents étant τ , le rayon de courbure de la pointe R , E^* le module réduit du couple de matériaux étudié, F_N la force normale appliquée et F_{ad} la force d'adhésion.

Dans le cas d'un contact sans adhésion, le rayon de contact a_{HERTZ} est donné par la théorie de Hertz [Her81], et l'expression de la force de frottement est:

$$F_F = \tau \pi a_{HERTZ}^2 = \tau \pi \left(\frac{3 R}{4 E^*} \right)^{2/3} (F_N)^{2/3} \quad (3.3)$$

Lorsque le contact est adhésif, la force d'adhésion doit être prise en compte dans le calcul de l'aire de contact. Les théories de *Johnson et al.* [JKR71] (appelée dans la suite JKR), de *Derjaguin et al.* [DMT75] (appelée DMT) tiennent compte de ces forces qui agissent dans le contact pour JKR et à l'extérieur pour DMT. Les rayons a_{DMT} et a_{JKR} donnés par les théories permettent de calculer l'aire de contact.

Pour le contact de type JKR, l'expression de la force de frottement est:

$$F_F = \tau\pi a_{JKR}^2 = \tau\pi \left(\frac{3}{4} \frac{R}{E^*}\right)^{2/3} (\sqrt{F_N + F_{ad}} + \sqrt{F_{ad}})^{4/3} \quad (3.4)$$

Pour le contact de type DMT, l'expression de la force de frottement est:

$$F_F = \tau\pi a_{DMT}^2 = \tau\pi \left(\frac{3}{4} \frac{R}{E^*}\right)^{2/3} (F_N + F_{ad})^{2/3} \quad (3.5)$$

C'est deux théories sont les cas extrêmes d'une équation généralisée empirique proposée par *Carpick et al.* [COS99] puis démontrée par Schwarz [?]. Ainsi la force de frottement s'écrit:

$$F_F = \tau\pi a_{SCHWARZ}^2 = \tau\pi \left(\frac{3}{4} \frac{R}{E^*}\right)^{2/3} (\sqrt{F_N + F_{ad}} + \beta\sqrt{F_{ad}})^{4/3} \quad (3.6)$$

β est un paramètre d'ajustement sans dimension tel que $\beta = 0$ correspond à la théorie de DMT et $\beta = 1$ à JKR.

Il est important de noter que quelle que soit la théorie utilisée, la contrainte de cisaillement peut dépendre ou non de la pression moyenne p dans le contact. Ainsi selon le cas on écrira que $\tau = \tau_0$ ou $\tau = \tau_0 + \alpha p$ [BE82] [BS]. Si la contrainte dépend de la pression on définit la pression moyenne $p = F_{NT}/A$ et l'expression de la force de frottement devient:

$$F_F = \tau_0 A + \alpha F_{NT} \quad (3.7)$$

Pour modéliser les courbes $F_F(F_N)$, les expressions 3.4, 3.5 et 3.6 sont utilisées. Certains paramètres sont connus, les autres permettent d'ajuster la courbe.

- Les paramètres connus sont E^* et R . Le module réduit est calculé à partir des modules d'Young et de Poisson des matériaux en contact. Bien que l'on soit sensible à l'extrême surface, nous utilisons les modules des matériaux massiques. Le rayon de courbure de la pointe est estimé à partir des images de la pointe réalisées au microscope électronique à balayage avant et après l'expérience. La force d'adhésion est déterminée expérimentalement en calculant la moyenne de toutes les mesures faites à partir des courbes force-distance tout au long de l'expérience.
- Les paramètres qui permettent l'ajustement de la courbe expérimentale sont τ_0 , β et α , ils dépendent de la théorie utilisée. Bien que F_{ad} soit déterminée expérimentalement, la force d'adhésion est aussi utilisée comme paramètre de modélisation, on la notera F_{ad}^m . Les courbes modélisées donnant un F_{ad}^m proche de F_{ad} sont alors retenues.

Il est important de noter que l'erreur faite sur la mesure du rayon de courbure de la pointe est due d'une part à son évolution pendant l'expérience et d'autre part à l'erreur de mesure sur l'image prise au MEB.

3.1.3 Calcul du coefficient de frottement dynamique

Aux fortes forces appliquées, lorsque l'influence de la force d'adhésion est négligeable, la tendance asymptotique des courbes de frottement peut être modélisée par une droite. Dans ce cas on définit le coefficient de frottement dynamique comme la variation de la force de frottement par rapport à celle de la force normale. On note que:

$$\mu_d = \frac{\Delta F_F}{\Delta F_N}, \quad F_N \gg F_{ad} \quad (3.8)$$

La méthode de calibration de l'AFM/FFM présentée permet de calculer cette variation sans quantifier les forces normale et de frottement. A partir de l'expression 2.19 on peut simplement écrire que:

$$\mu_d = f_m f_g f_d \frac{\Delta V_F}{\Delta V_N} \quad (3.9)$$

$\frac{\Delta V_F}{\Delta V_N}$ représente la pente de la courbe $V_F(V_N)$ dans le domaine considéré.

3.2 Les courbes de frottement : *Mica*, *NbSe₂*, *HOPG*

Nous avons choisi de présenter les trois matériaux *mica*, *NbSe₂* et *HOPG* de façon séparée sans chercher à les regrouper selon leur comportement tribologique.

3.2.1 Propriétés tribologiques mica

L'ensemble des expériences menées sur le mica a mis en évidence des comportements tribologiques différents. Dans ce paragraphe nous présenterons et discuterons les différents comportements rencontrés, linéaire et non linéaire, avant de proposer une interprétation. Notons que pour ce matériau, il nous est difficile d'appliquer une charge totale supérieure à 40 nN sans endommager de façon notable la surface de mica.

3.2.1.1 Comportement linéaire: mesure de μ

Les courbes de frottement caractéristiques présentées sur la figure 3.1 montrent l'évolution de F_F en fonction de F_N . La force d'adhésion mesurée expérimentalement est de l'ordre de 1.6 nN pour la courbe 1 et $F_{ad} \approx 4$ nN pour la courbe 2. Les pointes utilisées pour ces expériences sont sphériques et les rayons mesurés sont $R_1 = 40 \pm 10$ nm et $R_2 = 75 \pm 10$ nm (figure 3.2a et 3.2b). La courbe rouge est la modélisation linéaire de la courbe expérimentale. Les coefficients de frottement déduits sont $\mu_1 = 0.20$ et $\mu_2 = 0.21$. Les grandeurs expérimentales et le résultat de la modélisation linéaire sont résumés dans le tableau 3.1.

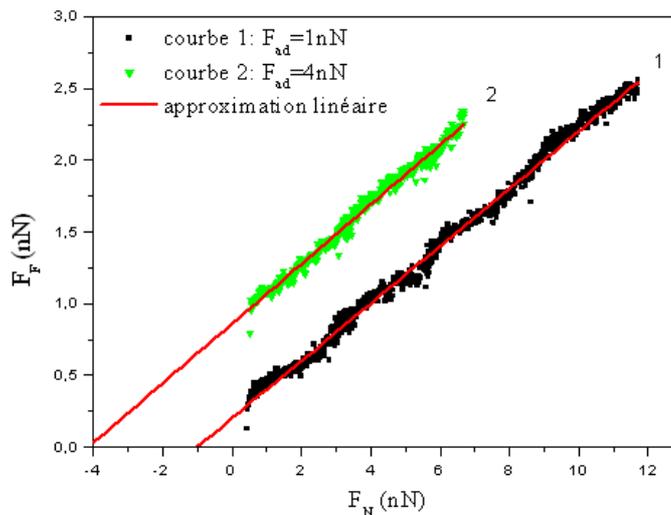


FIG. 3.1 – Evolution de F_F en fonction de F_N . L'adhésion ne modifie pas le coefficient de frottement du mica. Les courbes sont décalées de μF_{ad}

Le coefficient de frottement du mica calculé pour une centaine d'expériences est $\mu = 0,22 \pm 0,03$. De tous les tests réalisés sur le mica, ceux conduisant à un comportement linéaire ne semblent pas dépendre de la géométrie de la pointe. En effet les mêmes résultats sont obtenus pour des pointes sphériques de rayon différents ou pour des pointes non sphériques comme celle reportée sur la figure 3.2c).

courbe	paramètres expérimentaux		modélisation	
	$F_{AD}(nN)$	R(nm)	μ	$F_{AD}^m(nN)$
courbe 1	1.5 ± 0.5	40 ± 10	0.20	1
courbe 2	4 ± 0.2	75 ± 10	0.21	4.3

TAB. 3.1 – Paramètres expérimentaux et résultat de l’approximation de la courbe 3.1. Le rapport des rayons est différent de celui de F_{AD} . Les énergies d’adhésion sont donc différentes entre les deux expériences, mais μ est identique.

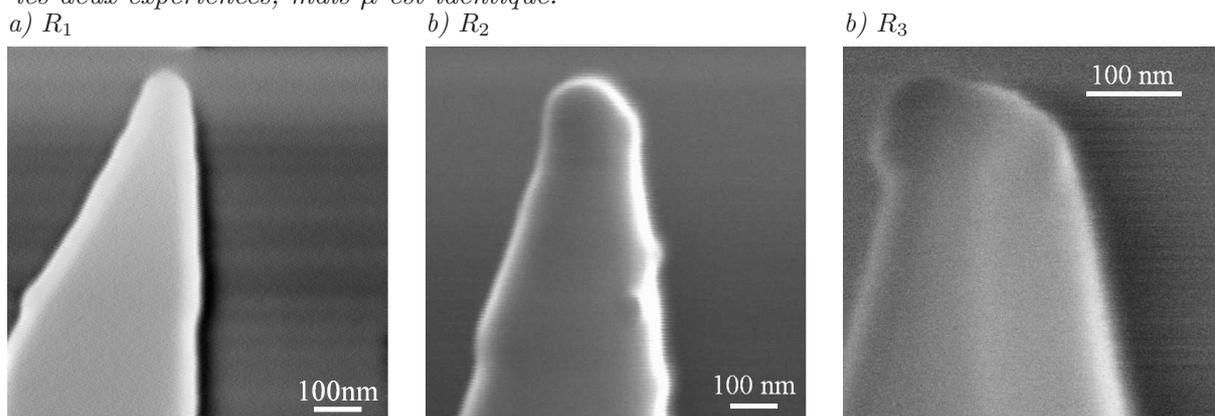


FIG. 3.2 – Images de pointes ayant conduit à un comportement linéaire de $F_F(F_N)$. Les pointes utilisées pour ces expériences présentées sont sphériques et les rayons mesurés sont a) $R_1 = 40 \pm 10$ nm et b) $R_2 = 75 \pm 10$ nm. c) Pointe à géométrie non sphérique.

Ce type de comportement linéaire est reporté dans la littérature, pour des tests réalisés en AFM/FFM, par *Hu et al.* [HXOS95] pour un couple $Si_3N_4/Mica$. *Israelachvili et al.* [Bhu99] ont réalisé une expérience de frottement mica/mica en utilisant l’Appareil de Force de Surface (SFA) sous air sec. Ils ont mesuré un coefficient de frottement $\mu = 0.33$.

- Le comportement linéaire de la force de frottement est généralement associé à
- à une déformation plastique des surfaces
 - à un contact multiaspérités.

Dans le cadre de nos mesures nous n’avons pas observé de dégradation de la zone de balayage de $25 \mu m^2$ pour $F_N < 10$ nN et nous ne pouvons conclure sur la nature monoaspérité du contact à partir des images MEB. Notons cependant qu’une dégradation de la surface a été observée à l’échelle atomique (cf.chapitre 3)

• Influence de la force d’adhésion.

La courbe représentant l’évolution de la force de frottement en fonction de la charge totale est montrée sur la figure 3.3.

Comme reporté dans l’équation 3.1 l’influence de la force d’adhésion se traduit par

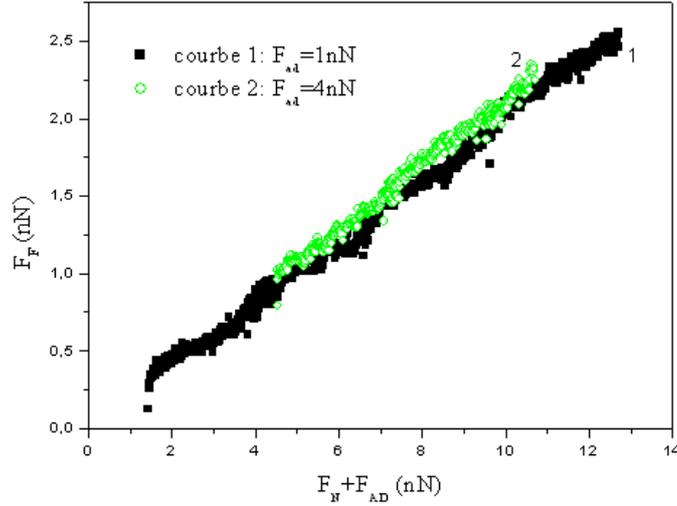


FIG. 3.3 – Evolution de F_F en fonction de F_{NT} . L'adhésion ne modifie pas le coefficient de frottement du mica et $F_F = \mu(F_N + F_{ad})$

une augmentation de la force appliquée de F_{ad} sans changement de pente μ .

Ce résultat obtenu à méso-échelle confirme celui obtenu à l'échelle macroscopique par *Derjaguin* [Der34a] et *Dowson* [Doo79]

On peut s'arrêter sur l'évolution de F_{ad} en fonction du rayon R de la pointe. On sait que la force d'adhésion entre une sphère et un plan est proportionnelle à γR . A partir des données reportées dans le tableau 3.1, on constate que le rapport des forces d'adhésion est différent de celui des rayons, en effet $F_{ad}^2/F_{ad}^1 \approx 4$ et $R_2/R_1 \approx 2$. Ce résultat montre que l'énergie d'adhésion n'est pas la même pour les deux tests, en effet $\gamma_1/\gamma_2 \approx 2$. Des modifications chimiques de l'interface pointe/substrat peuvent être à l'origine de cette différence. Dans le cas d'un contact Pt/mica, les variations de forces d'adhésion mesurées par *Carpick et al.*[CAOS96] ont été attribuées à un changement chimique de la pointe.

La variation d'énergie d'adhésion n'a donc pas ou peu d'influence sur les surfaces mises en jeu durant le frottement puisque le coefficient de frottement que nous mesurons ne varie pas.

3.2.1.2 Comportement non linéaire : mesure de μ_d et τ

La courbe présentée sur la figure 3.4a montre l'évolution non linéaire de $F_F(F_N)$. En effet la force d'adhésion déduite de l'extrapolation linéaire de la courbe $F_{AD}^m = 50 \text{ nN}$ est très supérieure à celle mesurée expérimentalement à partir des courbes force-distance $F_{AD} = 35 \pm 2 \text{ nN}$. Cet écart observé entre les forces d'adhésion extrapolées linéairement et mesurée expérimentalement semble montrer un comportement non linéaire aux faibles forces. Le coefficient de frottement dynamique déduit de la tendance asymptotique linéaire de la courbe à forte charge (cf. équation 3.8 et 3.9) est $\mu_d = 0.22 \pm 0.03$.

Notons que, bien que la géométrie de la pointe utilisée pour cette expérience ne soit pas bien définie (figure 3.4b), le même type de comportement est obtenu avec des géométries de pointe sphériques (figure 3.4c). D'autre part tous les microleviers utilisés dont la raideur normale est supérieure à 0.7 Nm^{-1} ne permettent pas le maintien du contact pointe/mica à des forces proches de F_{ad} .

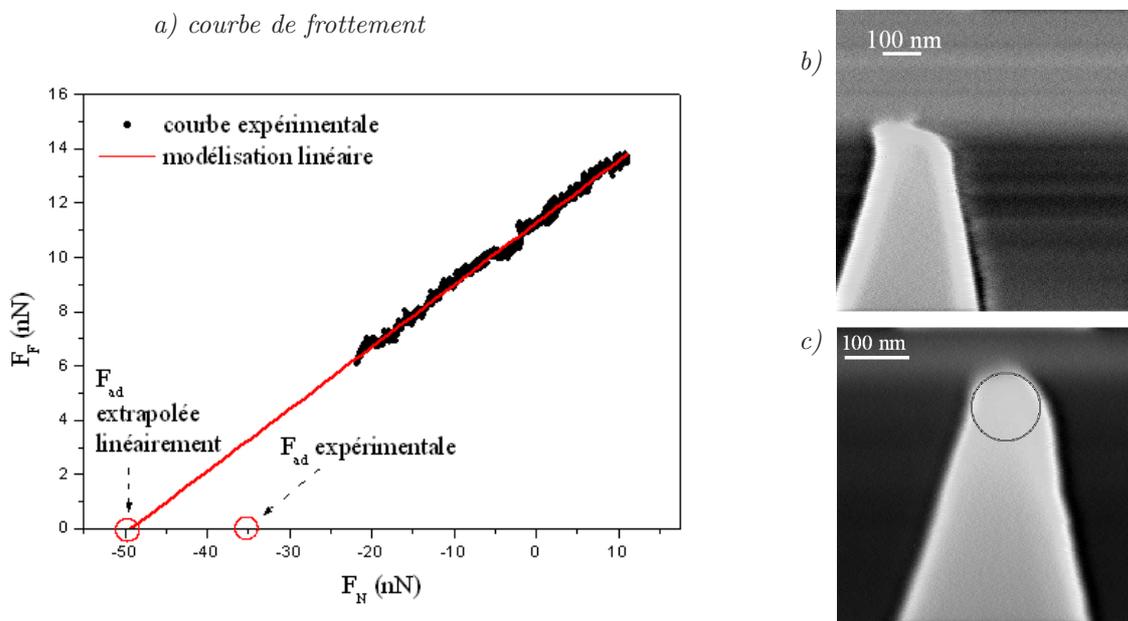


FIG. 3.4 – a) Evolution de F_f en fonction de F_N . F_f n'est pas linéaire aux faibles forces. b) Image de la pointe utilisée pour l'expérience. c) Pointe sphérique donnant une évolution similaire de la force de frottement.

•Expériences à faibles forces

Pour réaliser des expériences à faibles forces, des microleviers beaucoup plus souples ($k_N \approx 0.09$) sont utilisés. Les mesures de F_L en fonction de F_N dans de telles conditions sont reportées dans la figure 3.5a. Pour ce test, la force d'adhésion mesurée est de l'ordre de 9 nN , la pointe utilisée (figure 3.5b) est sphérique et le rayon de courbure est proche de 40 nm . La dispersion des points expérimentaux est plus importante que précédemment vraisemblablement à cause de la souplesse du microlevier.

La meilleure modélisation est obtenue pour un contact de type DMT en supposant $\tau = \tau_0$ (courbe rouge). Les modélisations de la courbe réalisées en supposant $\tau = \tau_0 + \alpha p$ ont conduit à une valeur de α négligeable et semblent montrer que la contrainte de cisaillement est indépendante de la pression moyenne. Cette conclusion est en bon accord avec la mesure de la contrainte en fonction de la pression reportée par *Pietrement* [Pie00], *cain et al.* [CBP00].

La contrainte calculée est de l'ordre de 240 MPa , le module réduit utilisé pour le calcul est $E^* = 92 \text{ GPa}$. Les paramètres expérimentaux et les résultats de la modélisa-

a) courbe de frottement

b) Pointe utilisée

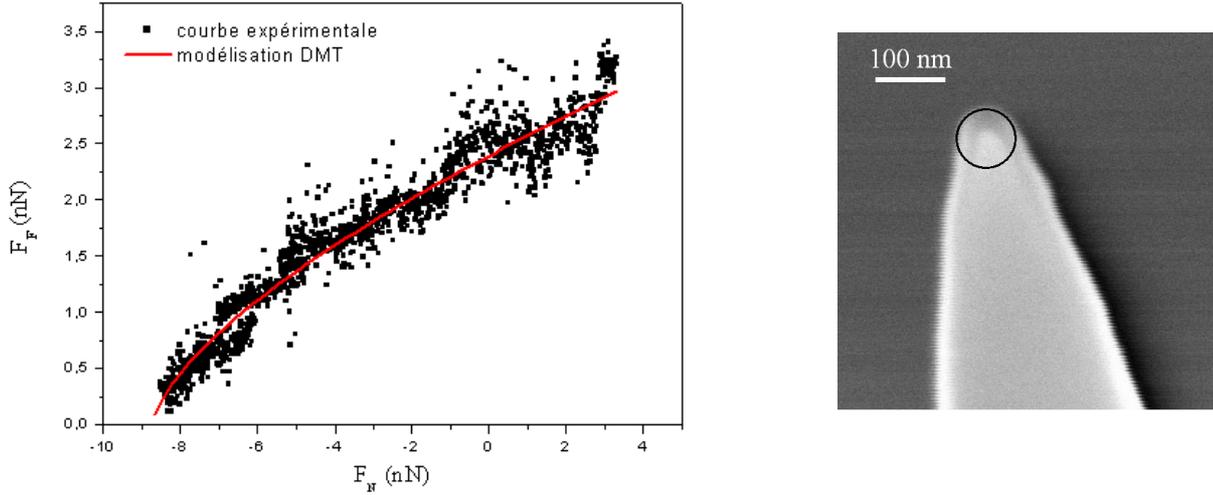


FIG. 3.5 – a) Evolution de F_F en fonction de F_N , la raideur du microlevier est suffisamment faible pour permettre un contact contrôlé par l'adhésion. b) La pointe sphérique a un rayon $R \approx 50$ nm

tion sont résumés dans le tableau 3.2

paramètres expérimentaux				modélisation DMT	
$k_N(Nm^{-1})$	f_g	R(nm)	$F_{ad}(nN)$	$\tau(MPa)$	$F_{ad}^m(nN)$
0.09 ± 0.01	20 ± 2	55 ± 5	9 ± 1	240 ± 10	8.70 ± 0.02

TAB. 3.2 – Paramètres expérimentaux et résultat de la modélisation de la courbe 3.5. La contrainte de cisaillement est de l'ordre de 240 MPa

Sous air plusieurs équipes ont également reporté un contact de type DMT pour des couples pointe/mica différents. Sans calculer la contrainte de cisaillement *Schwarz et al.* [SZKW97] montrent que pour le couple carbone amorphe/Mica F_L suit une loi de type DMT. Dans le cas de Pt/Mica *Carpick et al.* [CAOS96] mesurent des contraintes pouvant varier de 210 à 910 MPa. Pour le contact Si_3N_4 /Mica Pietrement [Pie00] mesure une contrainte de l'ordre de 450 MPa et *Carpick et al.* [COS97] obtiennent $\tau = 610$ MPa.

La nature du contact (DMT) ne dépend donc pas de la nature de la pointe utilisée mais du substrat. La théorie DMT est valide pour des forces d'adhésion agissant à l'extérieur du contact. La forte hydrophilie du mica permet vraisemblablement la formation d'un ménisque d'eau par capillarité dans le convergent formé par la pointe au contact de la surface créant ainsi des forces d'adhésion à longue distance.

Le comportement non linéaire de la force de frottement est en général associé à un contact élastique mono aspérité. En effet dans la littérature plusieurs équipes ont reporté cette constatation, c'est le cas par exemple de *Schwarz et al.* [SAGW95] et *Meyer et al.* [MLH⁺96a]. Notons que pour des pointes dont la rugosité est faible cette évolution non

linéaire à également été reporté par *Putman et al.* [PIR95]. Pour l'expliquer ils émettent l'hypothèse que cette nano rugosité est atténuée par un film d'eau. Ainsi à forte humidité ou pour une très petite rugosité de la pointe, le contact serait mono aspérité permettant ainsi l'évolution non linéaire de la force de frottement.

