

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



Année 2009

Faculté des Sciences
Département de physique

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Optique non linéaire

THEME

**Etude de la surface du verre et du verre silanisé par AFM
dynamique et par spectroscopie laser :
Application à l'écoulement d'un liquide.**

Par

Abdenour BOURZAMA

DIRECTEUR DU MEMOIRE : Azzedine AIN-SOUYA M.C. Univ. Badji Mokhtar - Annaba

DEVANT LE JURY

Président :	Abdessetar EL-Akrmi	Prof.	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
Examineurs :	Houria TRIKI	M.C.	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
	Ammar HADDAD	M.C.	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
	Farid GHELDANE	M.C.	Univ. Badji Mokhtar - Annaba

Abstract

The non slip boundary condition at a solid interface is at the center of our understanding of fluid mechanics. The fluid velocity is assumed to be equal to the respective velocity of the surface. Recent experimental developments, allowing to manipulate and to control systems at micrometer and nanometre scales, have opened the way to severe tests of the non slip boundary condition. Several experiments demonstrate an apparent slip of Newtonian liquids near solid surfaces. The variety of methods used indicates that the observed slip is not an artefact of a single technique, but opens the debate to explain the wide range of the measured slip lengths.

We have presented measurements of the hydrodynamic damping of an atomic force microscope tip vibrating in water close to a solid surface. We have investigated two surfaces; one which is completely wet by water (glass) with a contact angle of 5° and a second surface which is non wetting by water (glass + OTS) with a contact angle higher than 90° . The measurements show that the damping is higher on glass than on silanized glass by OTS. By fitting our damping data we have extracted a slip length of 40 nm for water flowing on silanized glass while on glass, the slip length turns out to be too small to be measured.

Résumé

La condition limite du non glissement à l'interface du solide est au centre de notre compréhension de la mécanique des fluides. La vitesse du fluide est estimée égale à la vitesse relative de la surface du solide. Des développements expérimentaux récents, qui permettent de manipuler et de contrôler des systèmes à des échelles micrométriques et nanométriques, ont ouvert la voie à plusieurs tests de la condition limite du non glissement. Plusieurs expériences ont démontré un glissement apparent de liquides newtoniens proche de surfaces solides. La variété des méthodes utilisées indiquent que la longueur de glissement observé n'est pas propre à une seule technique, mais ouvre le débat pour expliquer la gamme très large des longueurs de glissements mesurées (trouvé).

Nous avons présenté des mesures de la dissipation hydrodynamique d'une pointe modifiée d'un microscope à force atomique oscillant dans un milieu liquide « eau » proche d'une surface solide. Nous avons étudié deux surfaces : la première surface « verre » est complètement mouillée par l'eau « angle de contact de 5° » et la deuxième surface « (verre silanisé par OTS) » est non mouillée par l'eau « angle de contact supérieur à 90° ». Les mesures montrent que la dissipation est plus grande sur la surface du verre que sur la surface du verre silanisé. En ajustant les données de notre dissipation, nous avons obtenu une valeur de 40 nm de la longueur de glissement sur la surface du verre silanisé tandis que sur la surface du verre, la longueur de glissement est très petite pour être mesurée.