Des expériences menées par *Israelachvili* [Bhu99] en SFA entre deux surfaces de mica sous air sec conduisent à des contraintes de cisaillement de l'ordre de 25 MPa. En AFM/FFM la contrainte mesurée est nettement plus élevée que celle mesurée en SFA. Une hypothèse sera émise au paragraphe suivant afin d'expliquer ce résultat.

Dans le domaine de forces que nous avons exploré ($F_N < 10 \text{ nN}$) sous air, le comportement non linéaire du mica permet de mesurer à la fois un coefficient de frottement dynamique $\mu_d \approx 0.22$ et une contrainte de cisaillement indépendante de la pression $\tau \approx 240 \text{ MPa}$. Nous verrons dans le paragraphe suivant l'influence de l'atmosphère sur le coefficient de frottement dynamique.

• Influence de l'atmosphère.

La courbe 1 de la figure 3.6a illustre le comportement du mica sous argon. L'expérience présentée est réalisée pour une force d'adhésion $F_{ad} = 3.3 \pm 0.1 \text{ nN}$. L'image de la pointe obtenue au MEB (figure 3.6b) permet de mesurer un rayon de courbure d'environ 65 nm. A titre comparatif nous avons reporté une courbe de frottement du mica à l'air obtenue pour une force d'adhésion équivalente. Toutes les données expérimentales et les résultats de l'approximation linéaire sont reportés dans le tableau 3.3.

	paramètres expérimentaux				modélisation linéaire	
	$k_N(N.m^{-1})$	f_g	$R(nm)$	$F_{ad}(nN)$	μ_d	$F_{ad}^m(nN)$
argon(1)	0.09 ± 0.01	10.2 ± 1.1	65 ± 15	3.3 ± 0.1	0.53 ± 0.01	7.4 ± 0.1
air (2)	0.25 ± 0.03	7.1 ± 0.7	50 ± 15	0.8 ± 0.3	0.23 ± 0.01	2.1 ± 0.1

TAB. 3.3 – Paramètres expérimentaux et résultats de l'approximation linéaire des courbes sous air et sous argon.

La force d'adhésion déduite de l'extrapolation linéaire (courbe rouge) de la courbe $F_{AD}^m = 7.7 \text{ nN}$ est supérieure à celle mesurée expérimentalement indiquant que comme sous air, l'évolution de F_F en fonction de F_N n'est pas linéaire aux faibles forces. Les forces de frottement mises en jeu sous argon sont plus importante qu'à l'air. Le même constat peut être fait pour le coefficient de frottement dynamique puisqu'il est proche

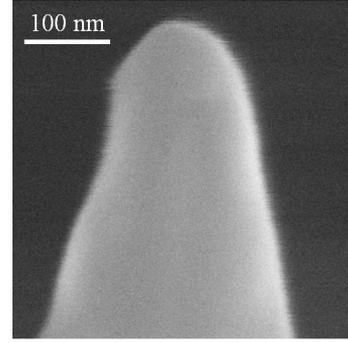
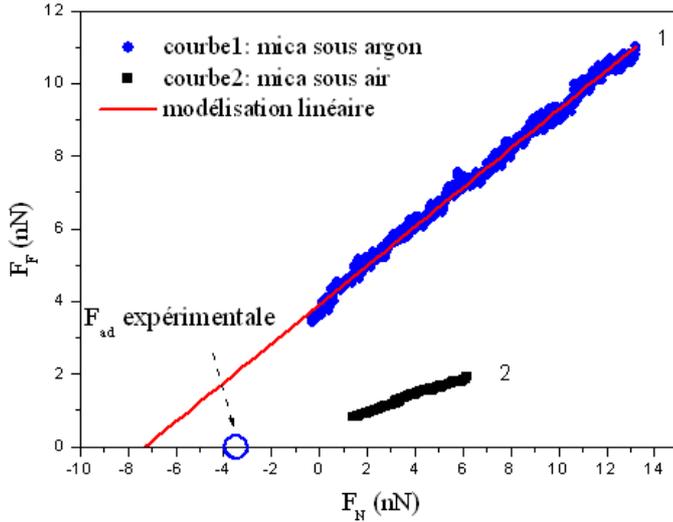


FIG. 3.6 – a) Evolution de F_F en fonction de F_N . F_F n'est pas linéaire aux faibles forces. b) Image de la pointe utilisée pour l'expérience.

de 0.53 sous argon alors qu'il n'est que de 0.22 sous air. Nous n'avons pas observé de comportement linéaire de la force de frottement, qui permettrait de calculer le coefficient de frottement du mica sous argon. L'augmentation de la force de frottement en fonction du taux d'humidité a déjà été reporté *Hu et al.* [HXOS95].

L'augmentation de la force de frottement sous argon relativement à celle mesurée à l'air pourrait être liée à la propriété hydrophile des surfaces de mica. Nous présentons ici un calcul simple permettant d'estimer l'énergie fournie à la molécule d'eau dans le contact et de la comparer à l'énergie nécessaire à sa désorption de la surface.

L'énergie fournie à une molécule d'eau est donnée par:

$$E_f = \frac{1}{n} \mu F_N 2a_{DMT} \quad (3.10)$$

avec n le nombre de molécules piégées dans le contact et a_{DMT} le rayon de contact. Pour une force normale de 1nN on trouve $n = 33$ $a_{DMT} = 20 \text{ \AA}$ ce qui conduit à $E_{f_{air}} = 6 * 10^{-21} \text{ J}$ et $E_{f_{argon}} = 1.6 * 10^{-20} \text{ J}$.

Afin de calculer l'énergie d'adsorption, nous avons considéré que les interactions entre les molécules d'eau à la surface étaient de type liaison hydrogène conduisant à des énergies d'adsorption de $E_{ad} = 6,7 * 10^{-20} \text{ J}$ par molécule à 20k [Pan69]. Nos expériences étant réalisées à température ambiante, il nous faut corriger cette valeur de l'énergie thermique de ces molécules soit $E_{th} = 6,21 * 10^{-21} \text{ J}$. Par conséquent l'énergie d'adsorption à 300K est $E_{ad} = 6,21 * 10^{-20} \text{ J}$. Quelle que soit l'atmosphère, cette énergie est supérieure à l'énergie fournie. Les molécules d'eau restent donc adsorbées à la surface du mica après passage de la pointe.

Le frottement s'effectue donc en présence de monocouches d'eau adsorbée sur les surfaces. Il est raisonnable d'admettre que le nombre de molécules d'eau à l'air est plus élevé que celui sous argon compte tenu des pressions partielles de vapeur d'eau dans les deux atmosphères. La figure 3.7 présente le contact sous air et sous argon.

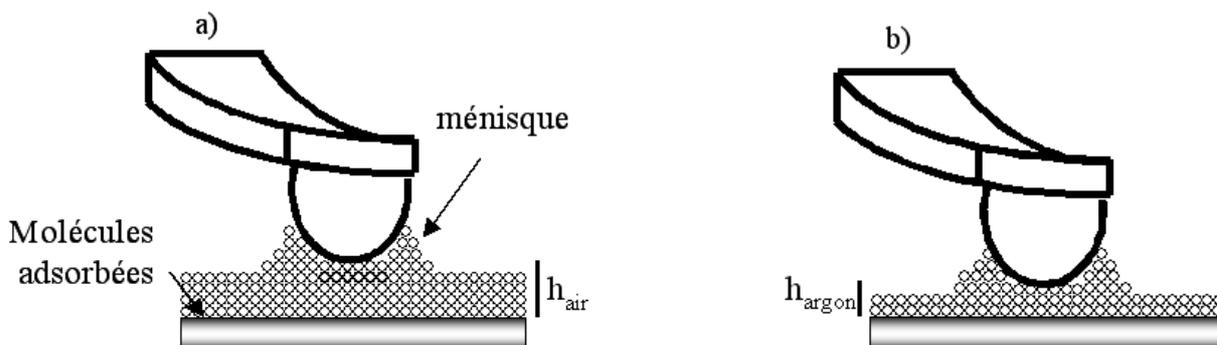


FIG. 3.7 – Représentation du contact a) sous air et b) sous argon.

Le rôle du film d'eau serait d'éloigner les surfaces frottantes et d'écranter le potentiel des surfaces conduisant à la réduction des forces électrodynamiques à l'origine du frottement. En effet un certain nombre de modèles théoriques du frottement font intervenir l'épaisseur de l'interface dans l'expression du coefficient de frottement ([Lif60], [Der34b], [Pos78] et [Man82]) en particulier sous la forme:

$$\mu = \frac{K}{h^n}, \quad 1 \ll n \leq 6 \quad (3.11)$$

h étant la distance entre la pointe et le potentiel de la surface.

Les différences enregistrées en AFM/FFM pourraient venir du nombre de monocouches d'eau. La réduction du nombre de couches d'eau sous argon pourrait être à l'origine de l'augmentation du coefficient de frottement dynamique.

Cette hypothèse est en accord avec les résultats des expériences menées en AFM/FFM par *Hue et al.* [HXOS95] montrant que la force de frottement augmente quand on diminue le taux d'humidité.

Cette hypothèse permet également de proposer une explication à la différence de comportement entre les expériences réalisées en SFA et en AFM/FFM.

Les expériences en SFA et AFM/FFM correspondant à des pressions moyennes de contact équivalentes, seule la géométrie du contact pourrait être à l'origine des écarts de valeurs obtenues pour ces deux techniques. En effet l'aire de contact en SFA est très supérieure à l'aire de contact en AFM/FFM. Au cours des expériences en SFA les molécules d'eau présentes à la surface restent piégées dans le contact et réduisent les interactions

électrodynamiques alors qu'en AFM/FFM, une partie des molécules d'eau peuvent être extrudées du contact. Dans ces conditions l'écrantage du potentiel d'interaction rendront les interactions entre les surfaces frottantes plus élevées.

3.2.2 Propriétés tribologiques du $NbSe_2$

3.2.2.1 Mesure de la contrainte de cisaillement à l'air.

Une courbe typique de frottement du $NbSe_2$ est présentée sur la figure 3.8a. La pointe utilisée pour l'expérience est sphérique et son rayon de courbure est $60 \pm 12 \text{ nm}$ (figure 3.8b).

a) Courbe de frottement de $NbSe_2$

b) Image de la pointe

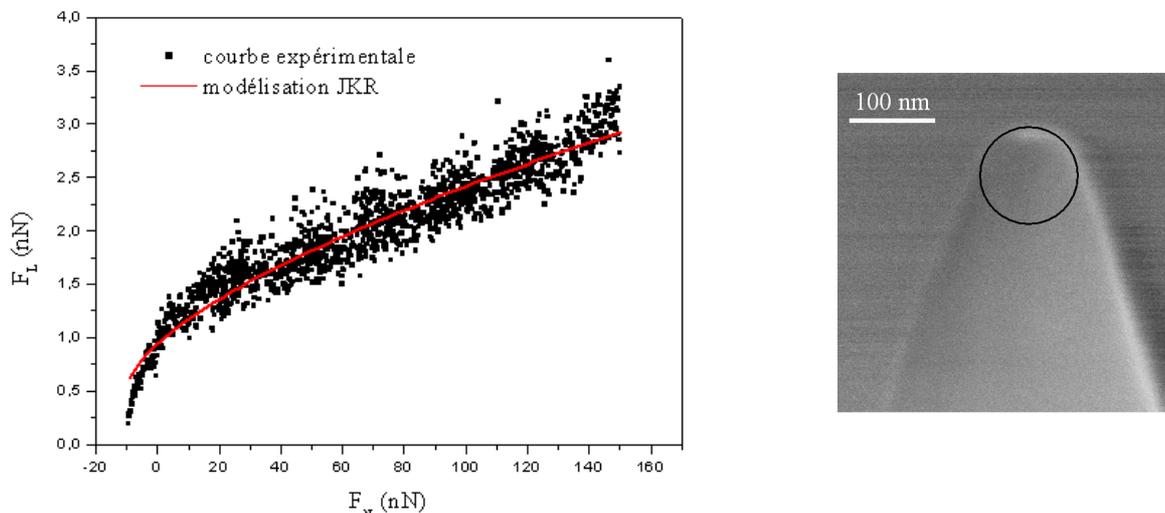


FIG. 3.8 – a) Evolution de F_F en fonction de F_N . La variation est de type JKR, $F_{ad}^m \approx F_{AD}$. b) Le rayon de courbure de la pointe est $60 \pm 12 \text{ nm}$.

Sur le graphe 3.8a représentatif de l'ensemble des expériences, la force de frottement augmente très rapidement aux faibles forces puis son évolution est quasi linéaire entre 20 nN et 160 nN . Le coefficient de frottement dynamique mesuré sur cette partie de la courbe est de l'ordre de 0.012. Pour la centaine d'expériences réalisées $\mu_d = 0.012 \pm 0.02$.

La modélisation de la courbe expérimentale (courbe rouge) n'est possible qu'à partir de l'équation 3.4, les autres modèles ne donnant pas de résultats satisfaisants. Le contact est donc de type JKR, vraisemblablement à cause du caractère hydrophobe du $NbSe_2$. Pour calculer la contrainte nous avons d'abord supposé que $\tau = \tau_0 + \alpha p$, cette hypothèse conduit à une valeur de α négligeable amenant à la même conclusion que pour le mica, la contrainte de cisaillement est indépendante de la pression. La contrainte de cisaillement calculée en utilisant le module réduit $E^* = 40 \text{ GPa}$ [LOWJ7a] du couple $Si/NbSe_2$ est très faible $\tau = 15 \pm 4 \text{ MPa}$, loin de la valeur de 700 MPa mesurée sous vide par Lantz

et al. [LOWJ7a]. A notre connaissance la mesure de la contrainte de cisaillement pour le couple $Si/NbSe_2$ à l'air n'est pas reportée dans la littérature.

Dans les deux paragraphes suivants l'attention sera portée sur deux points:

- La modélisation de la courbe expérimentale qui surestime légèrement les forces de frottement aux faibles charges.
- La valeur de la contrainte de cisaillement.

- Aux faibles forces la modélisation s'écarte légèrement de la courbe expérimentale. L'approximation de la première partie de la courbe ($F_N < 10 \text{ nN}$) à R et E^* constant permet de mesurer une contrainte plus élevée de l'ordre de 25 MPa . *Carpick et al.* [COS97] *Cain et al.* [CBP00] et *Pietrement* [Pie00] ont déjà observé cette variation de contrainte de cisaillement aux faibles pressions. Ils attribuent cet écart aux propriétés mécaniques différentes à l'extrême surface où à une couche de contaminant.

- La valeur de la contrainte de cisaillement est proche de celle que l'on peut calculer de façon théorique à partir du modèle moléculaire proposé par Tabor [Tab] et développé ensuite par *Israelachvili* [Bhu99]. Dans ce modèle (autrement appelé "interlocking asperity model, coulomb friction ou encore the cobblestone model") la contrainte de cisaillement entre deux surfaces cristallines est calculée en terme d'énergie nécessaire pour les séparer légèrement (réduction de l'attraction intermoléculaire), avant de les faire glisser. Pour des surfaces soumises à des interactions de type Van der Waals, ils montrent que la contrainte est de l'ordre de 25 MPa .

La valeur expérimentale de la contrainte de cisaillement $\tau = 15 \pm 4 \text{ MPa}$ mesurée dans cette étude laisse supposer que les interactions entre les surfaces frottantes sont faibles et de type Van der Waals, peut-être feuillet/feuillet.

3.2.2.2 Influence de l'atmosphère.

Une courbe caractéristique obtenue sous argon (courbe bleue) ainsi que l'image de la pointe sont présentées sur la figure 3.9. A titre comparatif l'évolution de la force de frottement à l'air est également reportée sur le graphe. Toutes les données de l'expérience et de la modélisation sont reportées dans le tableau 3.4.

Sous argon le contact $Si/NbSe_2$ est toujours de type JKR. Comme à l'air la modélisation surestime légèrement la courbe expérimentale aux faibles forces. On observe le même phénomène lorsque l'expérience est réalisée en commençant par les pressions élevées. Les forces de frottement mises en jeu ainsi que la contrainte de cisaillement $\tau = 47 \pm 3 \text{ MPa}$ sont plus importantes qu'à l'air. De plus le coefficient de frottement

dynamique, mesuré à partir de $F_N > 20 \text{ nN}$, est multiplié par 5, il passe de 0.011 sous air à 0.05 sous argon.

 a) Evolution de F_F en fonction de F_N

b) Pointe utilisée pour la courbe bleue

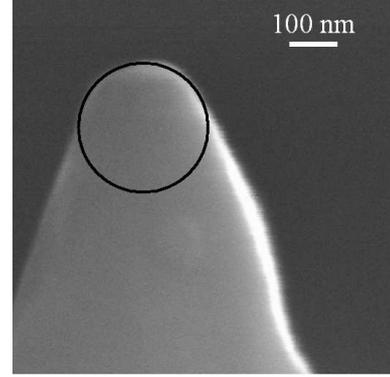
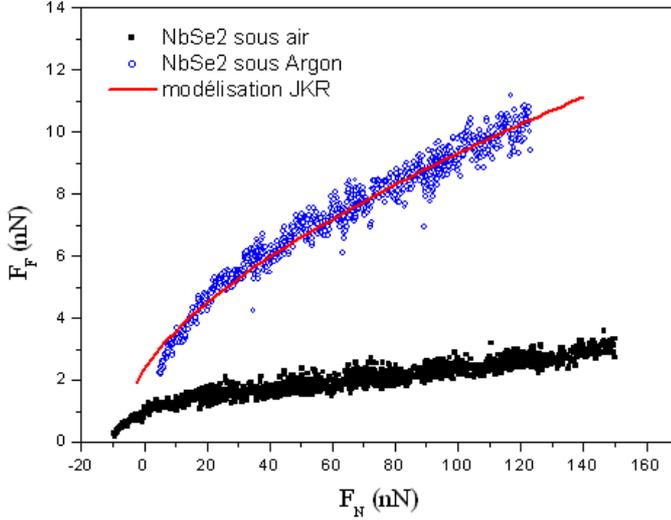


FIG. 3.9 – a) Les courbes de frottement expérimentales sont modélisées par un fonction de type JKR (rouge). La contrainte de cisaillement mesurée passe de $20 \pm 4 \text{ MPa}$ sous air (noire) à $47 \pm 3 \text{ MPa}$ sous Argon (bleue). b) Pointe utilisée pour la courbe bleue $R \approx 120 \text{ nm}$.

	paramètres expérimentaux				modélisation	
	$k_N (\text{Nm}^{-1})$	f_g	$R \text{ (nm)}$	$F_{AD} \text{ (nN)}$	$\tau \text{ (MPa)}$	μ_d
air	3.3	6.2	60 ± 12	11.5 ± 3	20 ± 4	0.011
Argon	3.8	4.4	120 ± 15	4.5 ± 0.5	47 ± 3	0.05

TAB. 3.4 – Paramètres expérimentaux et résultats de l'approximation des courbes 3.8 et 3.9.

Comme pour le mica les molécules d'eau seraient impliquées dans la réduction des interactions entre les surfaces frottantes. Cette hypothèse est en accord avec les résultats expérimentaux sous air, sous argon et sous vide. En effet $\tau \sim 15 \text{ MPa}$ à l'air, $\tau \sim 50 \text{ MPa}$ sous argon et Lantz *et al.* [LOWJ7a] mesure une contrainte de cisaillement beaucoup plus élevée sous vide $\tau \sim 700 \text{ MPa}$.

3.2.3 Propriétés tribologiques de HOPG

Les résultats obtenus pour un contact *Si/HOPG* sous air et sous argon sont reportés sur les courbes caractéristiques présentées sur la figure 3.5. Tous les paramètres de l'expérience et de la modélisation sont rassemblés dans le tableau 3.5. Les forces de frottement

mesurées sont inférieures à 2 nN pour des forces normales pouvant aller jusqu'à 120 nN. Notons que les forces mesurées sont à la limite de la résolution de notre dispositif expérimental.

 a) Evolution de F_F en fonction de F_{NT}

b) image MEB de la pointe

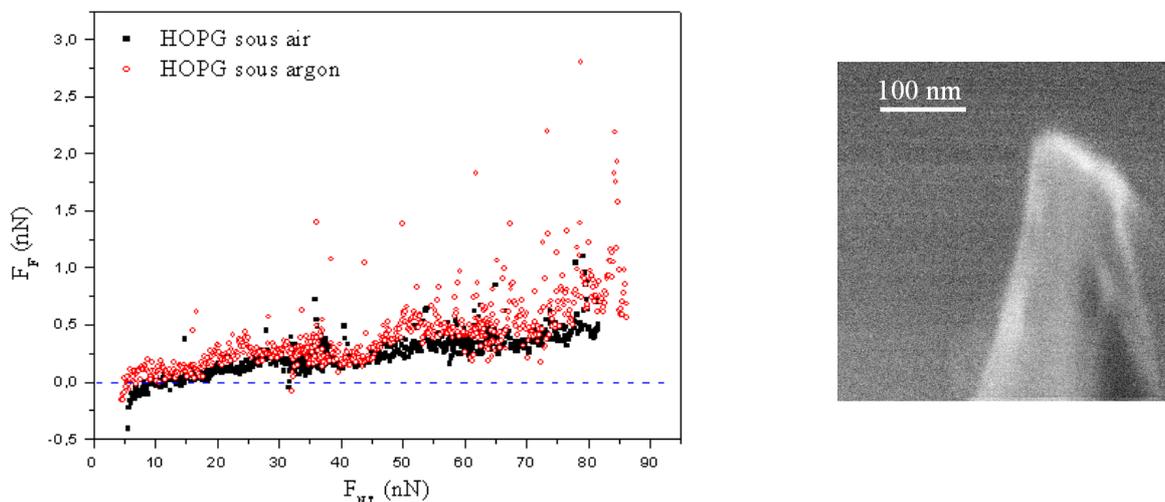


FIG. 3.10 – a) Courbe de frottement du graphite: évolution de F_F en fonction de $F_N + F_{ad}$. Le coefficient de frottement $\mu < 0.01$. b) Pointe utilisé pour l'expérience.

	paramètres expérimentaux			modélisation	
	$k_N (Nm^{-1})$	f_g	$F_{ad} (nN)$	μ	$ \varepsilon $
Air	5.3	4.4	6.5 ± 0.5	0.007	0.05
Argon	5.3	4.4	5.5 ± 0.5	0.01	0.05

TAB. 3.5 – Paramètres expérimentaux et résultat de l'approximation linéaire des courbes présenté sur le graphe 3.10a. le coefficient de frottement est le même sous air et sous argon.

Le comportement linéaire ainsi que des coefficients de frottement similaires ont été reporté dans la littérature pour différents contacts. *Mate et al.* ont mesuré un coefficient de frottement compris entre 0.005 et 0.0125 entre une surface clivée de HOPG et une pointe en tungstène. Pour $Si_3N_4/HOPG$ *Ruan et al.* [RB93] mesurent un coefficient l'ordre de 0.008. Sous air et sous argon pour un contact carbone amorphe/HOPG, *Schawrz et al.* [SZKW97] mesurent $\mu \approx 0.005$.

Les faibles forces mesurées tendent à montrer que, comme dans le cas du $NbSe_2$ le glissement se produit entre les feuillets. Cette interprétation est soutenue par les récents travaux de *Dienwiebel et al.* [DPV⁺05] qui ont mis en évidence le transfert de feuillets de l'échantillon vers la pointe.

L'atmosphère d'étude, air ou argon, ne semble pas avoir d'influence sur le coefficient de frottement $\mu < 0.01$. Les forces de frottement ne varient pas en fonction de l'atmosphère contrairement à celles mesurées sur le mica et le $NbSe_2$.

Le comportement similaire sous air et sous argon pourrait s'expliquer par le caractère très hydrophobe du graphite. Compte tenu de la nature apolaire du graphite, les molécules d'eau se physisorbent sur les surfaces par interactions de type Van der Waals probablement l'intermédiaire des atomes d'hydrogène. Dans ces conditions l'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau sur le graphite est donc $E_{ad} \approx 5.5 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ à 24 K [Pan69]. La correction thermique à 300K dont l'énergie est $E_{th} \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, conduit à une énergie d'interaction eau/surface d'HOPG très faible permettant une désorption aisée (sous atmosphère humide) pouvant être induite par le passage de la pointe. La figure 3.11 présente le contact sous air et sous argon en AFM/FFM.

a) frottement sous air

b) frottement sous argon

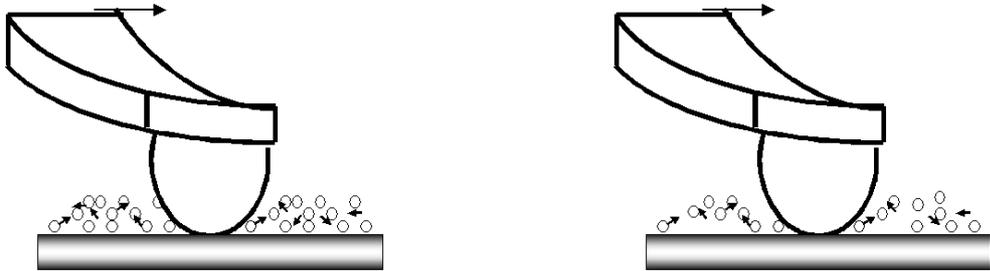


FIG. 3.11 – Représentation du contact. Sous air a) ou sous argon b) l'interface de glissement est la même.

Ce comportement nanotribologique est très différent du comportement macrotribologique où le coefficient de frottement de 0.3 sous argon est réduit à 0.1 sous air humide [Yen96] et [CZP96]. A l'échelle macroscopique on peut supposer que la taille du contact est suffisamment importante pour que les molécules ne puissent s'échapper de l'interface de glissement. Dans ces conditions sous air elle peuvent jouer un rôle de réducteur de frottement ce qui pourrait expliquer la diminution du coefficient de frottement sous air humide.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement tribologique sous air et sous argon du mica, du $NbSe_2$ et de l'HOPG.

Les courbes de frottement des trois matériaux représentant l'évolution de F_F en fonction de F_{NT} sous air, pour des rayons de pointe et des forces d'adhésion comparables

sont reportées sur le graphe 3.12. Ce graphe montre que l'on peut classer les matériaux par forces de frottement décroissantes mica, NbSe₂, HOPG.

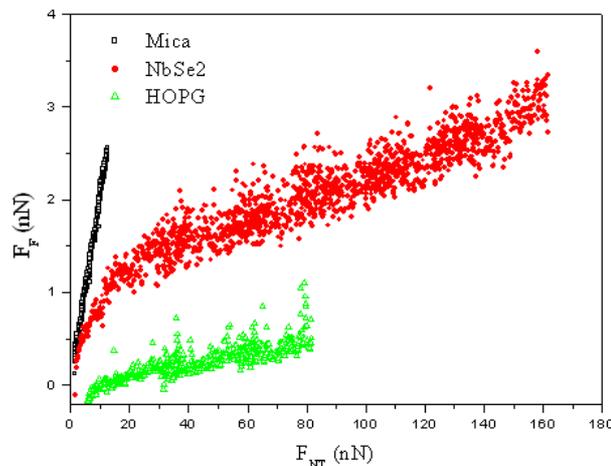


FIG. 3.12 – Evolution de F_F en fonction de F_N . L'adhésion ne modifie pas le coefficient de frottement du mica. Les courbes sont décalées de μF_{AD}

Nous avons montré que le mica pouvait avoir deux comportements tribologiques:

- La force de frottement est proportionnelle à l'aire de contact de type DMT. La contrainte de cisaillement mesurée est proche de 240 MPa.
- La force de frottement est proportionnelle à la force normale. Le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.22.

Les propriétés tribologiques du mica se détériorent sous argon ($\mu_d = 0.53$).

Concernant le NbSe₂, la force de frottement suit une loi JKR avec des contraintes de cisaillement mesurées à l'air (~ 15 MPa) et sous argon (~ 25 MPa).

Les forces de frottement mesurées sur le graphite sont très faibles et ne semblent pas dépendre de l'atmosphère de l'étude. Le coefficient de frottement est inférieur à 0.01.

En s'appuyant sur le modèle moléculaire développé par *Israelachvili* [Bhu99], l'étude des propriétés tribologiques de ces matériaux nous a permis d'émettre les hypothèses suivantes:

- Dans le cas du NbSe₂, les faibles contraintes de cisaillement mesurées, tendent à montrer que le glissement a lieu à l'interface feuillet/feuillet. Un raisonnement identique peut être mené pour le graphite de type HOPG.
- Le cas du mica reste plus énigmatique. La contrainte de cisaillement mesurée est très élevée par rapport à celle attendue pour des interactions de type Van der Waals. Les fortes contraintes de cisaillement mesurées en AFM/FFM seraient alors dues au potentiel d'interaction élevé entre les feuillets lié au fort caractère ionique des interactions.

- **Role de l'atmosphère**

Pour le mica et $NbSe_2$ les coefficients de frottement dynamiques mesurés sous air et sous argon sont différents. Concernant le mica il est multiplié par ~ 2 , pour le $NbSe_2$ il est multiplié par ~ 5 . Nous n'avons pas observé d'influence de l'atmosphère pour le graphite.

L'influence de l'atmosphère sur le comportement tribologique du mica et de $NbSe_2$ a été attribuée à la présence de molécules d'eau adsorbées en plus ou moins grande quantité à la surface. Le rôle de ces films adsorbés serait d'éloigner les surfaces et d'écranter les potentiels d'interaction conduisant, comme cela est décrit par le modèle de *Postnikov* [Pos78], à une réduction de la force de frottement. La différence de coefficient de frottement sous air et sous argon serait ainsi simplement interprété en terme d'épaisseur de film adsorbé, plus important sous air que sous argon.

Chapitre 4

Etude des propriétés tribologiques à l'échelle atomique

Dans ce chapitre nous étudions le frottement à l'échelle atomique. Cette échelle de mesure est caractérisée par des vitesses de balayage de l'ordre de 30 nm s^{-1} . Pour atteindre ces faibles vitesses l'aire de balayage est inférieure à 100 nm^2 . La première expérience de frottement à l'échelle atomique en FFM a été réalisée il y a moins de vingt ans par *Mate et al.* [MMEC87] sur du graphite à l'air. Ils ont montré que dans certaines conditions expérimentales la force latérale a un comportement oscillant dont la période spatiale est la même que celle du graphite. Dans le premier paragraphe nous rappelons l'origine du stick-slip, nous présentons également le mouvement de la pointe sur la surface. Une approche semi-quantitative de ce mouvement est présentée en annexe D. Dans le second paragraphe, l'analyse quantitative du frottement à l'échelle atomique sera présentée sous air pour HOPG et NbSe_2 . Seuls les résultats obtenus pour NbSe_2 sous argon seront présentés. Le bruit induit par le flux continu de gaz pour les expériences réalisées sous atmosphère d'argon ne permettent pas d'obtenir des images résolues sur HOPG. Le cas particulier du mica sera traité en dernière partie.

Depuis de nombreuses études ont été menées afin de mieux appréhender ce phénomène de stick-slip en fonction de plusieurs paramètres notamment la raideur du microlevier [SKT I] ou encore la vitesse de balayage [FF05].

4.1 Comportement tribologique à l'échelle atomique: phénomène de stick-slip

La figure 4.1a présente une image $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ typique collectée en résolution atomique, à la surface d'un échantillon fraîchement clivé de HOPG. La direction de balayage correspond à la direction cristallographique [110]. Le balayage rapide de la surface se fait

de droite à gauche perpendiculairement au microlevier. Il est important de noter que l'aire de contact estimée par la théorie de Hertz, est de la taille de l'image impliquant un glissement feuillet/feuillet comme cela a été annoncé par *Kamiya et al.* [KT04] Le cliché obtenu est en parfait accord avec la carte de densité électronique (figure 4.1c) calculée à partir des paramètres du réseau. Cette apparente simplicité de l'image, cache en réalité une interprétation beaucoup plus complexe quant au déplacement à l'échelle atomique de la pointe: le stick-slip.

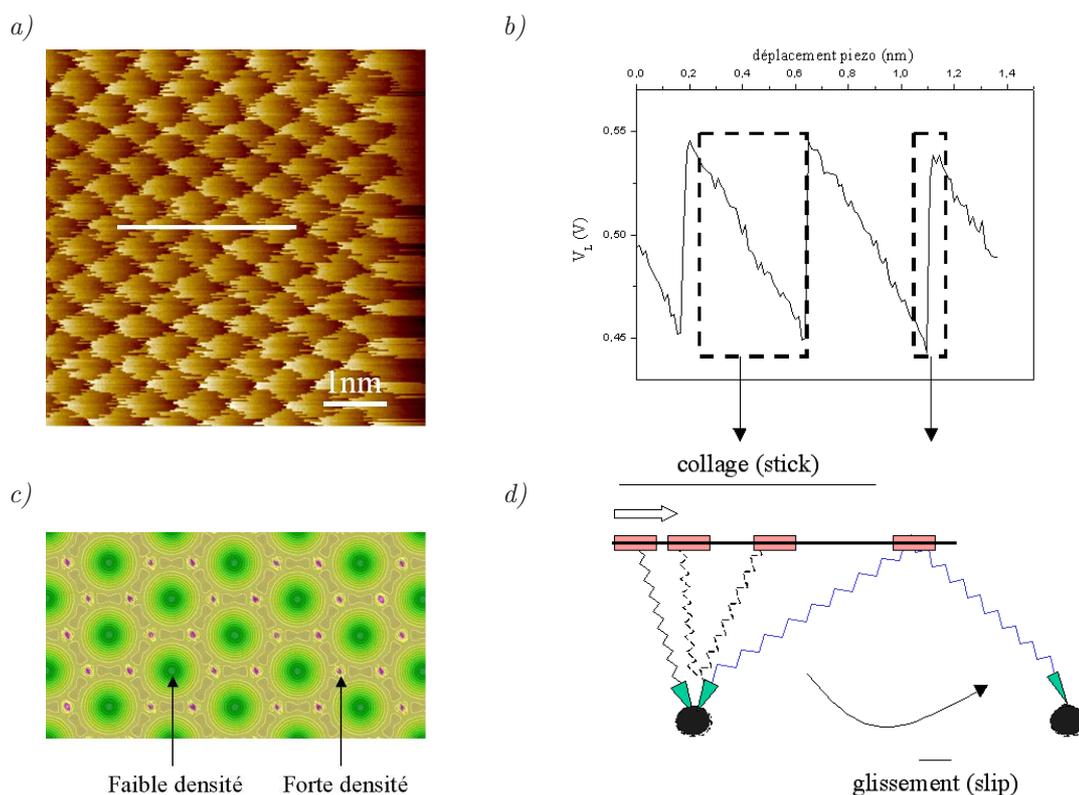


FIG. 4.1 – a) Cartographie de HOPG de $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ en force latérale. b) Profil enregistré suivant une ligne de balayage rapide. c) Carte de densité électronique obtenue à partir de calcul de structure de bande d) Schématisation du mouvement de la pointe au cours de la phase de collage et de glissement.

angle/ligne de balayage	0°	30°	90°
périodicité des motifs (\AA)	4.3	2.5	2.5
carte de densité (\AA)	4.5	2.46	2.46

TAB. 4.1 – Périodicité des motifs en fonction de la direction de l'espace repéré par rapport à la ligne de balayage.

4.1.1 Origine du stick-slip

Le profil enregistré suivant une ligne de balayage rapide (figure 4.1b), traduit l'intensité de la force latérale en fonction de la position du tube piezo électrique. La périodicité des motifs dans cette direction est proche de 4.3 Å. Le résultat de l'analyse des profils dans d'autres directions de l'espace est reporté dans le tableau 4.1. Cette analyse spatiale de la cartographie en force latérale permet de reconstituer la périodicité des motifs.

Cette périodicité peut être comparée à celle mesurée sur la carte de densité électronique obtenue à partir de calcul de structure de bande réalisé au laboratoire par la méthode FLAPW. Sur la carte présentée (figure 4.1c), les lieux de forte densité (maxima de potentiel d'interaction des surfaces frottantes) sont localisés autour des atomes de carbone. Les densités les plus faibles (minima de potentiel d'interaction) sont au centre des hexagones formés par les atomes de carbone. Nous avons reporté sur le tableau 4.1 la périodicité de la carte de densité électronique. La symétrie et les distances mesurées sur les figures sont en parfait accord.

Sur la figure 4.1d nous avons schématisé le mouvement de la pointe au cours de la phase de collage et de glissement. La position du piezo est matérialisée par un carré rouge, les minima de potentiel sont représentés par un point noir, le microlevier est représenté par un ressort, et la pointe par un triangle.

- Dans la phase de collage (stick) de la pointe, le déplacement du piezo entraîne un mouvement de torsion du microlevier qui se traduit par une augmentation de la force latérale. Cette phase de collage correspond à une variation continue du contraste sur la cartographie. Lorsque l'énergie emmagasinée par le microlevier est supérieure à l'énergie d'adhésion de la pointe sur la surface, la pointe peut s'extraire du minimum de potentiel. Pour matérialiser la limite d'action de cette force d'adhésion qui retient la pointe *Morita et al.* [MFS96] définissent une sphère d'adhésion qui dépend de la surface et de la raideur latérale du microlevier.

- Durant la phase de glissement (slip), la pointe quitte brusquement son lieu d'attache. La force latérale diminue alors brusquement sans que n'ai eu le temps de se déplacer. Cette phase de glissement correspond à une brusque variation de contraste sur la cartographie.

Après avoir rappelé brièvement l'origine du stick-slip, dans le paragraphe suivant, nous décrivons qualitativement le mouvement de la pointe à la surface de l'échantillon.

4.1.2 Description qualitative du mouvement de la pointe: stick-slip à deux dimensions

Dans ce paragraphe nous nous intéressons plus spécifiquement au trajet réel de la pointe sur la surface pour une direction de balayage quelconque par rapport à la direction cristallographique. Au préalable il est important de définir l'effet des forces latérales sur le microlevier et la pointe.

4.1.2.1 Relation entre F_y et V_N

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés aussi bien à la force normale qu'à la force latérale s'exerçant perpendiculairement au microlevier dans la direction de balayage de la surface. Compte tenu du mouvement bidirectionnel de la pointe sur la surface de l'échantillon nous rappelons l'influence d'une force latérale exercée parallèlement au microlevier.

Durant le balayage, les forces latérales agissent perpendiculairement (F_{Lx}) ou parallèlement au microlevier (F_{Ly}). Nous ne revenons ni sur la force latérale perpendiculaire au microlevier ni sur la force normale qui ont été largement développées au premier chapitre.

Sous l'action d'une force latérale F_{Ly} agissant parallèlement au microlevier, celui-ci subit une flexion qui provoque un déplacement Y de la pointe. La figure 4.2a illustre ce déplacement.

L'angle de déflexion θ_Y est relié au déplacement de la pointe par la relation $Y = H\theta_y$. L'expression de F_{Ly} en fonction de cet angle est:

$$F_{Ly} = k_Y Y = k_Y H \theta_y \quad (4.1)$$

Il est important de noter ici que sous l'action d'une force latérale parallèle au microlevier les variations d'angle se traduisent, comme le montre la figure 4.2a par une variation de V_N . Les images topographiques ou encore les images en flexion sont liées aux déplacements de la pointe dans l'axe du microlevier. En introduisant l'expression 2.5 dans 4.2 on montre que:

$$F_{Ly} = k_Y Y = k_Y H \gamma_N V_N \quad (4.2)$$

avec k_Y pour un microlevier rectangulaire [Bhu99]:

$$k_Y = \frac{1}{3} \left(\frac{L}{H} \right)^2 k_N \quad (4.3)$$

Pour rappel, nous avons représenté sur figure 4.2b l'action d'une force latérale F_{Lx} sur la mesure de V_L .

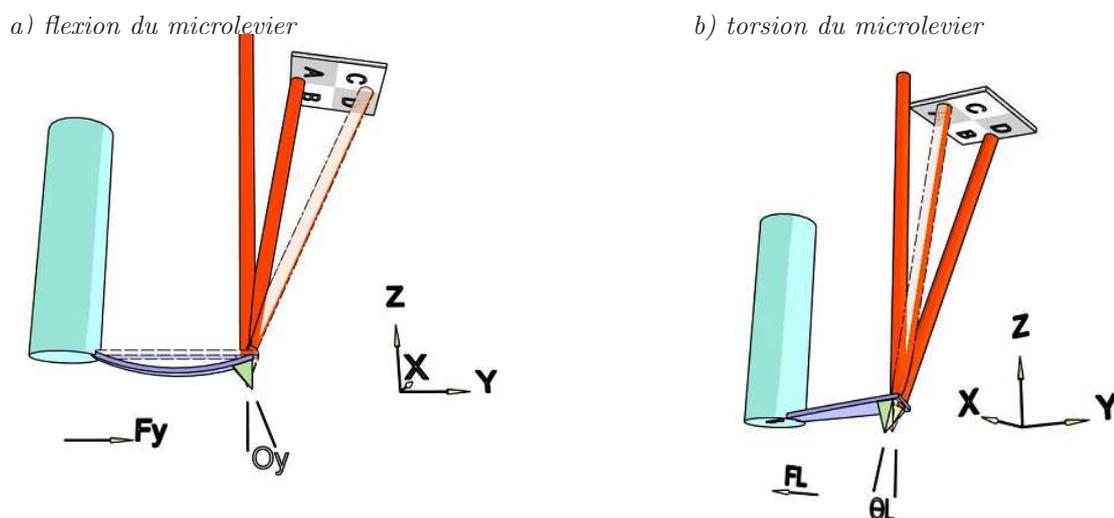


FIG. 4.2 – Les angles a) de déflexion θ_Y et b) de torsion θ_L sont associés aux mouvements de flexion et de torsion du microlevier. Ces mouvements sont dus respectivement à la force latérale agissant parallèlement et perpendiculairement au microlevier.

4.1.2.2 Le stick-slip à deux dimensions

Dans ce paragraphe nous nous intéressons plus spécifiquement au trajet réel de la pointe sur la surface. Le mouvement à deux dimensions est étudié à partir de l'analyse des cartographies en forces latérales de la surface.

Les cartographies en forces latérales F_{Lx} et F_{Ly} d'une surface de $NbSe_2$ sont présentées sur la figure 4.3.

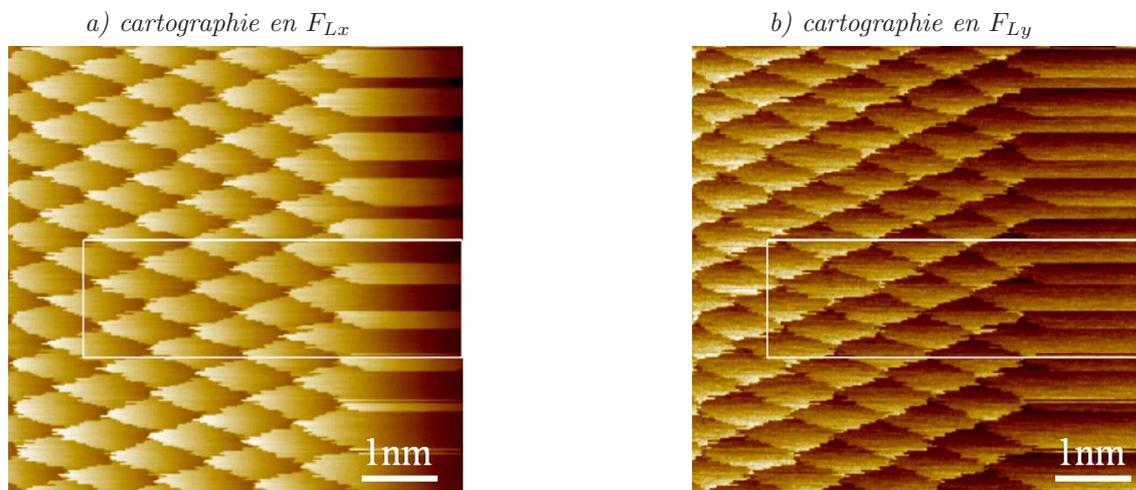


FIG. 4.3 – Cartographies en forces latérales a) F_{Lx} et b) F_{Ly} d'une surface de $NbSe_2$.

La direction de balayage correspond à la direction cristallographique proche de [110]. Le balayage de la surface se fait de droite à gauche perpendiculaire au microlevier.

Pour mieux appréhender le mouvement de la pointe nous avons agrandi les zones marquées d'un rectangle blanc. Les zooms sont présentés sur la figure 4.4, les profils pris le long de la même ligne de balayage (ligne blanche) traduisent l'évolution de F_{Lx} et F_{Ly} en fonction de la position du piezo. Les pointillés rouges permettent de repérer les lieux de glissement de la pointe.

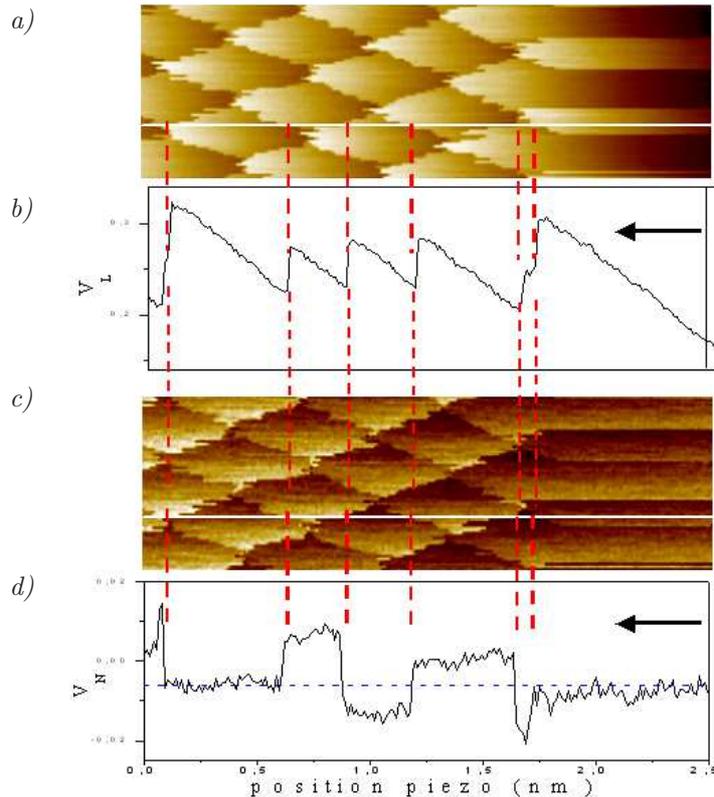


FIG. 4.4 – a) et c) Agrandissement des cartographies présentées sur la figure 4.3. b) et d) Les profils, enregistrés suivant la ligne blanche, correspondant aux cartographies sont caractéristiques du mouvement de *stick-slip*. Les lignes rouges repèrent les phases de glissement. Elles ont lieu aux mêmes instants. Le trait pointillé sur d) est la ligne de balayage.

Alors que le profil F_{Lx} est en dents de scie, celui en F_{Ly} est en créneau traduisant comme nous le verrons que le mouvement de la pointe est bidirectionnel.

Lors de la phase de collage la composante F_{Ly} de la force de rappel n'évolue pas, l'élongation du ressort étant constante dans la direction y , alors que F_{Lx} augmente (cf.figure 4.5a).