ملخص

الشرط الحدي لعدم الإنزلاق على سطح المادة الصلبة يشكل محور اهتمامنا لفهم ميكانيك الموائع. تقدر سرعة المائع (السائل) على أنها تساوي السرعة النسبية على سطح المادة الصلبة. مكنت التجارب الحديثة والتي سمحت من التحكم ومراقبة الأنظمة على المستوى الميكرومترى والنانومتري من فتح المجال على عدة إختبارات للشرط الحدي لعدم الإنزلاق. أظهرت عدة تجارب إنزلاق ظاهري للسوائل النيوتونية قرب السطوح الصلبة. دلت مختلف الطرق المستعملة بأن مقدار الانزلاق الملاحظ لا يخص تقنية بعينها ولكن يفتح النقاش لتفسير المجال الجد الواسع لمقادير الانزلاق المقاسة. لقد قدمنا قياسات تجريبية للتبدد الهيدروديناميكي لإبرة محورة لميكروسكوب القوة الدرية التي تهتز وسط سائل (الماء) قرب سطح صلب. لقد قمنا بدراسة سطحين : الأول سطح زجاجي ومبلا كليا بالماء (زاوية التماس 5°). الثاني سطح زجاجي سيلانيزي وغير قابل للتبلل (زاوية التماس أكبر من 90°). أظهرت القياسات بأن التبدد يكون أكبر بالنسبة للسطح الزجاجي منه عمى السطح الزجاجي السيلانيزي. عندما تطابق معطيات التبدد المقاس نتحصل على مقدار إنزلاق يساوي 40 نانومتر على السطح الزجاجي السيلانيزي بينما قيمة الإنزلاق على السطح الزجاجي هي جد صغيرة حتى نتمكن من قياسها.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

- 1. La lumière de mes jours, mes très chers parents sans jamais pouvoir les remercier comme il se doit;*
- 2. La mémoire de mon grand père et ma grande mère ;*
- 3. Mes frères et mes sœurs ;*
- 4. Mes tantes paternels et leurs époux ainsi qu'a leurs enfants ;*
- 5. Mes oncles maternels et leurs épouses ainsi qu'a leurs enfants ;*
- 6. Tous mes amis ;*
- 7. La promotion de DES - Matière et Rayonnement - pour l'année 2000/2001.*

Abdenour

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, effectué au département de Physique de l'Université de Badji Mokhtar- Annaba (Algérie) et au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de l'université de Bordeaux 1 (France), je tiens à remercier Dieu avant tout ainsi que tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire et qu'ils trouvent ici ma grande et sincère reconnaissance, et tout particulièrement :

**Mr. Azzedine Ain-souya Maître de Conférences à l'université Badji Mokhtar de Annaba. Je tiens d'abord à le remercier de m'avoir confié ce sujet et pour l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir initié à la recherche et fait partager ses connaissances et son enthousiasme. Ainsi que pour son suivi permanent et ses orientations enrichissantes depuis le commencement jusqu'à la mise en forme de ce mémoire.*

**Mr. Mokhtar Ghers Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba. pour son suivi permanent et ses orientations enrichissantes depuis le commencement jusqu'à la mise en forme de ce mémoire.*

** Monsieur. Abdessetar EL-Akrymi. qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

** Les membres de jury, Mme. Houria TRIKI, Mr. Ammar HADDAD et Mr. Farid GHELDANE qui ont accepté de participer à ce jury en tant qu'examineurs du mémoire.*

Mes remerciements sont adressés aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin et dont leurs noms ne figurent pas sur cette liste.