Pendant la phase de glissement la pointe peut s'accrocher sur un minimum de potentiel situé de l'autre côté de la ligne de balayage. Dans ce cas on observe une variation de F_{Ly} après cette phase de glissement (cf.figure 4.5b).

Notons que dans l'exemple choisi la direction de balayage étant différente d'une orientation cristallographique, la périodicité des profils F_{Lx} et F_{Ly} (figure 4.4a et 4.4b) ne correspond pas à la périodicité des motifs des images en forces latérales.

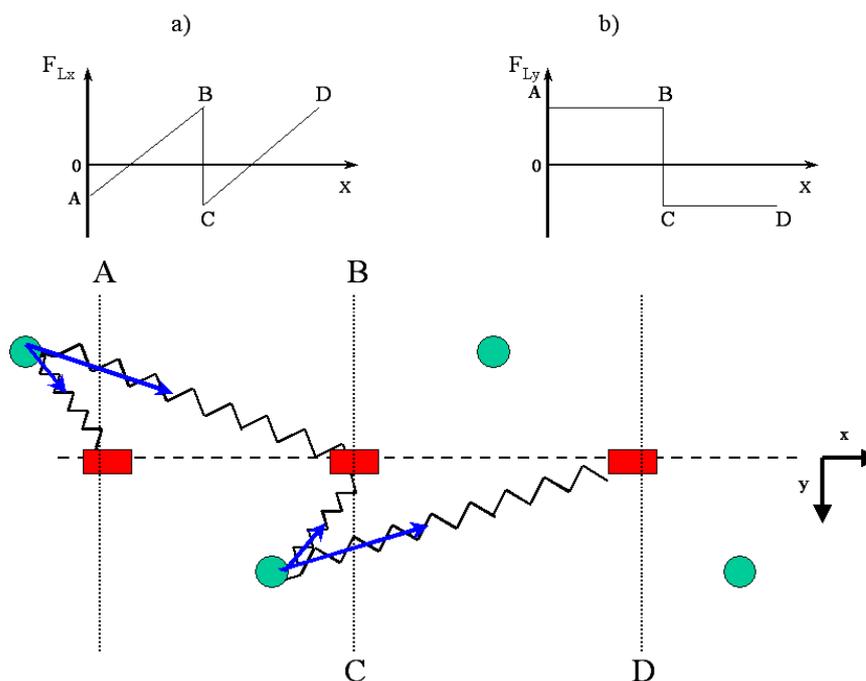


FIG. 4.5 – Représentation schématique de l'évolution de F_{Lx} et F_{Ly} pendant a) la phase de collage b) la phase de glissement.

Afin de représenter le mouvement réel de la pointe à la surface de l'échantillon pour la ligne de balayage choisie sur la figure 4.4 nous avons utilisé une carte de densité électronique du $NbSe_2$ calculée (méthode FLAPW) que nous présentons sur la figure 4.6. Les lieux de faible densité sont bleus et ceux de densité maximale sont repérés par la couleur verte. La ligne de balayage est matérialisée par un trait en pointillés noirs et le trajet de la pointe pendant la phase de glissement par un trait plein rouge.

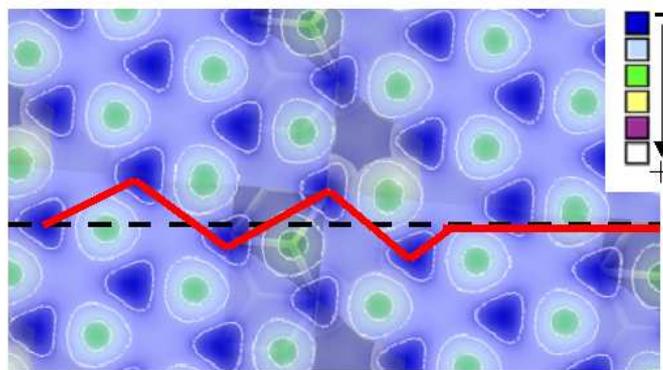


FIG. 4.6 – Carte de densité électronique du $NbSe_2$. La pointe dont le trajet est repéré par un trait plein, passe de par et d'autre de la ligne de balayage matérialisée par des pointillés.)

Le stick-slip bidirectionnel est largement étudié dans la littérature notamment par *Fujisawa et al.* qui étudient le mouvement de la pointe sur du mica [FSI⁺93] et sur du MoS_2 [FKSM95].

On comprend aisément à l'issue de ces expériences que l'exploitation quantitative des signaux sera d'autant plus simple que le mouvement de la pointe sera simple. C'est pour cette raison que nous nous placerons désormais dans une configuration géométrique induisant un mouvement de stick-slip unidirectionnel.

4.2 Exploitation quantitative du stick-slip unidirectionnel

Dans ce paragraphe nous présentons l'orientation cristallographique choisie pour les analyses. Nous ferons une analyse semi quantitative du mouvement de la pointe sur la surface et l'analyse quantitative de la force de frottement en fonction de la force normale sera présentée en deuxième partie.

4.2.1 Choix de l'orientation cristallographique

Dans le cas le plus courant le mouvement de la pointe est en deux dimensions et la force latérale a alors deux composantes F_{Lx} et F_{Ly} :

$$F_L = \sqrt{F_{Lx}^2 + F_{Ly}^2} \quad (4.4)$$

Le mouvement en 2D de la pointe rend donc le calcul de la force latérale fastidieux. Afin de simplifier l'expression de F_L , nous avons recherché les conditions pour obtenir un déplacement de la pointe selon une dimension X .

Les cartographies en F_{Lx} et F_{Ly} , obtenues pour un balayage le long de la direction ([100] (de droite à gauche) d'une surface de 25 nm^2 de $NbSe_2$ sont présentées sur la figure 4.7.

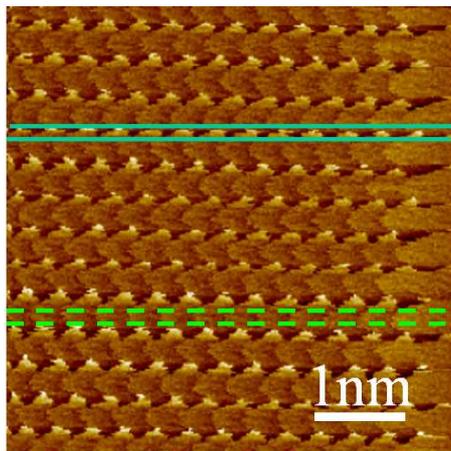
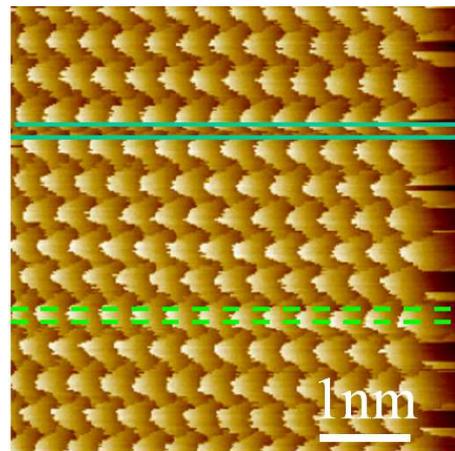
Deux zones ont été sélectionnées :

- La zone repérée par des traits pleins représente les lieux où il y a stick-slip à deux dimensions. Comme nous le montre le profil $F_{Ly}(x)$ (figure 4.7c), la pointe passe de part et d'autre de la ligne de balayage. La force latérale a donc deux composantes.
- Dans la zone délimitée par les pointillés, il n'y a pas de variation de contraste sur la cartographie en F_{Ly} , par contre sur celle en F_{Lx} la zone correspond aux lieux où les contrastes sont les plus élevés. L'intensité de F_{Ly} montrée sur le profil est quasi

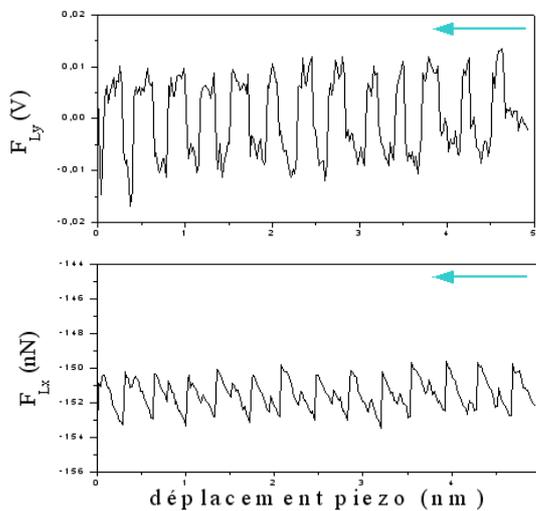
nulle indiquant qu'il y a très peu de déplacement suivant Y. L'analyse des profils (figure 4.7d) permet de dire que la pointe à un mouvement selon une direction. Une analyse semi-quantitative du mouvement de la pointe est présentée en annexe D. Pour ces zones on parle de stick-slip unidirectionnel et l'expression de la force latérale est simple:

$$F_L = F_{Lx} \quad (4.5)$$

Notons que le profil en dents de scie de F_{Lx} dans les zones de stick-slip unidirectionnel à la même périodicité que les minima de potentiel.

 a) Cartographie en F_{Ly}

 b) Cartographie en F_{Lx}


c) Stick-slip à deux dimensions



d) Stick-slip à une dimension

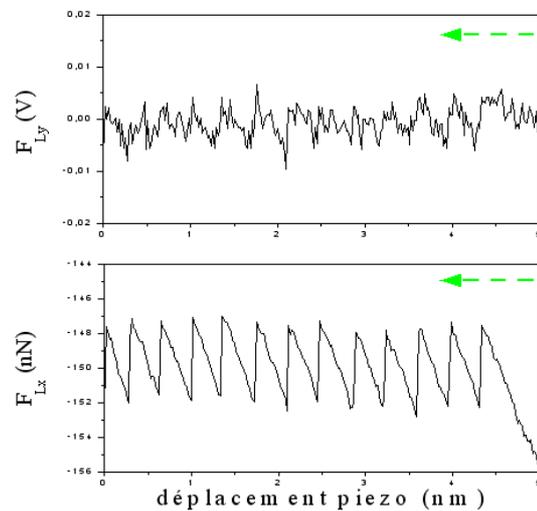


FIG. 4.7 – Cartographies en forces latérales a) F_{Lx} et b) F_{Ly} d'une surface de $NbSe_2$. c) Profils enregistrés dans la zone repérée par des traits pleins. d) Profils enregistrés dans la zone repérée par des pointillés.

Dans la suite de ce rapport tous les résultats sont obtenus pour une orientation cristallographique [100], dans les zones permettant le stick-slip unidirectionnel et pour un balayage de gauche à droite. Dans ces conditions la pointe se déplace d'un minimum

à l'autre en ligne droite.

4.2.2 Analyse quantitative de la force de frottement

4.2.2.1 Mesure de la force de frottement

Dans les conditions de stick-slip lorsque la pointe balaie la surface de l'échantillon à la vitesse \dot{x}_m , elle est soumise à une force F_V qui dérive du potentiel d'interaction périodique pointe/substrat, à la force de frottement F_F et à la force de rappel du microlevier F_L . Le tube piezo se déplace à une \dot{x}_T . Le système mécanique représentant un AFM/FFM est schématisé sur la figure 4.8.

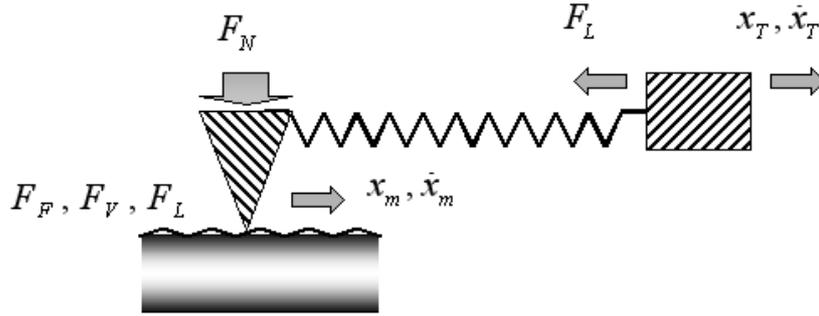


FIG. 4.8 – Représentation schématique du système mécanique équivalent à un AFM/FFM utilisé en mode force-constante. Expérimentalement seule la force de rappel du microlevier en fonction de la position x_T du tube piezo est mesurée.

La pointe et le microlevier n'ont pas la même vitesse. D'un côté le microlevier se déplace de façon continue à vitesse constante \dot{x}_T , de l'autre la pointe à un mouvement discontinu avec une vitesse $\dot{x}_m \neq \dot{x}_T$ très faible pendant la phase de collage et très rapide pendant la phase de glisse.

Expérimentalement seule la force de rappel du microlevier F_L en fonction de la position x_T du tube piezo est mesurée: ce sont les courbes $F_L(x)$. Une petite analyse mécanique rapide permet de comprendre le lien entre cette force de rappel et la force de frottement.

Dans les conditions de stick-slip à une dimension la pointe est soumise à $F_{Vx} = F_V$, $F_{Fx} = F_F$ et à $F_{Lx} = F_L$. Le travail des forces appliquées à la pointe sur n périodes a est égal à la variation d'énergie cinétique de la pointe sur ces périodes entre deux phases de collage:

$$\int_0^{na_x} F_V dx_m + \int_0^{na_x} F_F dx_m + \int_0^{na_x} F_L dx_m = \int_0^{na_x} dEc \quad (4.6)$$

- a_x la période des minima de potentiel.
- dx_m un déplacement élémentaire de la pointe.

F_V dérivant d'un potentiel périodique, son travail sera nul sur n périodes. De plus sur n périodes la variation d'énergie cinétique est nulle. On peut donc exprimer l'énergie dissipée E_d comme suit:

$$E_d = \int_0^{na_x} F_F dx_m = - \int_0^{na_x} F_L dx_m \quad (4.7)$$

Il est impossible d'estimer E_d à partir de cette relation x_m n'étant pas un paramètre accessible expérimentalement. Rappelons que $F_L = k_T(x_m - x_T)$, la distance $(x_m - x_T)$ étant de périodicité a et F_L dérivant d'un potentiel son travail sera nul sur n périodes. On peut alors écrire l'énergie dissipée en fonction des paramètres expérimentaux sur n périodes:

$$E_d = \int_0^{na_x} F_F dx_m = \int_0^{na_x} F_L dx_T \quad (4.8)$$

L'énergie dissipée est donc l'aire sous la courbe $F_L(x)$, notons que expérimentalement pour s'affranchir de l'offset de réglage on utilise la boucle de frottement et $F_L = (F_{Lgauche} - F_{Ldroit})/2$ (cf. expression 2.12). La force de frottement est donc:

$$F_F = \frac{1}{na_x} \int_0^{na_x} \frac{F_{Lgauche} - F_{Ldroit}}{2} dx_T \quad (4.9)$$

La force de frottement qui s'oppose au déplacement de la pointe est la valeur moyenne de la force de rappel du microlevier qui est mesurée expérimentalement.

Une boucle de frottement obtenue sur une surface de $NbSe_2$ est montrée sur la figure 4.9. Les courbes présentées ont été enregistrés sur une ligne de balayage de stick-slip à une dimension. Le sens de balayage de gauche à droite est représenté par les triangles vides et celui de droite à gauche par des carrés pleins.

La force de frottement est calculée en prenant la valeur moyenne de l'écart entre $F_{Lgauche}$ et F_{Ldroit} . La valeur moyenne est calculée dans la partie périodique de la force latérale. Considérer la première phase de collage peut amener à une légère sous estimation de la force de frottement. Dans l'exemple proposé $F_F = 4.5 nN$.

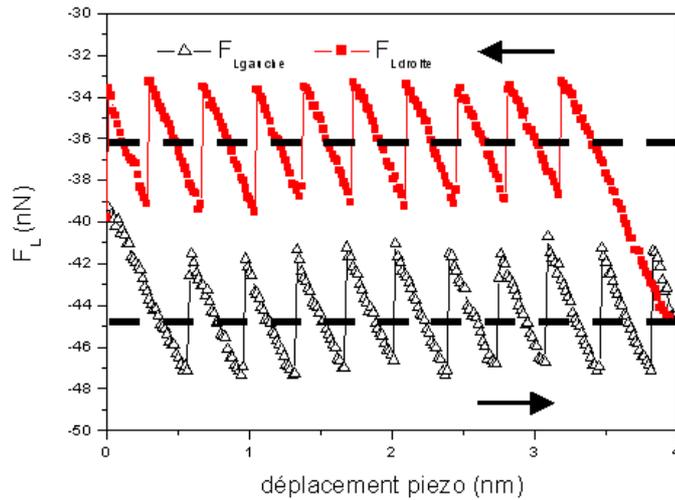


FIG. 4.9 – Boucle de frottement obtenue sur $NbSe_2$ dans un lieu de stick-slip à une dimension.

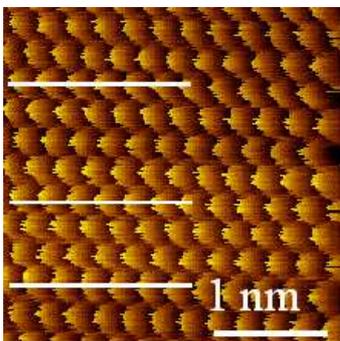
4.2.2.2 Propriétés tribologiques à l'échelle atomique de $NbSe_2$ et HOPG

Dans ce paragraphe nous présentons l'étude quantitative de la force de frottement en fonction de la force normale $F_F(F_N)$ pour $NbSe_2$ et HOPG. Dans une première partie nous comparons les résultats obtenus pour des expériences réalisées à l'air sur les deux matériaux. La deuxième partie présente le comportement tribologique à l'échelle atomique de $NbSe_2$ sous air et sous argon.

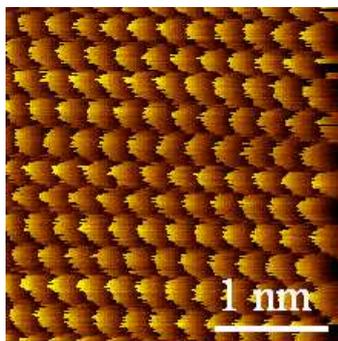
- **Les courbes de frottement: $NbSe_2$, HOPG à l'air.**

Les figures 4.10 et 4.11 montrent les cartographies en forces latérales obtenues sur HOPG et $NbSe_2$ au début, au milieu à la fin de la gamme de forces normales allant de 28 nN à 140 nN . Les conditions expérimentales sont sensiblement identiques pour les deux matériaux. Elles sont résumées dans le tableau 4.2.

a) $F_N = 32 \text{ nN}$



b) $F_N = 75 \text{ nN}$



b) $F_N = 130 \text{ nN}$

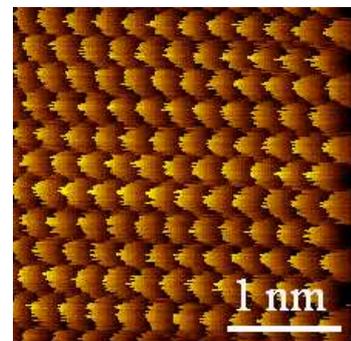
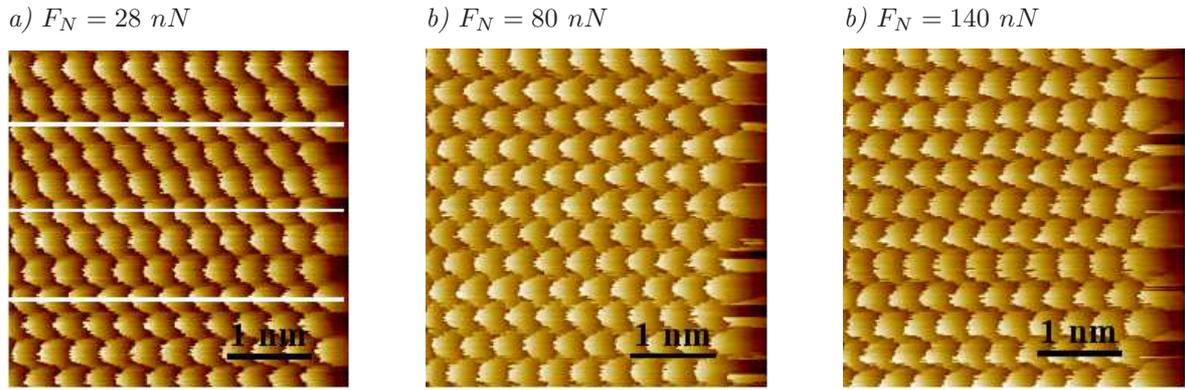


FIG. 4.10 – Cartographies en forces latérales F_{Lx} d'une surface de HOPG.

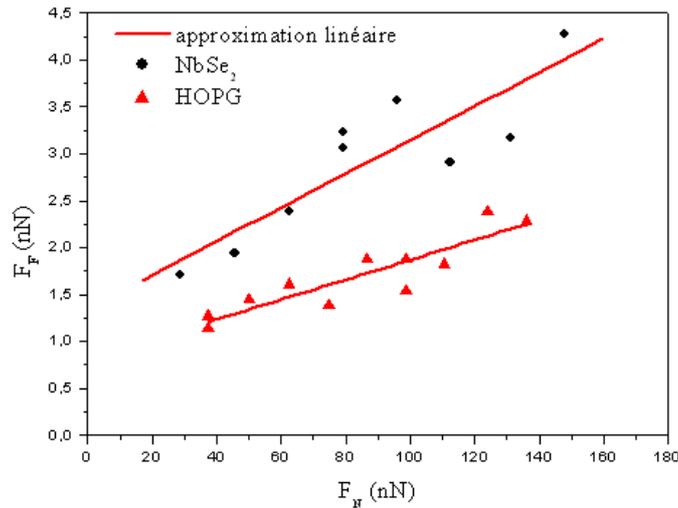
L'évolution de la force de frottement en fonction de la force normale est présentée sur le graphe 4.12. Une valeur est la moyenne de la force de frottement enregistrée sur


 FIG. 4.11 – Cartographies en forces latérales F_{Lx} d'une surface de $NbSe_2$.

	k_N (Nm^{-1})	F_N (nN)	F_{ad} (nN)
$NbSe_2$	4.6 ± 0.4	39 – 141	7.6 ± 0.3
HOPG	4.2 ± 0.4	28 – 140	13.1 ± 0.1

TAB. 4.2 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux

chaque ligne de la cartographie en force latérale F_{Lx} correspondant à un mouvement unidirectionnel de la pointe. Contrairement aux expériences à méso-échelle la surface balayagée est extrêmement petite ($4 * 4 \text{ nm}^2$ pour $NbSe_2$ et $3 * 3 \text{ nm}^2$ pour HOPG), la force normale est donc constante sur l'ensemble de l'image et correspond à la valeur imposée par la tension d'offset V_N . Les conditions expérimentales sont précisées dans le tableau 4.3.


 FIG. 4.12 – Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale pour HOPG et $NbSe_2$.

Pour les deux matériaux les forces de frottement mesurées pour des forces normales

	k_N (Nm^{-1})	F_N (nN)	F_{ad} (nN)	μ_d
$NbSe_2$	4.6 ± 0.4	39 – 141	13.1 ± 0.1	0.017
HOPG	4.2 ± 0.4	28 – 140	7.6 ± 0.3	0.010

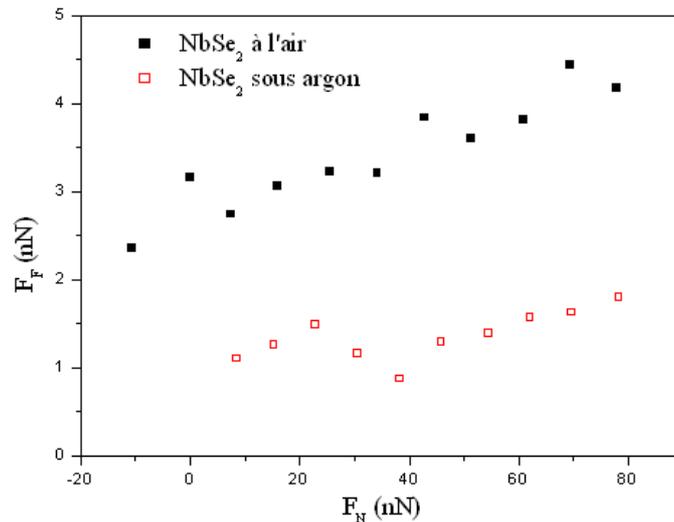
TAB. 4.3 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux

variant de 20 nN à 140 nN sont inférieures à 4.5 nN . Malgré la dispersion des points, nous avons ajusté les courbes expérimentales par une fonction linéaire: $\mu_{dHOPG} \approx 0.010$ sur l'ensemble des dix expériences réalisées et $\mu_{dNbSe_2} \approx 0.016 \pm 3$ sur l'ensemble des vingt expériences.

Notons que les valeurs du coefficient de frottement dynamique et des forces de frottement sont proches de celles obtenues à mésoéchelle.

• **Les courbes de frottement: $NbSe_2$ à l'air et sous argon.**

L'évolution des forces de frottement en fonction de la force normale sous air et sous argon de $NbSe_2$ sont présentées sur le graphe 4.13. Les conditions expérimentales d'enregistrement des courbes diffèrent principalement par la valeur de la force d'adhésion qui est de 35 nN sous air et de 7.8 nN sous argon. Tous les paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 4.4.


 FIG. 4.13 – Evolution de la force de frottement en fonction de la force normale sous air et sous argon pour $NbSe_2$.

Indépendamment de l'atmosphère de l'étude les forces de frottement restent faibles. Elles sont inférieures à 5 nN pour des forces normales supérieures à 80 nN . La valeur plus élevée de la force de frottement sous air est due à la plus forte force d'adhésion.

	k_N (Nm^{-1})	F_N (nN)	F_{ad} (nN)	μ_d
air	4.6 ± 0.4	39 – 141	35 ± 1	0.019
argon	1.8 ± 0.2	28 – 80	7.8 ± 0.2	0.010

TAB. 4.4 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux.

Le coefficient de frottement dynamique calculé par l’approximation linéaire des points expérimentaux est $\mu_{dNbSe_2} = 0.016 \pm 3$ et $\mu_{dargon} \approx 0.01$. Le nombre d’expériences réalisé sous argon (5) n’est pas suffisante pour donner une tendance précise de μ_d . Toutefois à partir des résultats présentés, l’atmosphère semble donc avoir une faible influence sur le comportement tribologique des interface en frottement.

Ce résultat est différent de celui obtenu à méso-échelle (cf. figure 3.9). A cette échelle l’augmentation du coefficient de frottement dynamique sous argon a été attribuée à une réduction de l’épaisseur des couches d’eau adsorbées à la surface de l’échantillon lié à la tension de vapeur d’eau plus faible sous atmosphère d’argon.

Pour les expériences à l’échelle atomique il semblerait que quelle que soit l’atmosphère la pointe sonde des minima de potentiel identiques indiquant que le nombre de monocouches d’eau adsorbées sur la surface est le même, probablement à cause d’une action mécanique de la pointe pendant le temps de collage.

4.3 Cas particulier du mica

La dégradation de la surface de mica durant les tests de frottement à l’échelle atomique ne nous a pas permis d’évaluer quantitativement déplacement de la pointe et la force de frottement en fonction de la force normale.

Les figures 4.14a, 4.14b et 4.14c montrent les images en force latérale obtenues respectivement après 3, 8, et 15 cycles pour une force normale inférieure à 1 nN . La surface de balayage est 100 nm^2

L’endommagement de la surface est évident. Les motifs caractéristiques du ”stick-slip” sont bien définis sur les premiers balayages, puis la surface se dégrade conduisant à une perte de résolution de l’image. Les motifs semblent complètement étirés à la fin du test. Comme le suggère *Israelachvili* [Bhu99], la dégradation de la surface pourrait être liée une usure adhésive.

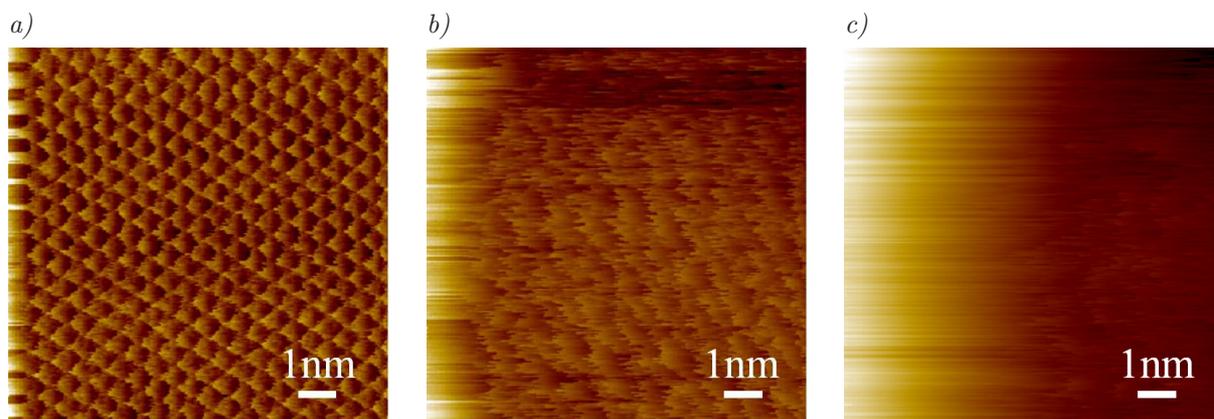


FIG. 4.14 – Evolution de l'image en frottement en fonction du nombre de balayage. a) au début du test (~ 3 balayages) les motifs caractéristiques du (stick-slip) sont bien définis. b) L'image se dégrade (~ 5 balayages) c) jusqu'à la perte complète de la résolution (~ 15 balayages). Il y a donc dégradation rapide de la surface.

Afin de visualiser la zone de test, une image a été enregistrée sur une zone de $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ autour de la zone d'imagerie haute résolution. Les images topographiques en trois dimensions et deux dimensions sont présentées sur les figures 4.15a et 4.15b.

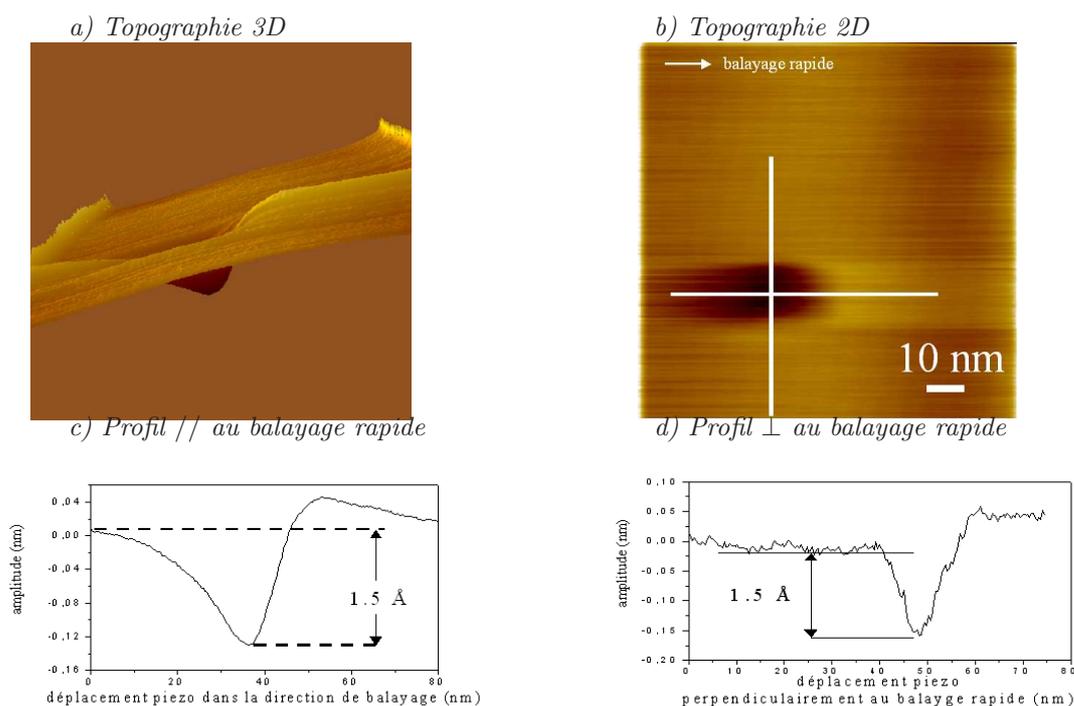


FIG. 4.15 – Topographie a) 3D b) 2D et de la surface révélant clairement la détérioration liée au test d'usure. La profondeur de la trace mesurée au centre de la zone d'usure c) // et d) \perp à la direction de balayage est de l'ordre 1.5 \AA .

La détérioration liée aux 15 balayages est clairement observée. Le profil réalisé le long de la trace d'usure (zone sombre de l'image en 2D) dans le sens du balayage rapide (figure 4.15c) laisse apparaître un creux dont le bord antérieur présente une dénivellation douce jusqu'à atteindre une valeur maximum de 1.5 \AA . Après la trace d'usure apparaît

un bourrelet dont l'épaisseur diminue progressivement. Le profil enregistré dans la direction du balayage lent (figure 4.15d) montre une déformation brutale de la surface. La profondeur de la trace mesurée dans cette direction est également de 1.5 \AA . L'enfoncement mesuré dans les deux directions est très supérieure à l'indentation élastique δ . En effet à force normale, rayon et F_{AD} équivalent $\delta_{DMT} \approx 0.01 \text{ \AA}$.

La détérioration de la surface peut être due à de l'usure ou à une déformation plastique de la surface. Cette dernière hypothèse est invalidée par l'absence de bourrelet avant la trace d'usure (figure 4.15c). Une déformation plastique du mica laisserait deux bourrelets de chaque côté de l'aire usée visible sur le large balayage quelque soit le sens du balayage.

La dégradation de la surface par un processus d'usure semble plus probable. L'usure de la surface du mica sur des épaisseurs comparables (2 \AA) a été reportée par *Kopta* [Kop01]. Elle attribue cette usure à l'arrachement des couches SiO_3 de la surface du mica (cf. figure C.1. Cette création de défauts conduisant à l'amorphisation de la surface comme le montre la figure 4.14c. Rappelons qu'à méso échelle nous n'avons pas détecté d'usure de la surface.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre après avoir décrit brièvement le phénomène de stick-slip, nous nous sommes attachés à développer les méthodes de calcul nous permettant de mesurer le mouvement de la pointe à la surface de l'échantillon ainsi que les forces de frottement.

Les points suivants ont été mis en évidence:

- Pendant la phase dite de collage la pointe se déplace dans les minima de potentiel.
- La surface de mica est soumise à un phénomène d'usure dès les faibles forces.
- Les forces de frottement mesurées à l'air sont proches de celles obtenues à méso échelle.
- Dans le cas de $NbSe_2$, le comportement tribologique ne semble pas influencé par l'atmosphère. Ce résultat est différent de celui obtenu à méso échelle. La nature différente des processus d'interactions entre les surfaces frottantes à méso échelle et à l'échelle atomique peuvent être à l'origine de ces différences.

Dans le chapitre suivant nous discutons à partir de modèles existants ces résultats différents et proposons des hypothèses permettant de les expliquer.

Chapitre 5

Conclusion: étude comparative du comportement tribologique à méso échelle et à l'échelle atomique

L'objectif de cette étude est d'appréhender l'origine moléculaire des processus dissipatifs d'énergie mis en jeu au cours du frottement. Afin de mener à bien ces travaux, nous avons choisi d'étudier le frottement à l'échelle atomique à l'aide d'un AFM/FFM sur des surfaces modèles, mica, HOPG et $NbSe_2$. Préalablement à toute étude, nous avons développé une méthode permettant d'extraire quantitativement des grandeurs tribologiques. Les comportements tribologiques sous air et sous argon ont été étudiés à deux échelles:

- méso échelle caractérisée par des vitesses de balayage de la pointe élevées ($\approx 30 \mu m.s^{-1}$) et des aires de balayage importantes ($5 \mu m * 5 \mu m$).
- échelle atomique caractérisée par des vitesses de balayage faibles ($30 nm.s^{-1}$) et des aires de balayage réduites inférieures à $10 nm * 10 nm$

Dans ce chapitre, nous présentons de façon comparative les principaux résultats obtenus à méso échelle et à l'échelle atomique sur l'ensemble des composés. Les différences de comportement seront interprétées à l'aide de deux approches, l'une basée sur le modèle de *Tomlinson* [Tom29] et l'autre basée sur le modèle de Postnikov [Pos78]. Ces modèles sont présentés en annexe.

• Comparaison entre les résultats obtenus à méso échelle et à l'échelle atomique.

L'ensemble des courbes $F_F(F_N)$ obtenues à méso échelle et à l'échelle atomique sont présentées sur les graphes de la figure 5.1a pour le graphite et 5.1b pour $NbSe_2$. Les

courbes obtenues pour le mica ne sont pas présentées car nous n'avons pas pu obtenir d'images exploitables à l'échelle atomique à cause de l'usure de la surface. Nous ne pouvons donc comparer les forces de frottement obtenues aux deux échelles. Les résultats sont regroupés dans le tableau récapitulatif 5.1

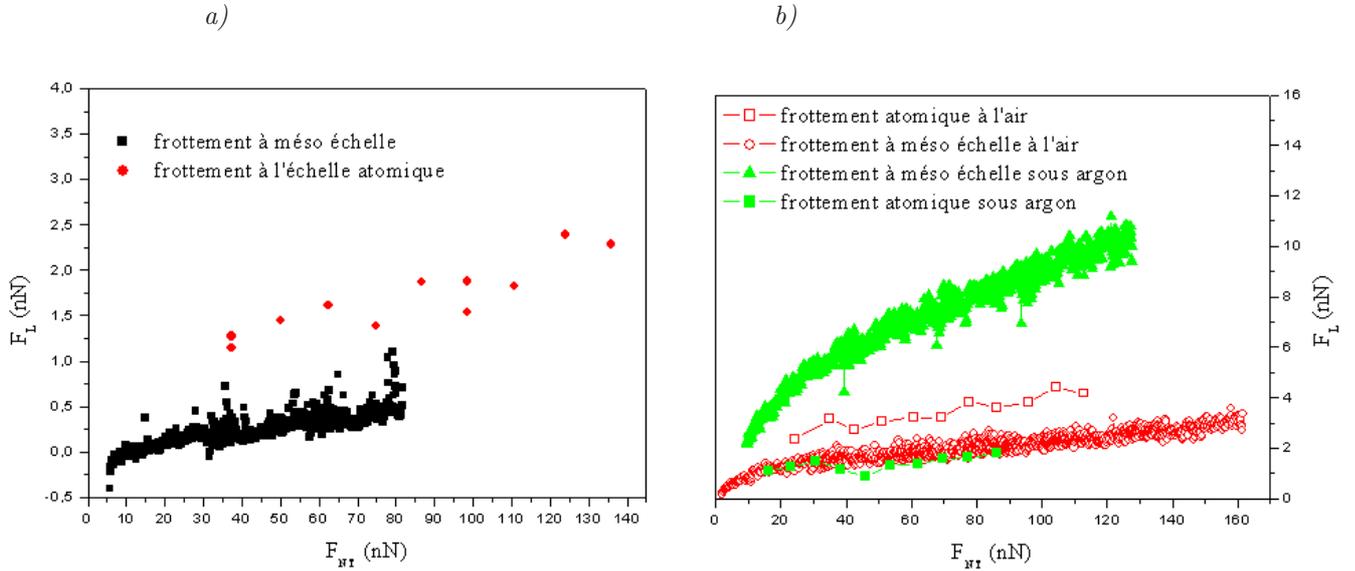


FIG. 5.1 – Courbes à l'échelle atomique et à méso échelle obtenues pour a) HOPG, b) $NbSe_2$.

	NbSe2		HOPG		mica	
	méso	atomique	méso	atomique	méso	atomique
contact	JKR		linéaire		DMT ou linéaire	
$\overline{F_L}$ (nN)						
air	0-3	2-3	0-1	1-2.5	0.5-2.5	usure
argon	2-10	1-2	0-1		3-11	
τ (GPa)						
air	20				240	
argon	47					
μ_d						
air	0.01	0.01			0.22	
argon	0.05	0.008			0.53	
μ						
air			<0.01	<0.01	0.22	
argon			<0.01			

TAB. 5.1 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus à méso échelle et à l'échelle atomique.

Les principales différences observées sont les suivantes:

- Les forces de frottement mesurées à l'air pour HOPG et $NbSe_2$ sont du même ordre de grandeur aux deux échelles.

– L'influence de l'atmosphère est plus marquée à méso échelle qu'à l'échelle atomique.

• **Hypothèses avancées pour interpréter la différence de comportement tribologique à l'échelle atomique et à méso échelle.**

A l'échelle atomique le mouvement discontinu de la pointe est très bien décrit par le modèle de *Tomlinson* [Tom29] [Annexe B]. Pendant la phase dite de collage la vitesse de déplacement de la pointe est très faible ce qui permet la formation de liaisons entre les surfaces. Pendant la phase de glissement la pointe passe très rapidement d'un minimum de potentiel à un autre. Les pertes d'énergie ont vraisemblablement lieu dans les phases non adiabatiques de formation, de rupture des liaisons et de glissement (figure B.1)

Plusieurs équipes utilisent le modèle de *Tomlinson* pour comprendre l'influence de différents paramètres tels que la raideur du microlevier, la force normale [FF04] ou encore la vitesse de balayage [FF05] [SBGE04], sur le frottement à l'échelle atomique. Dans le modèle mathématique utilisé, le frottement est proportionnel à la vitesse de la pointe, les phénomènes irréversible étant plus importants à forte vitesse ainsi $F_F = \gamma \dot{x}_m$, γ étant un terme d'amortissement.

Nous avons utilisé ce modèle mathématique pour calculer la force de frottement de la pointe aux deux échelles.

La force de frottement F_F en fonction de la position du tube piezo électrique (x_T) est reportée sur la figure 5.2a pour la vitesse utilisée à l'échelle atomique (30 nms^{-1}) et sur la figure 5.2b pour celle utilisée à méso échelle ($30 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$). Le terme d'amortissement utilisé pour les calculs est le même dans les deux cas.

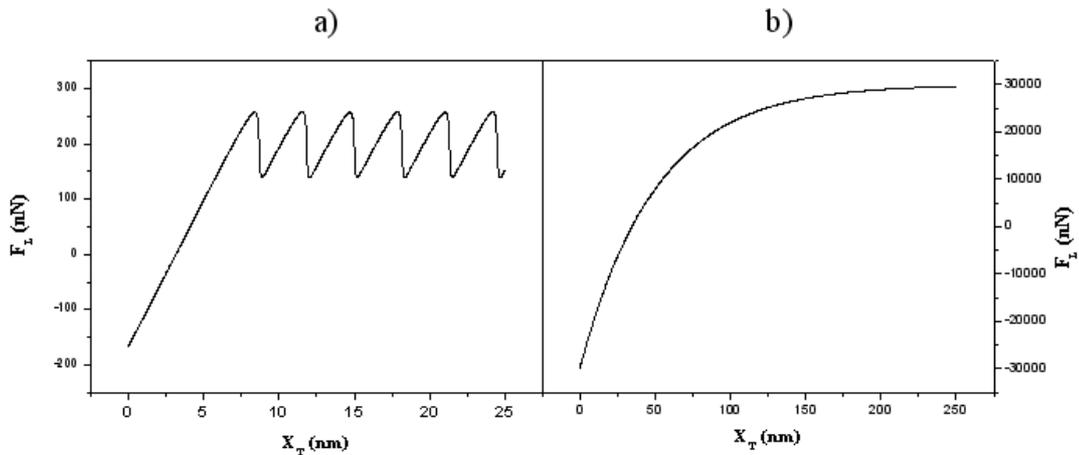


FIG. 5.2 – Evolution de la force de frottement en fonction de la position du tube piezo électrique (x_T) a) à l'échelle atomique et b) à méso échelle.

Deux points importants sont mis en évidence:

- Le phénomène de stick-slip disparaît pour les vitesses supérieures à ($30 \mu\text{ms}^{-1}$). La pointe se déplace donc de façon continue à la surface de l'échantillon.
- La force de frottement est 100 fois plus élevée aux fortes vitesses. Ce résultat est différent de celui obtenu expérimentalement.

Le terme d'amortissement n'est donc pas le même en fonction de l'échelle de mesure indiquant que les phénomènes dissipatifs mis en jeu ne sont pas identiques.

Pour expliquer le frottement à méso échelle, il convient donc d'utiliser un autre modèle.

A cette échelle la vitesse de balayage est telle que la pointe ne reste pas collée sur les minima de potentiel. Elle "voit" donc défiler le potentiel périodique de la surface antagoniste pendant le balayage. Le mécanisme dissipatif proposé repose sur le modèle de *Postnikov* [Pos78]. La dissipation d'énergie induite par l'alternance de phases d'attraction et de répulsion se fait par vibration du système.

Les mécanismes de dissipation d'énergie sont donc différents aux deux échelles. Nous avons représenté schématiquement le modèle de Tomlison sur la figure B.1 et celui de Postnikov sur la figure B.4

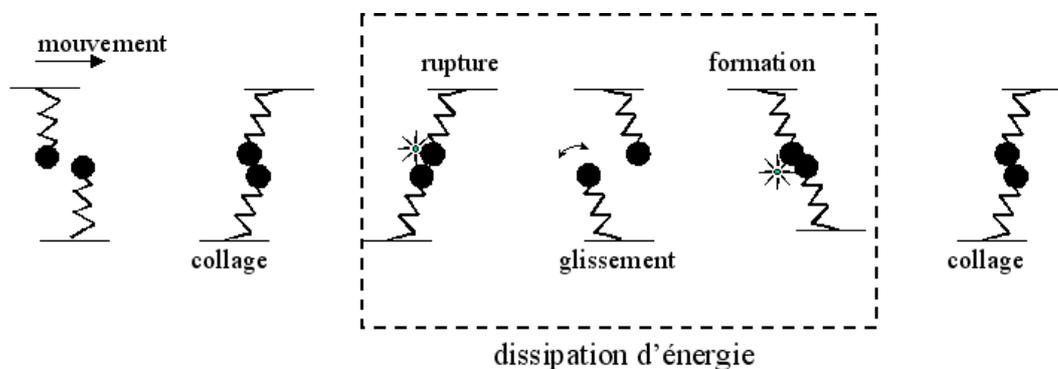


FIG. 5.3 – Représentation schématique du modèle de Tomlison.

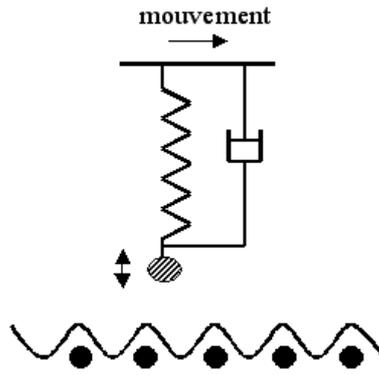


FIG. 5.4 – Représentation schématique du modèle de Postnikov.