Abdenour

Liste des Figures

N° : Figure	Titre	Page
Figure 1.1	<i>Ecoulement d'un liquide proche d'une paroi solide : (a) sans glissement, (b) avec glissement.</i>	3
Figure 1.2	<i>Représentation schématique de l'écoulement sondé lors d'une expérience de nanorhéologie, pour une géométrie sphère-plan.</i>	9
Figure 1.3	<i>Évolution de la longueur de glissement observée avec un « taux de cisaillement » effectif. La courbe (a) correspond à l'angle de contact de 110°, la courbe (b) à l'angle de 44° et la courbe (c) à celui de 12°. La correspondance des différents symboles ainsi que la détermination du taux de cisaillement sont expliqués dans la référence [18].</i>	10
Figure 1.4	<i>Évolution de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche, pour des solutions de différentes viscosités (d'après [32]) : 19,2 mPa.s (croix), 38,9 mPa.s (diamants) et 80,3 mPa.s (triangles).</i>	12
Figure 2.1	<i>Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b) ; analogie à deux dimensions [3].</i>	19
Figure 2.2	<i>Représentation schématique 2D des réseaux de silice (silice cristallisée - à gauche) et de la (silice vitreuse - à droite) [4]. Les oxygènes sont représentés par des cercles blancs, les siliciums par des points noirs.</i>	19
Figure 2.3	<i>Variation du volume spécifique du verre et du cristal en fonction de la température [5].</i>	20
Figure 2.4	<i>Représentation schématique du réseau de tétraèdres SiO_4, formateurs de réseau.</i>	22
Figure 2.5	<i>Réseau d'un aluminosilicate en présence des oxydes modificateurs CaO et Na_2O [4].</i>	23
Figure 2.6	<i>un organosilane : R est un radical organique et Σ est un groupement facilement hydrolylable : -OH, -Cl,...</i>	25
Figure 2.7	<i>Réaction de silanisation selon Sagiv [17].</i>	26
Figure 2.8	<i>Disposition des molécules de silanes en fin de greffage [17].</i>	26
Figure 2.9	<i>Image AFM en hauteur d'une surface de verre greffée avec des organosilanes avec différentes condition d'observation. En haut et en bas de l'image, on observe la couche greffée. Au milieu, la couche est traversée et c'est le support de verre qui est imagé [17].</i>	27
Figure 2.10	<i>Formation de la SAM par le greffage simultané de molécules monomères (A) et de domaines préformés en solution (B) [17].</i>	28
Figure 2.11	<i>Formation de polymères par hydrolyse en solution des silanes [17].</i>	28

Figure 2.12	<i>Représentation des trois monocouches d'eau physisorbées sur la silice d'après Scott & Traiman [41].</i>	32
Figure 3.1	<i>Une goutte à la surface d'un solide et les trois paramètres qui la décrivent à la surface.</i>	38
Figure 3.2	<i>Mesure des angles de contact d'avancée et de reculée. Le substrat est ici un wafer de silicium silanisé, d'où la présence de l'image réfléchie [5].</i>	39
Figure 3.3	<i>Dispositif expérimental de détermination de l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface solide.</i>	41
Figure 3.4	<i>Schéma d'une surface rugueuse et les paramètres principales qui la définissent.</i>	42
Figure 3.5	<i>Expulsion d'un électron par un photon incident [1].</i>	44
Figure 3.6	<i>Analyseur hémisphérique [1].</i>	45
Figure 3.7	<i>Principe de l'acquisition d'un spectre XPS [1].</i>	46
Figure 3.8	<i>L'appareil AFM et les deux écrans micro-ordinateurs associés.</i>	48
Figure 3.9	<i>L'appareil AFM.</i>	49
Figure 3.10	<i>Les composants de l'appareil AFM.</i>	50
Figure 3.11	<i>Les trois composants de l'appareil AFM (de la gauche vers la droite : tête, base et scanner).</i>	50
Figure 3.12	<i>Schéma de la tête AFM et ses composants.</i>	51
Figure 3.13	<i>Cantilever holder où on met le microlevier.</i>	51
Figure 3.14	<i>L'appareil AFM et l'électronique associée [22].</i>	52
Figure 3.15	<i>Principe d'un AFM : Pour détecter les mouvements du levier, on utilise un mode de détection optique. En effet, un faisceau laser est focalisé en bout du levier ; il est ensuite réfléchi et collecté par une photodiode à quatre quadrants. A une variation de hauteur donnée de la surface sondée correspond une variation d'angle qui générera une différence de photocourant entre les différents quadrants du photodétecteur.</i>	54
Figure 3.16	<i>Schéma de l'excitation du système pointe-levier. $a_{exc}(t)$ est le déplacement de la céramique piézo-électrique excitatrice, oscillant à la pulsation ω. A est l'amplitude d'oscillation du système pointe-levier.</i>	55
Figure 3.17	<i>Images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes AFM montées sur un microlevier [25].</i>	56
Figure 3.18	<i>Schéma non exhaustif des interactions pointe-surface en fonction de la distance entre ces deux dernières. Les forces électrostatiques variant lentement avec la distance pointe-surface, elles sont peu sensibles à la formation de l'image.</i>	57
Figure 3.19	<i>Expressions des interactions de Van der Waals entre corps de géométries différentes, calculées sur la base d'une sommation par paires (méthode de sommation d'Hamaker). La constante d'Hamaker est définie par $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ où ρ_1 et ρ_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux corps en interaction et C est le coefficient dans le potentiel atome-atome (en haut à gauche). Adaptation de la figure de la référence [30].</i>	60
Figure 3.20	<i>représentation schématique des effets de capillarité selon la géométrie de la pointe de l'AFM.</i>	61
Figure 3.21	<i>Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode force constante.</i>	64
Figure 3.22	<i>Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode déflexion variable.</i>	65

Figure 3.23	déplacement de fréquence causé par le présence d'un gradient de force en mode non-contact.	67
Figure 3.24	La structure cristalline de la surface de muscovite mica; (a) axis projection; (b) cleaved surface (les ions K^+ n'ont pas montré) [56].	70
Figure 3.25	Image FM-AFM de cleaved (001) surface de muscovite mica obtenu par Fukuma et al. dans un milieu liquide (eau) ($30nm \times 30nm$, $\Delta f = +364Hz$, $A = 0.33nm$, vitesse d'imagerie : $561nm/s$) . Le levier utilisé est un levier n-Si (Nanosensors : NCVH) avec une constante de raideur de $37 N/m$ et une fréquence de résonance de $176 kHz$ dans l'eau. Le facteur de qualité dans l'eau est de $Q=23$.	70
Figure 3.26	Image FM-AFM de cleaved (001) surface de muscovite mica obtenu par Fukuma et al. dans un milieu liquide (eau). (a) $8nm \times 8nm$, $\Delta f = +54kHz$, $A = 0.24nm$, vitesse d'imagerie : $671nm/s$ (b) $8nm \times 8nm$, $\Delta f = +240Hz$, $A = 0.20nm$, vitesse d'imagerie : $1120nm/s$ (c) $4nm \times 2.5nm$, $\Delta f = +157Hz$, $A = 0.16nm$, vitesse d'imagerie = $934nm/s$; (d) $4nm \times 2.5nm$, $\Delta f = +682Hz$, $A = 0.20nm$, vitesse d'imagerie : $671nm/s$. le levier utilisé est un levier n-Si (Nanosensors : NCVH) avec une constante de raideur de $42 N/m$ et une fréquence de résonance de $136 kHz$ dans l'eau. Le facteur de qualité dans l'eau est de $Q=30$.	71
Figure 3.27	microlevier rectangulaire avec une pointe de longueur L , de largeur w et d'épaisseur t .et hauteur de la pointe h .	73
Figure 3.28	microlevier en forme de "V" avec une pointe de longueur L , de largeur w et d'épaisseur t .	74
Figure 3.29	Courbe de résonance (amplitude et phase) pour un levier caractérisé par (longueur = $225 \mu m$, largeur = $38 \mu m$, épaisseur = $7 \mu m$ et hauteur de la pointe = $13 \mu m$) oscillant dans un vide de $10 mBars$. Le meilleur ajustement (trait plein) donne $f_0=158,683 kHz$ et $Q=1895$ [22].	76
Figure 3.30	Illustration de l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence à la résonance.	76
Figure 3.31	Illustration de la relation entre la déflexion du microlevier suivant la direction z et le déplacement D du faisceau laser sur le photodétecteur.	78
Figure 3.32	Illustration du spot du faisceau laser se déplaçant de la distance D sur un photodétecteur à deux segments.	79
Figure 4.1	Schéma d'un levier dans un milieu liquide.	87
Figure 4.2	Schéma d'un microlevier caractérisé par sa longueur l , sa largeur w et son épaisseur e .	87
Figure 4.3	Figure. 4.3 : Réponse spectrale d'un levier long de section rectangulaire dans l'air (a) et dans l'eau pure (b). Dans l'air, les fréquences (en kHz) et les facteurs de qualité Q sont, du premier au huitième mode, $6,23 (Q=16)$, $38,57 (Q=53,4)$, $108,11 (Q=99,2)$, $213,05 (Q=154,3)$, $353,47 (Q=219,8)$, $529,52 (Q=307,9)$, $741,33 (Q=424,1)$, et $988,83 (Q=455,2)$. Dans l'eau, ces paramètres atteignent $1,08 (Q=1,5)$, $8,34 (Q=3,0)$, $25,16 (Q=5,1)$, $52,87 (Q=7,5)$, $91,02 (Q=9,6)$, $141,65 (Q=11,8)$, $204,89 (Q=14,8)$, et $283,83 (Q=21,4)$ [4].	88
	Courbes de résonance à l'air (gauche) et dans l'eau (droite) obtenue par enregistrement du bruit thermique à différentes distances de la surface et les ajustements lorentziennes correspondants. Les fréquences de	