• **effet de l’atmosphère.**

Le rôle différent de l’atmosphère sur le comportement tribologique observé aux deux échelles peut s’expliquer par la nature différente des interactions entre les surfaces frottantes.

- Le mouvement continu de la pointe laisse supposer qu’elle glisse à la surface des molécules d’eau par un processus similaire à celui de l’ ”aqua planing”. Le nombre de molécules adsorbées étant plus élevé à l’air que sous argon, le potentiel d’interaction est plus faible. Selon le modèle de Postnikov on montre que μ dépend de la distance h de la pointe à la surface :

$$\mu = \frac{K}{h^n}, \quad 2 \ll n \leq 6 \quad (5.1)$$

-Lors du mouvement discontinu de la pointe (faible vitesse) les molécules d’eau piégées sous le contact pourraient s’échapper grâce à une action mécanique de la pointe pendant la phase de collage. Le nombre de molécules d’eau piégées entre les surfaces frottantes serait alors quasiment le même sous air et sous argon.

• **Perspectives.**

Dans cette étude nous avons fait varier les énergies d’interaction entre les surfaces frottantes en effectuant des tests tribologiques sous différentes atmosphères et à différentes vitesses. Cependant la corrélation observée entre l’énergie d’interaction et la force de frottement reste qualitative. La quantification de cette corrélation nécessite de développer les points suivants:

–Etude des propriétés tribologiques des matériaux lamellaires et de leurs composés d'intercalation.

Nous étudierons ainsi le comportement tribologique de ces matériaux en fonction de l'énergie d'interaction interfeuillet. En effet, la présence d'un gap de Van der Waals dans ces matériaux permet de faire évoluer leur géométrie (dilatation de leur axe c) [GPG⁺93] et leur structure électronique par intercalation (par voie chimique, électrochimique) d'atomes électro-donneurs ou électro-accepteurs modifiant ainsi de façon contrôlée l'énergie interfeuillet. (cf. figure 5.5). Cette énergie pourra être calculée à l'aide de la détermination de leur structure électronique expérimentalement par EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) et théoriquement par calcul ab-initio (méthode LMTO-ASA ou FLAPW)

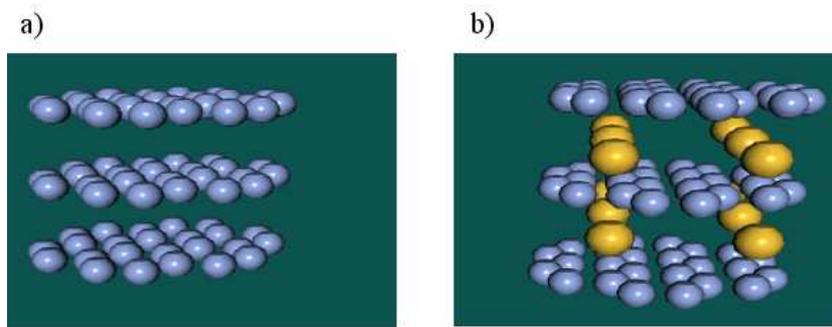


FIG. 5.5 – Représentation schématique a) d'un composé lamellaire, b) d'un composé lamellaire intercalé.

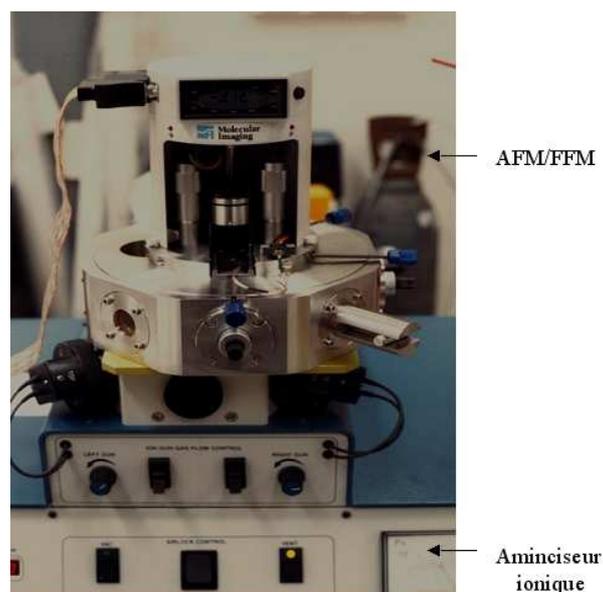


FIG. 5.6 – AFM/FFM couplé à un dispositif de préparation d'échantillon par décapage ionique.

– Etude des propriétés tribologiques sous ultra vide .

Afin d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux (sans contaminant sur la surface) nous poursuivrons ce travail en analysant les propriétés tribologiques sous ultra vide. La construction, en collaboration avec les sociétés Molecular Imaging et Gatan Inc, d'un AFM/FFM couplé à un dispositif de préparation d'échantillon par décapage ionique (cf. figure 5.6) permettra de réaliser ces expériences. Ce dispositif permettra également de mesurer l'influence d'éléments adsorbés de façon contrôlée (O_2 , H_2O , SO_2 , CH_4 ...) sur les propriétés tribologiques.

Annexe A

Microscope à Force Atomique

A.1 Description détaillée du microscope.

La photo du microscope est montrée sur la figure A.1.

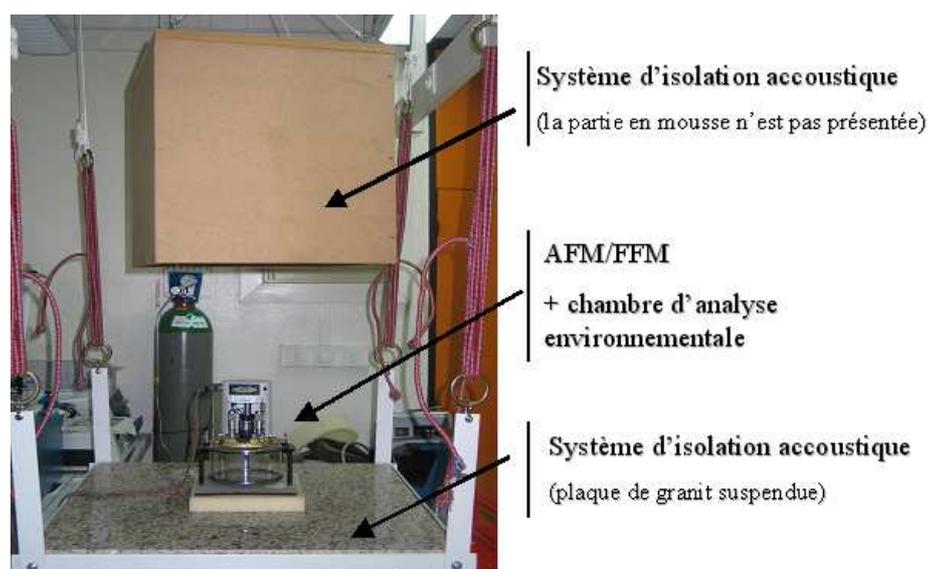


FIG. A.1 – Photo du microscope

Dans l'AFM/FFM que nous utilisons, le porte échantillon est monté sur un support fixe et le microlevier auquel est rattaché la sonde est placé sous un tube piezo-électrique. La pointe, fixée à l'extrémité du microlevier, peut ainsi balayer la surface de l'échantillon de façon très précise. Les forces d'interactions entre la pointe et la surface analysée déforment le microlevier. Ces mouvements de flexion et de torsion, sont alors détectés grâce à un système optique. En effet le microlevier possède au dessus de la pointe, une petite surface catoptrique qui sert à réfléchir un rayon laser de telle façon que même une faible déformation soit détectée à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants. Grâce aux

signaux de ce détecteur une boucle de rétroaction maintient la position verticale du microlevier constante, ce sont alors les dilatations et contractions du piezo qui permettent d'obtenir la topographie de surface de l'échantillon.

Une représentation schématique du FFM est reportée sur la figure A.2. Il s'agit d'une coupe faite dans le sens de la hauteur. On représente ainsi tous les éléments essentiels de l'instrument. Sur la figure 2 on peut voir la photo du microscope avec le capot ouvert.

L'échantillon est posé sur une plaque en acier qui se fixe sur les trois vis micrométriques (1) aimantés à leur extrémités. La vis arrière est motorisée (2) et permet de rapprocher ou d'éloigner l'échantillon de la sonde. Le support du microlevier auquel est rattaché la pointe est coincé dans une pièce en acier. Ce dispositif, que nous avons mis au point, permet de changer facilement de pointe. Un système magnétique permet de solidariser l'ensemble à l'extrémité du tube piezo électrique (4). Cette céramique autorise les déplacements dans les trois directions de l'espace permettant ainsi au microlevier de balayer la surface de l'échantillon. Les mesures de forces sont faites grâce au système optique dont la diode laser est enfermée dans son compartiment (5).

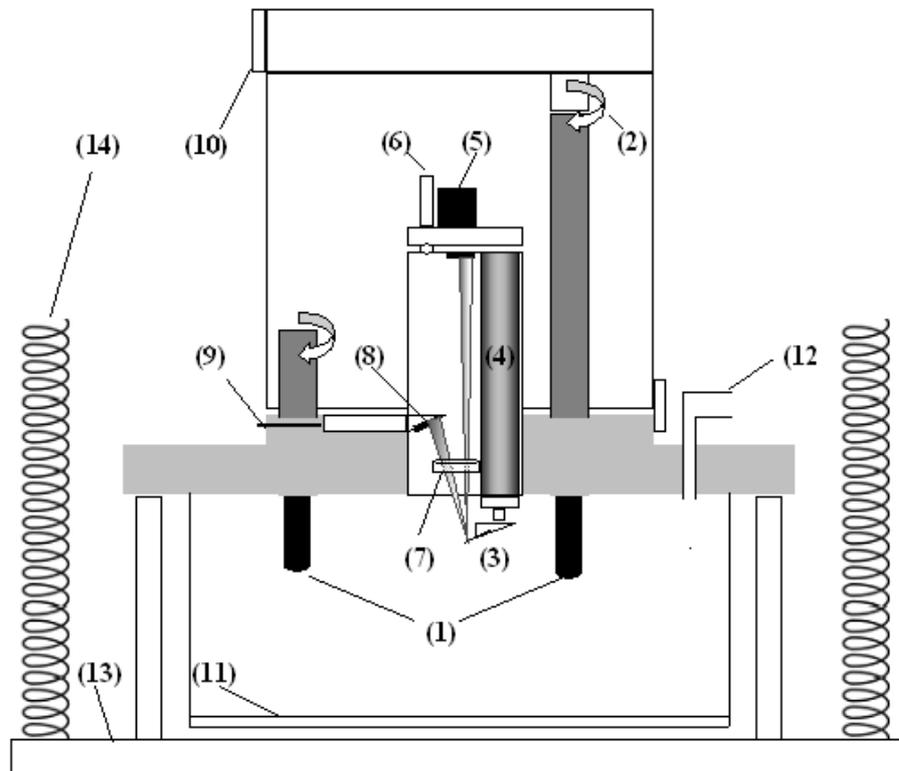


FIG. A.2 – Représentation schématique de l'AFM. L'échelle n'est pas respectée. Voir le texte pour la description des différentes parties. Les connections électriques ne sont pas représentées.

Pour aligner le laser sur la surface réfléchissante du microlevier on utilise deux vis (6) avec lesquelles on peut déplacer le spot suivant les directions x et y . Celui-ci est focalisé sur l'extrémité du microlevier grâce à la lentille (7). Le faisceau réfléchi arrive sur le photo-détecteur à quatre cadrans (8) en repassant par la lentille. Avant de commencer l'expérience, on règle la position du détecteur en le déplaçant suivant x et y avec deux vis (9). Sur le cadran (10) du capot on peut alors lire la tension d'offset. La chambre d'analyse (11) permet de travailler sous différentes atmosphères.

A.2 Dispositif sous atmosphère contrôlée

La chambre d'analyse de $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ (11) permet de travailler sous différentes atmosphères. Un système magnétique lui permet d'être solidaire de l'AFM. L'adduction de gaz a lieu par de petits tuyaux (12) situés à l'arrière du capot.

Avant le début des expériences sous argon la chambre d'analyse est dégazée à fort flux pendant 4h à 5h. Les tests sont ensuite réalisés à flux constant. Le débit de gaz est de l'ordre 20 cl.s^{-1} . Il est choisi de sorte que les images obtenues ne soient pas perturbées. Il faut s'assurer que celles ci soient résolues pendant la mesure.

A.3 Dispositif anti vibrationnel.

L'ensemble du dispositif est schématisé sur la figure A.3.

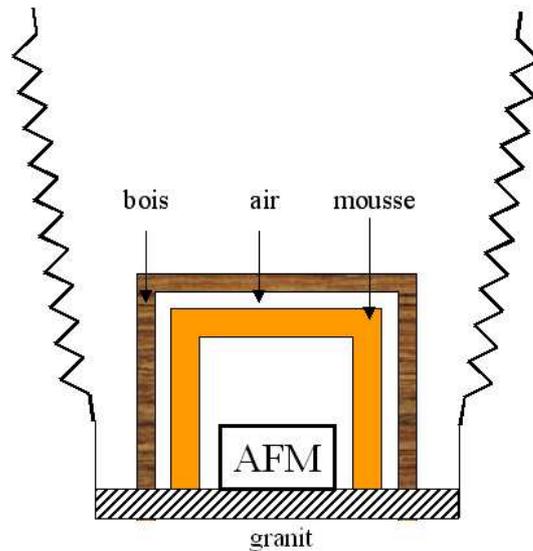


FIG. A.3 – Représentation schématique du système d'isolation.

Pour obtenir des cartographies de la surface à l'échelle atomique et à méso échelle, il faut isoler l'AFM/FFM des vibrations.

L'isolation accoustique est réalisée grâce à un système triple. Le microscope est recouvert d'une boîte en mousse et d'une boîte en médium, les deux étant séparées par une lame d'air.

L'ensemble est posé sur une plaque de granit d'environ 30kg suspendue par des élastiques représentés par des ressorts (14). Ce système d'isolation mécanique a une fréquence de résonance à 1.5 Hz ce qui permet d'atténuer la majorité des vibrations mécaniques environnantes.

Annexe B

Les modèles

B.1 Modèle de Tomlinson

A l'échelle atomique le mouvement discontinu de la pointe est très bien décrit par le modèle de *Tomlinson* [Tom29]. Pendant la phase dite de collage la vitesse de déplacement de la pointe est très faible ce qui permet la formation de liaisons entre les surfaces. Pendant la phase de glissement la pointe passe très rapidement d'un minimum de potentiel à un autre. Les pertes d'énergie ont vraisemblablement lieu dans les phases non adiabatiques de formation, de rupture des liaisons et de glissement (figure B.1

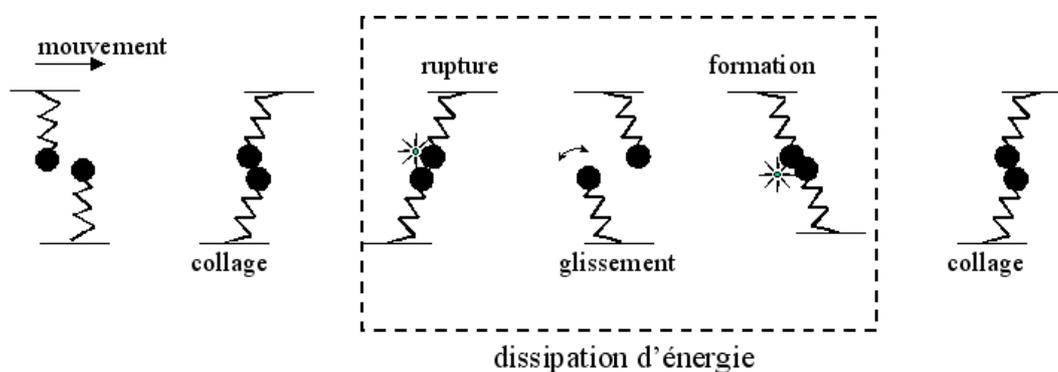


FIG. B.1 – Représentation schématique du modèle de Tomlinson.

Le modèle de Tomlinson est appliqué pour décrire le mouvement à deux dimensions de la pointe en AFM/FFM. L'extrémité de la pointe est représentée par un atome dans un potentiel périodique représentant les interactions avec une surface rigide lisse à l'échelle atomique. Le microlevier de masse m est assimilé à un ressort. Le système représentant un AFM/FFM utilisé en mode force-constante est schématisé sur la figure B.2

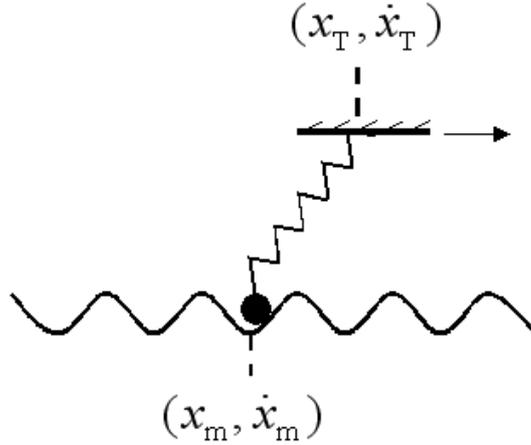


FIG. B.2 – Représentation schématique du système pointe/potential d'interaction périodique.

Avant de présenter l'équation du mouvement de la pointe nous nous arrêterons sur l'expression du potentiel d'interaction et des forces agissant sur la pointe.

- **Le potentiel d'interaction.**

Le microscope est utilisé en mode force constante, la pointe reste à une position d'équilibre dans la direction z [TZT91], [Tom93] quelque soit la position de la pointe sur la surface. Ainsi le potentiel d'interaction total V_{int} est réduit à un potentiel effectif à deux dimensions $V(x_m, y_m)$ qui dépend de la position de la pointe (x_m, y_m) sur la surface. L'origine est prise au début du balayage.

Hölscher et al. proposent un potentiel simple qui conserve la symétrie de la surface. Ainsi l'expression du potentiel est:

$$V(x_m, y_m) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a_x}x_m\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a_y}y_m\right) \quad (\text{B.1})$$

a_x et a_y reprennent la symétrie des minima de potentiel d'interaction.

D'autres types de potentiels sont parfois utilisés dans la littérature. Par exemple *Sasaki et al.* [?] utilisent le potentiel de Lennard-Jones en tenant compte de toutes les interactions atomiques de la surface.

- **Les forces agissant sur la pointe**

La pointe est soumise à trois forces, la force de rappel du microlevier, la force qui dérive du potentiel d'interaction, et la force de frottement.

++ Les forces de rappel du microlevier suivant X et Y dépendent de la position de la pointe par rapport à celle du tube piezo électrique x_T . Rappelons que F_{Lx} agit dans le sens du balayage et que F_{Ly} agit perpendiculairement au balayage. Les expressions de ces forces sont:

$$F_{Lx} = k_T(x_m - x_T), \quad F_{Ly} = k_Y(x_m - x_T) \quad (\text{B.2})$$

- k_T, k_Y sont les raideurs en torsion et flexion du microlevier.
- x_m, y_m sont les positions de la pointes sur la surface suivant les directions X et Y
- x_T, y_T sont les positions du piezo suivant les directions X et Y

++ La forme de l'énergie dissipée n'est pas connue. Dans le modèle mathématique utilisé le frottement est proportionnel à la vitesse de la pointe, les phénomènes irréversibles étant plus importants à forte vitesse ainsi $F_F = \gamma \dot{x}_m$, γ étant un terme d'amortissement. On fait également l'hypothèse que le terme d'amortissement γ ne dépend pas de la direction du mouvement suivant X et Y . Par contre la force dissipative est à deux dimensions ainsi:

$$F_{Fx} = -\gamma \dot{x}_m, \quad F_{Fy} = -\gamma \dot{y}_m \quad (\text{B.3})$$

- \dot{x}_m et \dot{y}_m sont respectivement les vitesses de la pointe suivant X et Y .

++ Les forces qui dérivent du potentiel d'interaction sont calculées en tout point de la surface à partir du potentiel d'interaction.

$$F_{Vx} = -\frac{\partial V(x_m, y_m)}{\partial x_m}, \quad F_{Vy} = -\frac{\partial V(x_m, y_m)}{\partial y_m} \quad (\text{B.4})$$

• Equation du mouvement

L'équation du mouvement de la pointe dans un potentiel périodique à deux dimensions pour un AFM/FFM utilisé en mode force-constante est donné par les relations suivantes:

$$m\ddot{x}_m = k_T(x_T - x_m) - \frac{\partial V(x_m, y_m)}{\partial x_m} - \gamma \dot{x}_m \quad (\text{B.5})$$

$$m\ddot{y}_m = k_Y(y_T - y_m) - \frac{\partial V(x_m, y_m)}{\partial y_m} - \gamma \dot{y}_m \quad (\text{B.6})$$

La solution exacte de ces équations différentielles du second ordre couplées ne peuvent être obtenues de façon analytique.

Pour résoudre le système une approche numérique est nécessaire, tous les résultats

présentés dans le mémoire ont été obtenus par la méthode BDF (backward differation formula) de la librairie de programmation IMSL.

Afin de mener à bien ce calcul et ne sachant pas la position des minima de potentiel, la pointe commence avec une vitesse nulle sur le bord gauche de l'aire de balayage ainsi ($\dot{x}_m, \dot{y}_m = 0$). L'enregistrement commence à la fin du premier balayage, la position de la pointe est alors déterminée par le potentiel d'interaction [HSW97].

Le modèle permet reproduire le mouvement de la pointe et sa vitesse à l'intérieur du potentiel d'interaction en fonction de la position du piezo, soit respectivement $(x_m, y_m) = f(x_T, y_T)$ et $(\dot{x}_m, \dot{y}_m) = f(x_T, y_T)$.

Pour comparer le modèle aux mesures expérimentales les forces latérales F_{Lx} et F_{Ly} (figure B.3 a et B.3 b) sont tracées en fonction de la position du tube piezo électrique.

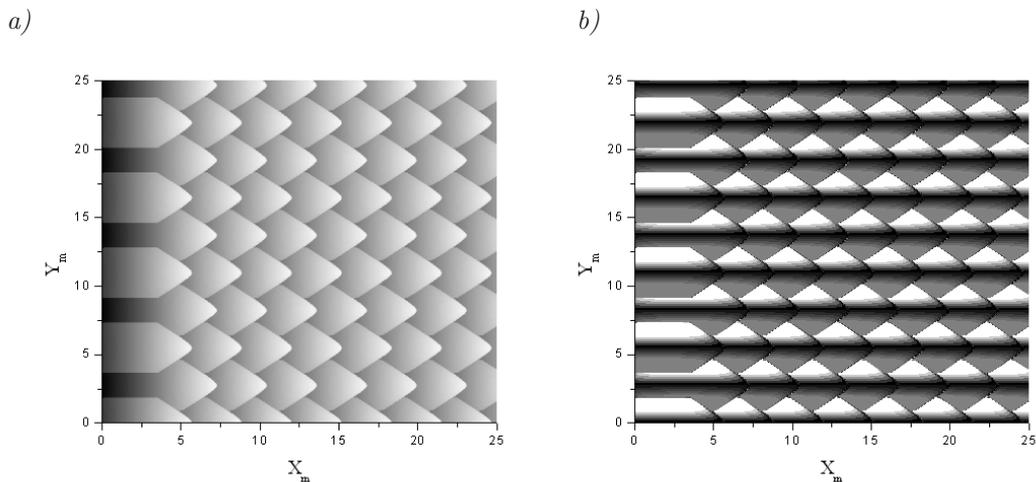


FIG. B.3 – Cartographies simulées a) de F_{Lx} , b) de F_{Ly} .