Figure 4.4	<i>résonance, les facteurs de qualité et les distances sont respectivement à l'air : $f_0=78,04$ kHz, $Q=93,9$ pour $d=5,2.10^{-6}$ m (I), $f_0=78,131$ kHz, $Q = 58, 9$ pour $d=3,8.10^{-6}$ m (II), $f_0=78,154$ kHz, $Q=15,4$ pour $d=2,5.10^{-6}$ m (III), $f_0=78,257$ kHz, $Q=15,4$ pour $d=2,1.10^{-6}$ m (IV) et dans l'eau $f_0=27,134$ kHz, $Q=3,45$ pour $d=43,6.10^{-6}$ m (I), $f_0=23,506$ kHz, $Q=1,4$ pour $d=3,2.10^{-6}$ m (II), $f_0=19,967$ kHz, $Q=1,09$ pour $d=2,025.10^{-6}$ m (III). Les spectres ont été décalés pour une meilleure lisibilité [5].</i>	90
Figure 4.5	<i>Images obtenues en MEB de leviers modifiés par FIB milling. (a) levier 2, (b) levier 3, (c) épaisseur et hauteur de la pointe du levier [5].</i>	91
Figure 4.6	<i>Représentation schématique des dimensions et la position spatiale du levier [5].</i>	91
Figure 4.7	<i>Coefficient de friction des leviers en fonction de la distance à la surface (corrigée de l'angle d'inclinaison) dans l'air a) et dans l'eau b) (Thèse de Cédric JAI Soutenue le : Lundi 5 Novembre 2007 à l'université de Bordeaux I(France)) [5].</i>	92
Figure 4.8	<i>(a) représentation schématique de l'expérience : le levier est excité par une force F_0 constante. L'amplitude et la phase du levier sont mesurées simultanément quand le levier approche la surface. (b) Amplitude, (c) Phase d'un levier confinant un liquide de OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane) entre la pointe d'un levier AFM et une surface de HOPG (freshly cleaved surface of highly oriented pyrolytic graphite) est l' octamethylcyclotetrasiloxane) pour différentes amplitudes : bleu ($A_0=0.8$ Å), rouge ($A_0=1.6$ Å) et verre ($A_0=3.2$ Å). (d) Histogramme des périodes d'oscillations mesurées dans le signal d'amplitude [16].</i>	94
Figure 4.9	<i>(a) la rigidité d'interaction en fonction de la distance entre la pointe du levier et la surface. (b) l'amortissement mesuré (ligne continue) d'un liquide confiné en fonction de la distance pointe-surface [16].</i>	95
Figure 4.10	<i>la viscosité effective quand la pointe approche la surface extraite des données de la dissipation.</i>	96
Figure 4.11	<i>Image de hauteur d'une surface de verre silanisé en mode AM-AFM.</i>	97
Figure 4.12	<i>Image de hauteur d'une surface de verre en mode AM-AFM.</i>	98
Figure 4.13	<i>Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une extrémité d'un levier commercial muni d'une pointe.</i>	99
Figure 4.14	<i>Image obtenue à l'aide d'un microscope optique d'un levier sur lequel nous avons collé une bille de rayon $4\mu\text{m}$.</i>	99
Figure 4.15	<i>Liquide confiné entre la pointe d'un levier et la surface : on fait osciller le levier avec une force $F_0 \cdot \cos(\omega t)$ et on enregistre le mouvement ce levier : $A \cos(\omega t + \varphi)$ en fonction de la distance séparant le levier de la surface étudiée.</i>	99
Figure 4.16	<i>(a) Amplitude (line bleu) et déflexion (ligne rouge) pour une amplitude d'excitation de $A_{exc} = 200\text{mV}$ et une fréquence d'excitation de $f_{exc} = 22.8\text{kHz}$. (b) Phase (line bleu) et déflexion (ligne rouge) pour une amplitude d'excitation de $A_{exc} = 200\text{mV}$ et une fréquence d'excitation de $f_{exc} = 22.8\text{kHz}$.</i>	100
Figure 4.17	<i>courbes d'amplitudes pour les surfaces du verre (rouge) et du verre silanisé (bleue).</i>	102