Notons que le modèle mathématique basé sur la théorie de Tomlinson est très utilisé pour comprendre l'influence de différents paramètres tels que la vitesse de balayage [FF05], la raideur du microlevier ou encore la force normale [FF04], [SBGE04], sur le frottement à l'échelle atomique. Le cas simple d'un contact mono atomique peut être étendu au contact de deux surfaces lisses à l'échelle atomique en utilisant le modèle de Frenkel-Kontorova-Tomlinson décrit par *Gyalog et al.* [GT97].

B.2 Modèle de Postnikov

A méso échelle la vitesse de balayage est telle que la pointe ne reste pas collée sur les minima de potentiel. Elle "voit" donc défilier le potentiel périodique de la surface. Le mécanisme dissipatif proposé repose sur le modèle de *Postnikov* [Pos78]. La dissipation

d'énergie induite par l'alternance de phases d'attraction et de répulsion se fait par vibration interne du système.

L'analogie mécanique consiste en un atome lié au réseau par l'intermédiaire d'une liaison élastique et d'un amortisseur.

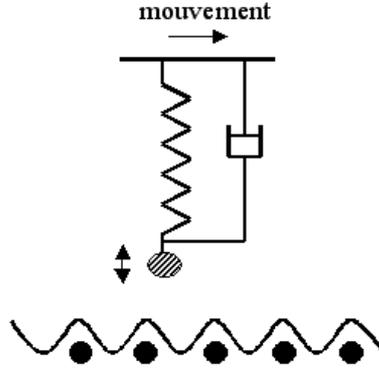


FIG. B.4 – Représentation schématique du modèle de Postnikov.

• **Les forces agissant sur la pointe**

Quand le potentiel d'interaction se déplace, les pertes d'énergie se font par vibration du réseau. La pointe oscille donc autour de sa position d'équilibre, on note r sont déplacement. La pointe est soumise à trois forces, la force de rappel, la force électrique, et la force de frottement.

++ La force de rappel est de la forme

$$F_r = mw_0^2 r \quad (\text{B.7})$$

avec w_0 la pulsation propre de l'oscillateur constitué par l'atome lié au réseau.

++ La force de frottement est supposée proportionnelle à la vitesse de la pointe.

$$F_{Fr} = \gamma \dot{r} \quad (\text{B.8})$$

– \dot{r} est la vitesses de la pointe et γ le terme d'amortissement.

++ La force électrique, créée par un champ électrique oscillant, agissant sur une charge q , est de la forme:

$$F_E = qE_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{B.9})$$

avec

$$E_0 \propto \frac{1}{h^n}, \quad 2 < n < 4 \quad (\text{B.10})$$

n dépend de la nature des forces d'interaction.

- w est la pulsation du réseau: $w = 2\pi\dot{x}_m/a$. La vitesse de déplacement du potentiel étant \dot{x}_m et sa périodicité a .

• Equation du mouvement

L'équation du mouvement de la pointe est donnée par les relations suivantes:

$$m\ddot{\underline{x}} - \gamma\dot{\underline{x}} - mw_0\underline{x} = qE_0e^{-iwt} \quad (\text{B.11})$$

La résolution de cette équation différentielle donne l'expression du mouvement oscillant de la pointe.

$$\underline{x} = \frac{qE_0}{m(w_0^2 - w^2) - i\gamma w} e^{-iwt} = K'''E_0e^{-iwt} \quad (\text{B.12})$$

L'amplitude de la force de frottement est donc de la forme:

$$F_{Fr} = K''E_0 \quad (\text{B.13})$$

En supposant que le travail de la force de frottement F_F qui s'oppose au déplacement de la pointe à la surface de l'échantillon est intégralement dissipée par les vibrations du réseau, on peut écrire:

$$F_F = K'E_0 \quad (\text{B.14})$$

Finalement

$$F_F = \frac{K}{h^n}, \quad 2 < n < 4 \quad (\text{B.15})$$

La force de frottement de frottement dépend de la distance entre la pointe et la surface.

Annexe C

Structure des matériaux

Dans cette annexe nous rappelons brièvement la structure des matériaux étudiés: HOPG, $NbSe_2$ et mica.

C.1 Structure du mica muscovite

La formule complète du mica est $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$, tous les constituants sont repartis dans des feuillets de 10 Å d'épaisseur. Des ions K^+ sont localisés entre ces feuillets donnant des sites de clivage préférentiels [Kop01].

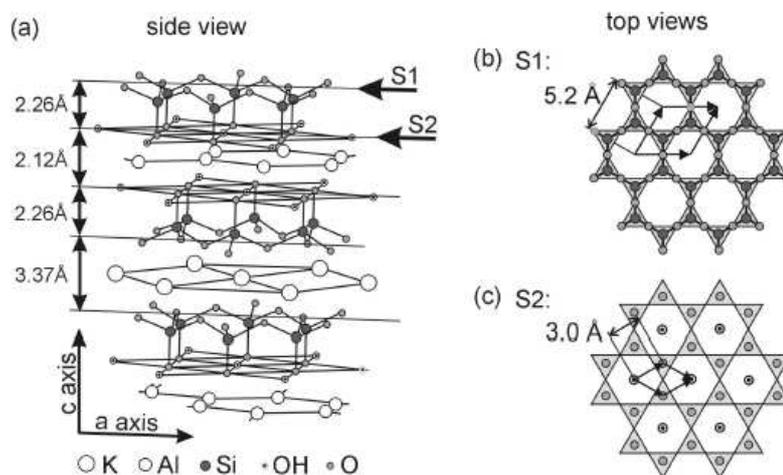


FIG. C.1 – Structure du mica [Kop01]

Les feuillets de mica utilisés dans cette étude ont été acheté à "Electron Microscopy Sciences".

C.2 Structure de 2H- $NbSe_2$

- Structure de 2H – $NbSe_2$

Le diséleniure de niobium appartient au groupe des métaux de transition. Il est constitué de feuillets dans lesquels des plans de métaux Nb sont pris en sandwich entre deux plans de chalcogènes Se formant de fortes liaisons covalentes $Se-Nb-Se$ [DWBJ87]. Les feuillets sont séparés par un gap de Van der Waals. Ce matériau se clive facilement suivant la direction (0001), laissant une surface propre et lisse à l'échelle atomique. La distance $Se-Se$ intrafeuille est de 3.4\AA . Entre deux feuillets les plans de niobium sont séparés d'une distance de 6.2\AA .

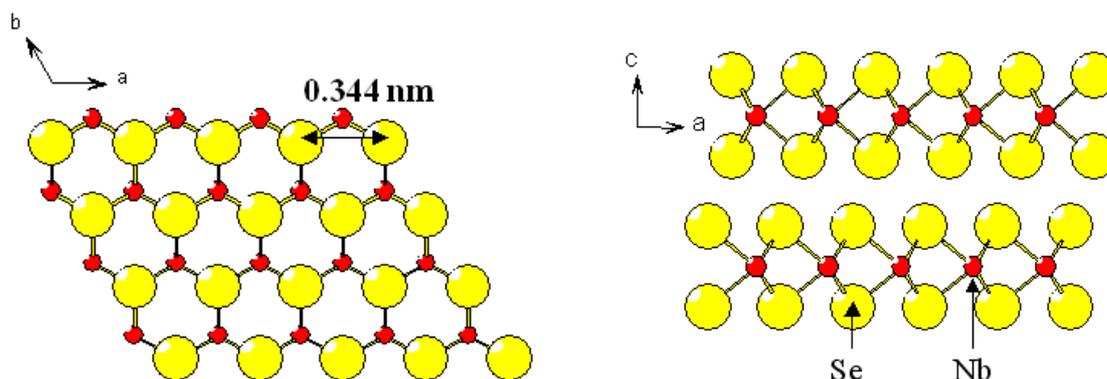


FIG. C.2 – Structure du $NbSe_2$.

Les feuillets de $NbSe_2$ qui ont servi à ce travail ont été gracieusement offerts par Daniel Lopez de "Nanofabrication Research Lab." des laboratoires Bell.

C.3 Structure de HOPG

La structure atomique de l'HOPG est bien connue, elle est schématiquement représentée sur la figure C.3. Les plans atomiques (feuille de graphène), séparés de 0.3354 nm , ne sont reliés que par de faibles liaisons de type Van der Waals [RB94]. Chaque feuillet est composé de multiples noyaux aromatiques. Les atomes de carbone sont localisés sur les sommets des hexagones et la distance carbone - carbone (C-C) est 0.1415 nm .

Chaque atome de carbone possède trois voisins situés au sommet d'un triangle équilatéral. Compte tenu du décalage entre les plans seuls trois atomes d'une cellule hexagonale ont un carbone en vis à vis appartenant au plan voisin. On distingue trois types de sites clairement visibles sur la figure de gauche:

- L'atome de carbone du site A a un atome de carbone en vis-à-vis sur le plan inférieur.
- L'atome de carbone du site B n'a pas d'atome de carbone en vis-à-vis sur le plan inférieur.

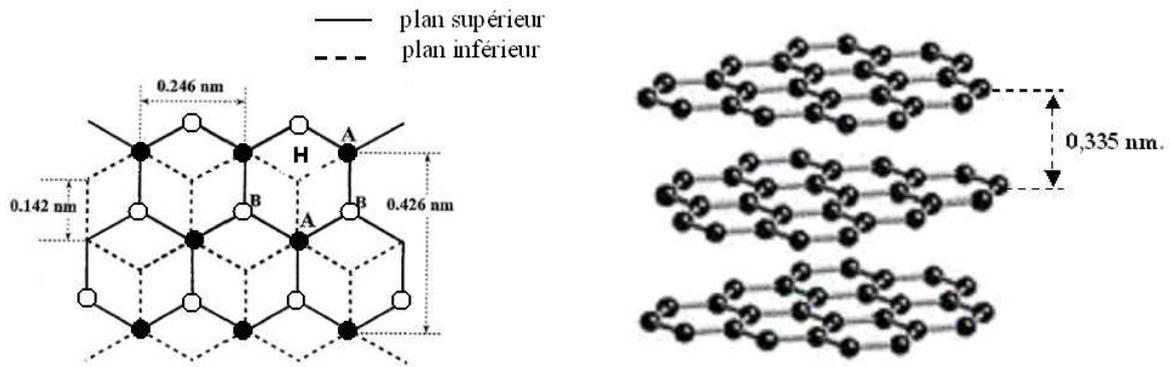


FIG. C.3 – Structure de HOPG.

- Il n'y a pas d'atome de carbone sur le site H mais il y a un atome de carbone en vis-à-vis sur le plan inférieur.

Les échantillons utilisés ont été achetés à "SPI supplies", il s'agit de graphite de type HOPG de grade 3.

Annexe D

Analyse quantitative du mouvement de la pointe

D.1 Méthode de mesure du déplacement de la pointe: "phase de glisse"

L'analyse quantitative du mouvement de la pointe est réalisée à partir de l'évolution de la force latérale en fonction du déplacement du tube piezo électrique. La figure D.1 est une représentation schématique de $F_L(x)$.

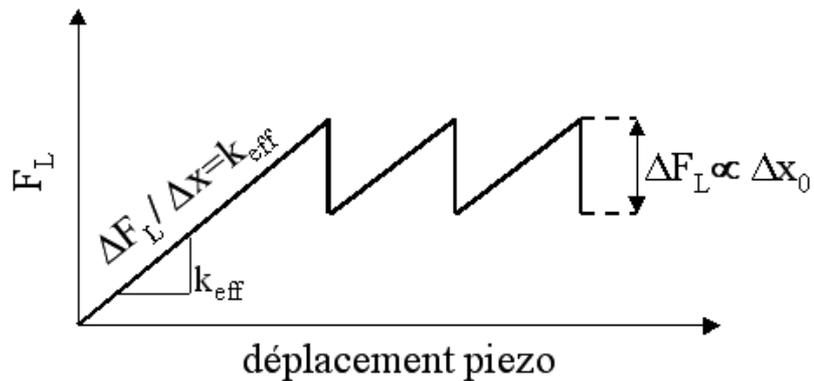


FIG. D.1 – représentation schématique d'un profil donnant l'évolution de F_L en fonction du déplacement du piezo.

Pendant la phase de glisse la brusque variation de la force latérale ΔF_{Lx} correspond à un déplacement de la pointe ΔX_0 . Ce déplacement est relié à la force latérale par l'expression:

$$\frac{\Delta F_{Lx}}{k_T} = \Delta X_0 \quad (\text{D.1})$$

Si les forces ont été quantifiées ΔX_0 se déduit directement de la courbe $F_{Lx}(x)$ avec:

$$k_T \approx \frac{1}{2} \left(\frac{L}{H} \right)^2 k_N \quad (\text{D.2})$$

Ce déplacement peut toutefois être calculé sans étalonnage préalable des forces comme le montre le paragraphe suivant.

Les expressions 2.11 et 2.7 donnant la relation entre F_L et V_L ainsi que celles entre F_N et V_N permettent de quantifier le déplacement de la pointe. Ces relations permettent d'écrire que:

$$\frac{F_L}{F_N} = \frac{3}{2} \frac{k_T}{k_N} \frac{f_d}{f_g} \frac{V_L - V_L^0}{V_N} \quad (\text{D.3})$$

En introduisant l'expression de la force normale donnée par la relation 2.25, on obtient:

$$\frac{F_L}{k_T} = \frac{3}{2} \frac{1}{\alpha} \frac{f_d}{f_g} (V_L - V_L^0) \quad (\text{D.4})$$

Rappelons que α est la pente de la courbe $V_N(z)$ (cf. figure 2.7), f_g et f_d sont les facteurs de calibrage du microscope. L'expression du déplacement de la pointe devient:

$$\frac{\Delta F_L}{k_T} = \Delta X_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\alpha} \frac{f_d}{f_g} \Delta V_L \quad (\text{D.5})$$

Le déplacement de la pointe pendant la phase de glissement du mouvement de stick-slip unidirectionnel peut être calculer sans quantifier les forces normale et latérale. Dans le paragraphe suivant nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur *HOPG* et *NbSe₂*.

D.2 Résultats expérimentaux sur *HOPG* et *NbSe₂*

Nous présentons dans ce paragraphe l'étude quantitative du mouvement de la pointe dans la phase de glisse en fonction de la force normale pour *NbSe₂* et *HOPG*.

Les figures D.2 et D.3 montrent les cartographies en forces latérales obtenues sur *HOPG* et *NbSe₂* au début, au milieu à la fin de la gamme de forces normales allant de

28 nN à 140 nN . Les conditions expérimentales sont sensiblement identiques pour les deux matériaux. Elles sont résumées dans le tableau D.1.

Le déplacement de la pointe ΔX_0 est mesuré dans les zones de stick-slip unidirectionnel sur les lignes de balayage présentant les contrastes les plus importants. Ces lignes de balayage sont représentées par des traits blancs sur les figures D.2a et D.3a.

	k_N (Nm^{-1})	F_N (nN)	F_{AD} (nN)
NbSe ₂	4.6	39 – 141	7.6
HOPG	4.2	28 – 140	13

TAB. D.1 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux

Le déplacement de la pointe ΔX_0 en fonction de la force normale est présenté sur le graphe D.4. Chaque point représente la moyenne des déplacements mesurés à chaque phase de glisse sur une ligne de balayage. Nous avons représenté les mesures faites sur trois lignes pour chaque force.

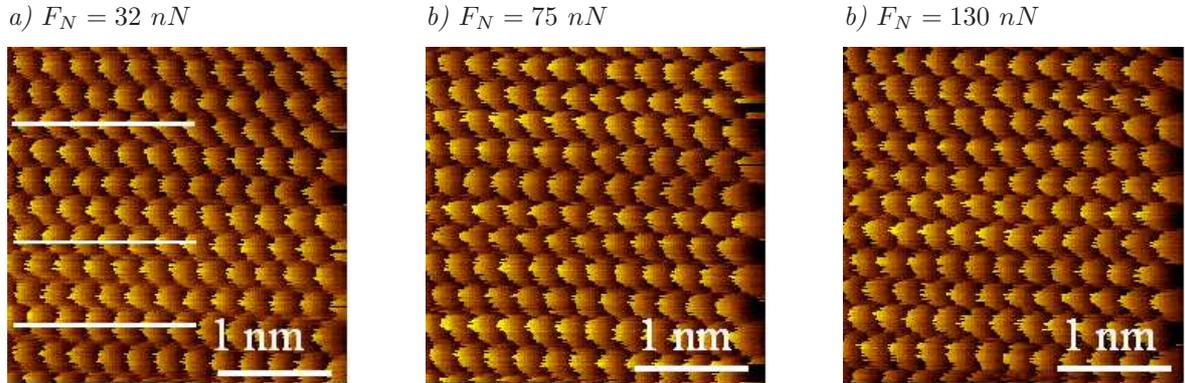
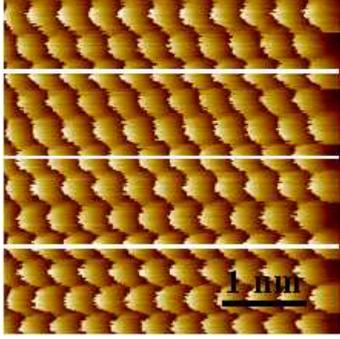
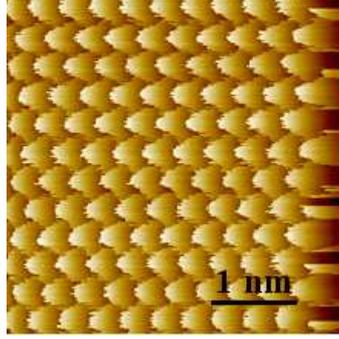
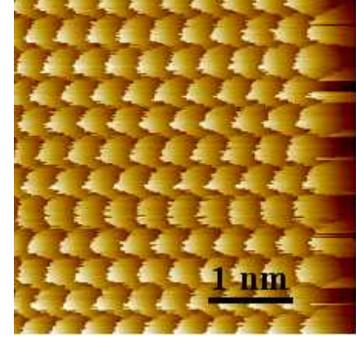


FIG. D.2 – Cartographies en forces latérales F_{Lx} d'une surface de HOPG.

On observe une faible évolution de l'amplitude avec la force normale appliquée variant de 30 nN à 150 nN . Dans le cas du NbSe₂, ΔX_0^N passe de 0.8 Å et 1 Å. Concernant HOPG ΔX_0^H varie de 0.5 Å à 0.6 Å. Les déplacements de la pointe mesurés pendant la phase de glissement sont très inférieurs à la distance séparant les minima de potentiel [$a^N = 3.4$ Å pour NbSe₂ et $a^H = 2.46$ Å pour HOPG].

Ce résultat est surprenant car on pourrait s'attendre à ce que pendant la phase de glissement, la pointe se déplace d'une distance séparant les minima de potentiel, soit a^N

a) $F_N = 28 \text{ nN}$

 b) $F_N = 80 \text{ nN}$

 b) $F_N = 140 \text{ nN}$

 FIG. D.3 – Cartographies en forces latérales F_{Lx} d'une surface de NbSe_2 .

pour NbSe_2 et a^H pour HOPG comme le montre la figure D.5.

Deux arguments peuvent être avancés pour expliquer cet écart:

- Le microlevier n'est pas le seul à se déformer au cours du déplacement du piezo. Il faut tenir compte de la déformation du contact et de la pointe.
- La pointe se déplace pendant la phase dite de "collage" à la surface de l'échantillon.

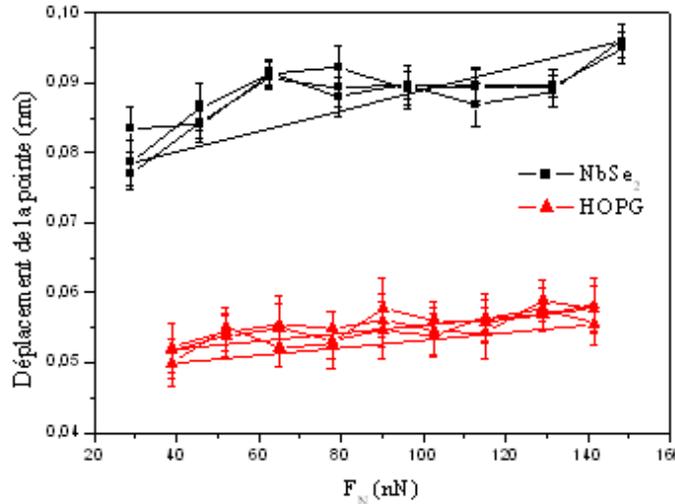


FIG. D.4 – Evolution du déplacement de la pointe pendant la phase de glisse. le déplacement de la pointe $\Delta X_0^{N,H}$ est faible par rapport à la périodicité $a^{N,H}$ des minima de potentiel.

• Prise en compte de la déformation du contact.

Le comportement élastique du système microlevier/pointe/contact peut être modélisé par quatre ressorts en série dont la raideur totale serait:

$$k_{\text{totale}} = \left(\frac{1}{k_{\text{contact}}} + \frac{1}{k_{\text{pointe}}} + \frac{1}{k_T} + \frac{1}{k_L} \right)^{-1} \quad (\text{D.6})$$

avec k_{contact} la raideur latérale du contact, k_{pointe} la raideur latérale de la pointe, k_T la raideur en torsion du microlevier et k_L sa raideur latérale.

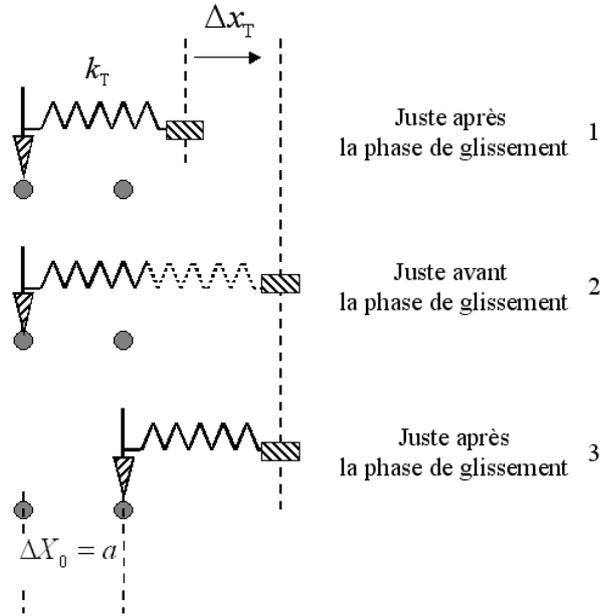


FIG. D.5 – Pendant la phase de glissement la pointe se déplace d'une distance $a^{N,H}$.

Dans ce cas un déplacement tube piezo électrique Δx_T dans le sens de balayage entraîne élongation des quatres éléments de la façon suivante:

$$\Delta x_T = \Delta x_c + \Delta x_p + \Delta x_{mT} + \Delta x_{mL} \quad (D.7)$$

où Δx_c , Δx_p et Δx_m correspondent aux élongations des ressorts schématisant respectivement le contact, la pointe et le microlevier. La figure D.6 est une représentation schématique du comportement élastique du système.

Dans ce cas, le déplacement de la pointe pendant la phase de glissement (c'est à dire entre les phases 2 et 3) est: $\Delta X_0 = a^{N,H} - \Delta x_c - \Delta x_p - \Delta x_{mL}$.

On peut estimer les déplacements relatifs de chacun des éléments en calculant leur constante de raideur.

- La raideur en torsion des microleviers utilisés a été calculée à partir de k_N mesuré expérimentalement à l'aide de l'expression D.2. Elle est de l'ordre de 60 Nm^{-1} .
- L'expression de la raideur latérale est [Bhu99]:

$$k_L = \left(\frac{W}{t} \right)^2 k_N \quad (D.8)$$

Cette raideur est estimée à partir de k_N et de la largeur W du microlevier mesurées expérimentalement. Pour l'épaisseur le constructeur annonce que $t = 1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Finalement la raideur latérale est de l'ordre de: $k_L = 150 \text{ N.m}^{-1}$.

- La raideur de la pointe est difficilement mesurable, *Lantz et al.* [LOHW7b] ont utilisé un calcul aux éléments finis pour l'évaluer. Ils montrent que la déformation de la pointe n'est pas négligeable par rapport à celle du microlevier. Pour une pointe de rayon de courbure de $R = 12 \text{ nm}$ ils calculent une raideur de $k_{\text{pointe}} = 84 \text{ Nm}^{-1}$ et pour une pointe de de rayon 50 nm , $k_{\text{pointe}} = 250 \text{ Nm}^{-1}$.

- La raideur du contact peut être calculée à partir du rayon de contact a entre la pointe et la surface:

$$k_{\text{contact}} = 8G^*a \quad (\text{D.9})$$

G^* est la contrainte de cisaillement réduite du couple de matériaux étudié. $G^* = 7 \text{ GPa}$ [LOWJ7a] pour NbSe_2/Si , dans le cas de HOPG/Si, $G^* = 5.7 \text{ GPa}$.

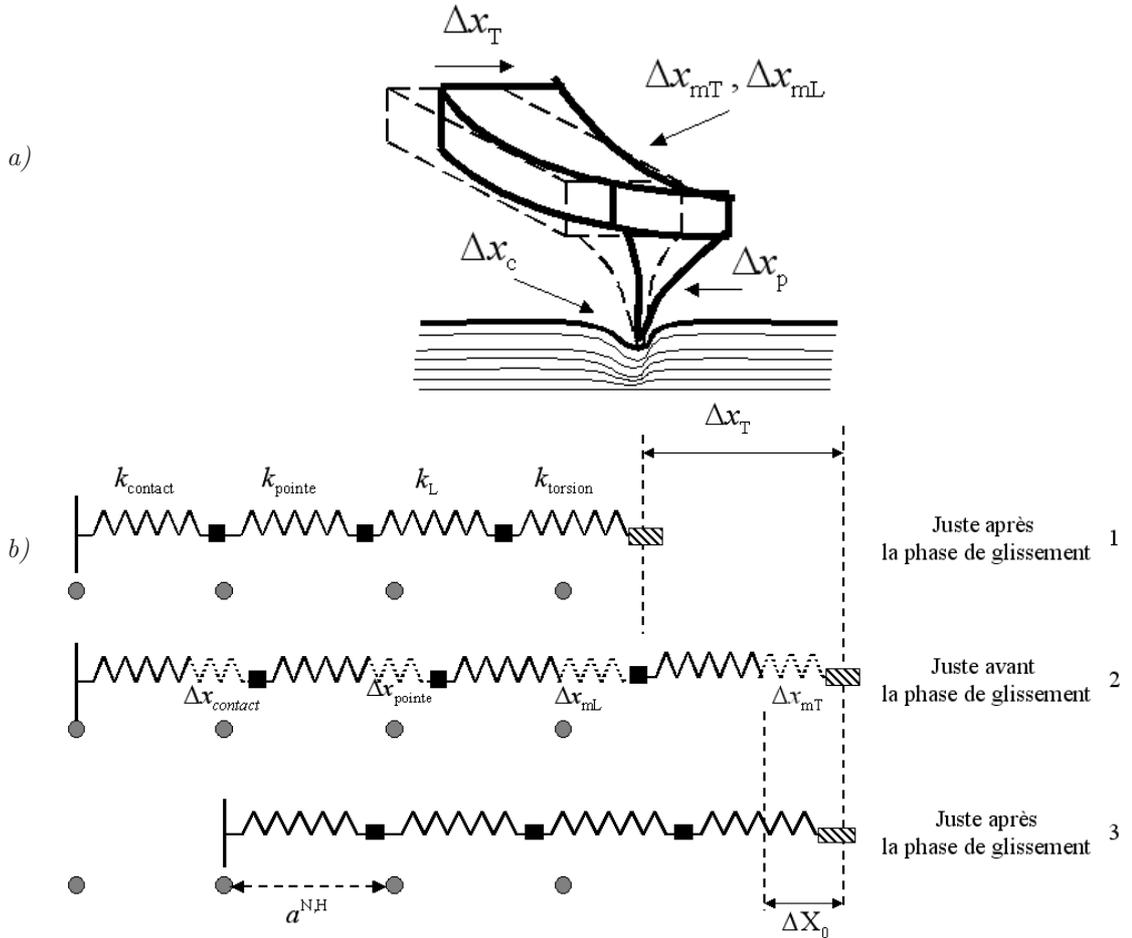


FIG. D.6 – a) Représentation schématique du contact. b) Analogie mécanique.

Pour NbSe_2 , le rayon de contact, nécessaire pour déterminer la raideur de contact, est calculé à partir de la théorie de JKR compte tenu des résultats obtenus à méso échelle. Dans ces conditions k_{contact} pour un pointe de rayon 60 nm varie de 200 Nm^{-1} à 350

Nm^{-1} pour des forces normales allant de 20 nN à 140 nN . Concernant le graphite la force latérale mesurée à méso échelle suit la loi d'Amonton, ce qui n'autorise pas le choix d'une théorie pour calculer l'aire en fonction de la force normale. La raideur de contact estimée pour une force de 10 nN , en utilisant la théorie de hertz pour calculer le rayon de contact est $k_{contact} = 133 Nm^{-1}$.

Quelque soit le matériau considéré k_T est inférieure à $k_{contact}$, k_{pointe} et $k_{latrale}$. Pendant la phase de collage le microlevier devrait être l'élément qui se déforme le plus.

En choisissant $k_T = 60 Nm^{-1}$, $k_{contact} = 200 Nm^{-1}$, $k_{pointe} = 250 Nm^{-1}$ et $k_{latrale} = 150 Nm^{-1}$, on a $\Delta X_0 \approx \frac{a^{N,H}}{2}$ ce qui est loin des grandeurs mesurées.

Pour expliquer les faibles déplacements de la pointe pendant la phase de glissement, on peut envisager le déplacement de la pointe pendant la phase dite de collage.

• **Prise en compte du déplacement de la pointe pendant la phase dite de collage.**

A partir du modèle présenté sur la figure D.5 un déplacement de la pointe de ε pendant la phase de collage se traduirait par un déplacement de la pointe pendant la phase de glissement de $\Delta X_0 = a^{N,H} - \varepsilon$.

Si seul le microlevier se déformait on aurait $\varepsilon^N = 2.4\text{\AA}$ et $\varepsilon^H = 1.8\text{\AA}$. Ces distances paraissent assez grandes, les faibles valeurs ΔX_0 mesurées résultent probablement des deux mécanismes: une déformation de la pointe et du contact ainsi qu'un déplacement de la pointe pendant la phase de collage.

Cette approche est confortée par la comparaison de la raideur totale calculée et la raideur effective mesurée en prenant la pente pendant la phase de collage des courbes $F_{Lx}(x)$. La raideur effective k_{eff} en fonction de la force normale F_N est montrée sur la figure D.7. Chaque point représente la moyenne de 10 pentes mesurées sur des profils répartis sur l'ensemble de la cartographie.

On observe une faible évolution de la raideur effective avec la force normale appliquée. Dans le cas du NbSe₂, k_{eff}^N passe de 13 Nm^{-1} et 16 Nm^{-1} . Concernant HOPG k_{eff}^H varie de 10 Nm^{-1} à 12 Nm^{-1} . Ces valeurs sont très éloignées du $k_T = 60 Nm^{-1}$ du microlevier. Ces différences importantes confortent l'hypothèse qu'en plus de la déformation élastique du système microlevier (en torsion et latérale)/pointe/contact il y a un déplacement $\varepsilon^{N,H}$ de la pointe pendant la phase dite de collage.

Cette hypothèse est validée par la simulation du mouvement de la pointe à l'aide

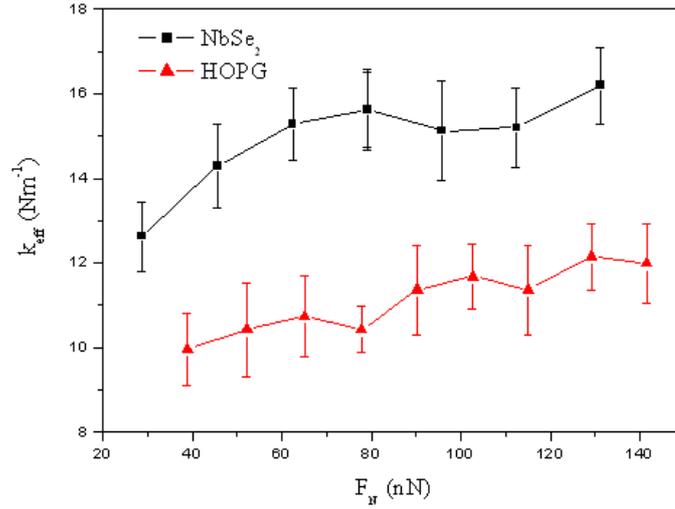


FIG. D.7 – Evolution de k_{eff} en fonction de F_N pour le graphite et $NbSe_2$.

du modèle de Tomlinson [Annexe B]. La figure D.8 présente l'évolution de la position de la pointe x_m en fonction du déplacement du piezo x_T sur deux périodes. La ligne de balayage choisie correspond à un mouvement à une dimension de la pointe.

Pendant la phase de collage alors que le piezo se déplace, on note une légère variation ε de la position de la pointe. Pendant la phase de glisse la pointe se déplace rapidement d'une distance ΔX_0 .

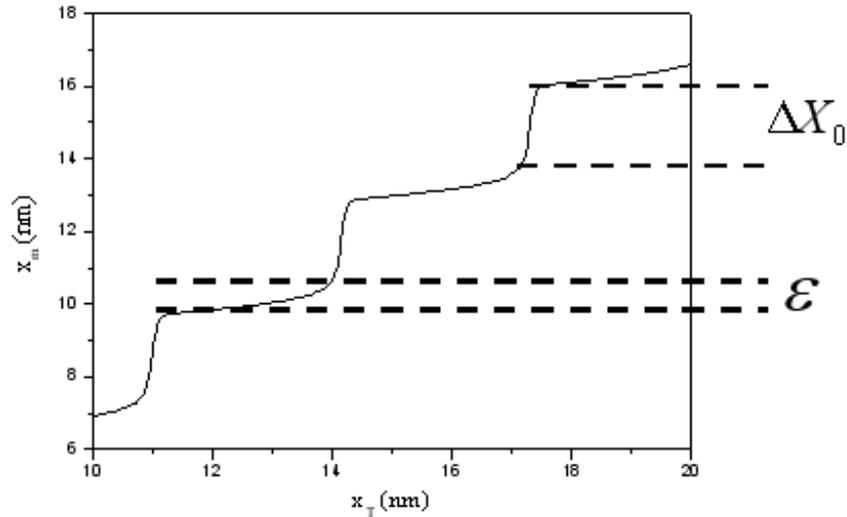


FIG. D.8 – Déplacement de la pointe en fonction de la position du tube piezo électrique.

Revenons à l'évolution du déplacement de la pointe pendant la phase de glissement en fonction de la force normale (cf figure D.4). La légère augmentation des déplacements pendant la phase de glissement peuvent s'expliquer par un déplacement moindre de la pointe pendant la phase de collage à mesure que le potentiel d'interaction augmente (effet de la force normale).

En conclusion un déplacement Δx_T dans le sens du balayage du tube piezo électrique serait distribué entre les trois éléments contact/pointe/microlevier(en torsion et latérale) et un déplacement ε de la pointe pendant la phase dite de collage:

$$\Delta x_T = \Delta x_c + \Delta x_p + \Delta x_{mL} \Delta x_{mT} + \varepsilon \quad (D.10)$$

La figure D.9 est une représentation schématique du comportement élastique du système.

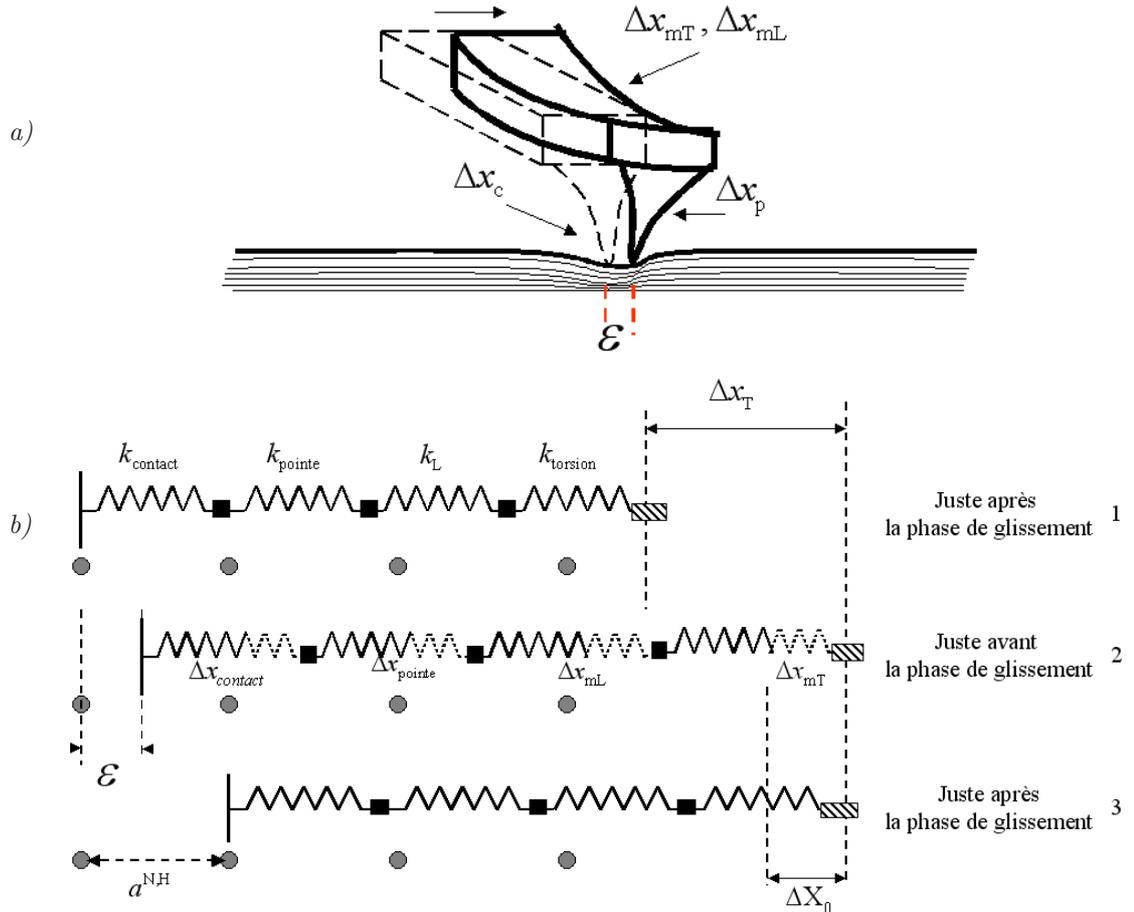


FIG. D.9 – a) Représentation schématique du contact. b) Analogie mécanique.

Bibliographie

- [BCH⁺03] N.A. Burnham, X. Chen, C.S. Hodges, G.A. Matei, E.J. Thoreson, C.J. Rberts, M.C. Davies, and S.J.B Tendler. *Nanotechnology*, 14:1–6, 2003.
- [BE82] B. Briscoe and D.C.B. Evans. *Proc. R. Soc. London A*, 380:389, 1982.
- [BGRR98] C.K. Buenviaje, S.-R. Ge, M.H. Rafailovich, and Overney R.M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 522:187, 1998.
- [Bhu99] Bharat Bhushan, editor. *Handbook of Micro/Nano Tribology (Second Edition)*. 1999.
- [BQG86] G. Binnig, C.F Quate, and Ch. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.
- [BS] B. Briscoe and A.C Smith. *ASLE Transactions*, 25:349.
- [CAOS96] R.W. Carpick, N. Agrait, D.F Ogletree, and M. Salmeron. *Langmuir*, 12:3334, 1996.
- [CBP00] R.G. Cain, S. Biggs, and N.W. Page. *J. Colloid Interface Sci.*, 227:55, 2000.
- [CMBH93] J. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P.K. Hansma. *Rev. Sci. Instrum.*, 64:403, 1993.
- [COS97] R.W. Carpick, D.F. Ogletree, and M. Salmeron. *Appl. Phys. Lett.*, 70:1548, 1997.
- [COS99] R.W. Carpick, D.F Ogletree, and M. Salmeron. *J. Colloid Interface Sci.*, 211:395, 1999.
- [CZP96] E. Csapo, H. Zaidi, and D. Paulmier. *Wear*, 192:151, 1996.
- [DD95] C.J Drummond and W.A. Ducker. *Proc. ITERFACES II*, 189-190:107, 1995.
- [Der34a] Derjaguin. *Phis. Khim.*, 5:1163, 1934.
- [Der34b] B.V. Deryagin. *Zh. FKh*, 5, 1934.
- [DMT75] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, and Y.P. Toporov. *J. Colloid Interface Sci.*, 53:314, 1975.
- [Doo79] D. Doowson. *History of Tribology*. Longman, London and New York, 1979.
- [DPV⁺05] M. Dienwiebel, N. Pradeep, G.S. Verhoeven, W. Zandbergen, and J.W.M. Frenken. *Surface Science*, 576:197–211, 2005.

- [DWB87] D.C. Dahn, M.O. Watanabe, B.L. Blackford, and M.H. Jericho. *J. Appl. Phys.*, 63:315, 1987.
- [Feo] V. Feodosiev. *Résistance des matériaux*. Eds. de la Paix, Ville Moscou.
- [FF04] C. Fusco and A. Fasolino. *Phys. Rev. B*, 84:699, 2004.
- [FF05] C. Fusco and A. Fasolino. *Phys. Rev. B*, 71:045413–1, 2005.
- [FK38] Y.I Frenkel and T. Kontorova. *Zh. Eksp. Teor.*, 8:1340, 1938.
- [FKSM95] S. Fujisawa, E. Kishi, Y. Sugawara, and S. Morita. *Philosoph. Mag. Ser.*, 51:7849–7857, 1995.
- [FSI⁺93] S. Fujisawa, Y. Sugawara, S. Ito, S. Mishima, T. Okada, and S. Morita. *Nanotechnology*, 4:138–142, 1993.
- [GPG⁺93] A.S Golub, G.A. Protzenko, L.V. Gumileva, A.G. Buyanoskaya, and Yu.N. Novokov. *Russ. Chem. Bull.*, 42(4):632, 1993.
- [GT97] T. Gyalog and H. Thomas. *Z. Phys. B*, 104:669, 1997.
- [GWM96] C.T. Gibson, G.S. Watson, and S. Myhra. *Nanotechnology*, 7:259, 1996.
- [HB93] J.L. Hutter and J. Bechhoefer. *Rev. Sci. Instrum.*, 64:1868, 1993.
- [Her81] H. Hertz. *J. Reine Angew. Math.*, 92:156, 1881.
- [HSW97] H. Hölscher, U.D. Schwaerz, and R. Wiesendanger. *Surface Science*, 375:395–402, 1997.
- [HXOS95] J. Hu, X.-d. Xiao, D.F. Ogletree, and M. Salmeron. *Surface Science*, 327:358, 1995.
- [Isr95] J.N. Israelachvili. *Handbook of micro nano tribology*. Eds. Bushnam, 1995.
- [JKR71] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 324:301, 1971.
- [Kop01] Susanne Kopta. *Nanometer scale friction and wear on self-assembled monolayers investigated by atomix force microscopy*. thèse de doctorat, Université de Basel, 2001.
- [KT04] S. Kamiya and Miura K. Sasaki N. Tsuda, D. *Wear*, 257:1133, 2004.
- [LBC96] E. Liu, B. Blampain, and J.P. Celis. *Wear*, 192:141, 1996.
- [Lif60] E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuousmedia*. Eds. Pergammon, 1960.
- [LOHW7b] M.A. Lantz, S.J. O’Shea, A.C.F Hoole, and M.E. Welland. *Appl. Phys. Lett.*, 70:970, 1997b.
- [LOWJ7a] M.A. Lantz, S.J. O’Shea, M.E. Welland, and K.L. Johnson. *Phys. Rev. B.*, 55:10776, 1997a.

- [Man82] J.L. Mansot. *Aspects microscopiques de l'action des réducteurs de frottement en lubrification limite*. thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardène, 1982.
- [Mar05] J.M Martin. *Pour la science*, page 62, Août 2005.
- [MFS96] S. Morita, S. Fujisawa, and Y. Sugawara. *Surf. Science Reports*, 23:1–41, 1996.
- [MLB98] A. Meurk, I. Larson, and Bergström. *Mat. Res. Symp. Proc.*, 522:427, 1998.
- [MLH⁺96a] E Meyer, R Luthi, L Howald, M. Bammerlin, M. Guggisberg, and H.J. Guntherodt. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:1285, 1996.
- [MLH⁺96b] E Meyer, R Luthi, L. Howald, M. Bammerlin, M Guggisberg, H.J. Guntherodt, L. Scandella, J. Gobrecht, A Schumacher, and R. Prins. *Physics of Sliding Friction*. 1996.
- [MMEC87] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1942, 1987.
- [OCS96] D.F. Ogletree, R.W. Carpick, and M. Salmeron. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:3298, 1996.
- [Pan69] Guy Pannetier. *Chimie physique générale: Atomistique. Liaison chimique et structure moléculaire*. Masson et Compagnie, 1969.
- [Pie00] OLivier Pietrement. *Imagerie et caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique*. thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardène, 2000.
- [PIR95] C.A.J. Putman, M. Igarashi, and Kaneko R. *appl. phys. lett.*, 66:3221, 1995.
- [Pos78] S.N Postnikov. *Electrophysical and electrochemical phenomena friction, cutting and lubrication*. Van Nostrand Reinhold Co., 1978.
- [RB93] J. Ruan and B. Bushnam. *J. Mater. Res.*, 8:3019, 1993.
- [RB94] J. Ruan and B. Bushnam. *J. Appl. Phys.*, 76:5022, 1994.
- [Sad98] J. Sader. *J. Appl. Phys.*, 84:64, 1998.
- [SAGW95] U.D. Schwarz, W. Allers, Gensterblum, and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, 56:14976, 1995.
- [SBGE04] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, and Meyer E. *Phys. Rev. Lett.*, 92:134301, 2004.
- [SCM99] J. Sader, J.W.M. Chon, and P. Mulvaney. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:3967, 1999.
- [SD98] T.J. Senden and W.A Ducker. *Langmuir*, 10:1003, 1998.
- [SKT I] N. Sasaki, K. Kobayashi, and M. Tsukada. *Phys. Rev. B*, 54:2138, 1996-I.

-
- [SKW96] U.D. Schwarz, P. Köster, and R. Wiesendanger. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:2560, 1996.
- [SW93] J. Sader and White. *J. Appl. Phys.*, 74:1, 1993.
- [SZKW97] U.D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, 56:6987, 1997.
- [Tab] D. Tabor.
- [Tom29] G.A. Tomlinson. *Phil. Mag. Serie*, 7:905, 1929.
- [Tom93] ‘D. Tomanek. *Scanning Tunneling Microscopy III*. Wiesendanger R., Güntherodt (Springer, Berlin), 1993.
- [TSHO96] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, and S. Okuma. *Meas. Sci. technol.*, 7:179, 1996.
- [TZT91] ‘D. Tomanek, W. Zhong, and H. Thomas. *Europhys. Lett.*, 15:887, 1991.
- [Yen96] B.K. Yen. *Wear*, 192:208, 1996.