Figure 4.18	<i>courbe de dissipation en fonction de la distance pointe-surface pour les surfaces du verre (bleue) et du verre silanisé (rouge).</i>	104
-------------	---	-----

Liste des Tableaux

N° : Tableau	Titre	Page
Tableau 2.1	<i>Classification des principaux oxydes [1].</i>	23
Tableau 3.1	<i>Caractéristiques de techniques d'analyse physico-chimique [1].</i>	37
Tableau 3.2	<i>Modes de fonctionnement d'un AFM dynamique.</i>	62
Tableau 4.1	<i>Caractéristiques expérimentales des leviers utilisés pour la réduction des forces hydrodynamiques. Les indices indiquent les fréquences de résonance et les facteurs de qualité loin de la surface.</i>	91

Glossaire des abréviations et des symboles.

AFM : microscopie de force atomique (Atomic Force Microscopy).

SFA : machine à force de surface (Surface Force Apparatus).

XPS : spectroscopie à photoélectrons X.

SAMs : monocouches auto assemblées (Self Assembled Monolayers).

\vec{V}_t : vitesse tangentielle.

V : vitesse.

λ : coefficient de friction.

η : viscosité.

b : longueur de glissement.

D : distance pointe-surface, déplacement du faisceau laser sur le photodétecteur.

F_{Hydro} : force hydrodynamique.

γ_{Hydro} : dissipation hydrodynamique.

R : rayon, groupement alkyle simple, rayon de trajectoire.

t : temps, épaisseur du levier.

f^* : facteur de correction sans dimension.

C_{LS} : termes d'interaction croisée liquide-solide.

C_{LL} : termes d'interaction croisée liquide-liquide.

σ : taille moléculaire.

θ : angle de contact, température.

ρ_L : densité du liquide.

ρ_S : densité du solide.

r_{ij} : distance entre atomes i et j.

V_{ij} : potentiel entre atomes i et j .

α : constante sans dimensions, angle d'inclinaison du bras du levier par rapport à l'échantillon.

K : constante de Boltzmann.

T : température, contrainte.

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement.

ε : dimension caractéristique de la rugosité

OTE : octadecyltriethoxysilane

OTS : octadécyltrichlorosilane

NaCl: chlorure de sodium

SiO₂ : silice.

SiO₄ : tétraèdre.

T_f : température de solidification.

T_g : température de transition vitreuse.

Si(OR)₄ : alcoxydes de silicium.

Σ : groupement facilement hydrolylable.

PTS : n-propyltrichlorosilane.

TCTS : n-triacontyltrichlorosilane.

NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure.

T_o : température du triple point.

LC : Liquid Condensed.

LE : Liquid Expanded.

RMN : résonance magnétique nucléaire.

S : coefficient d'étalement, déformation.

γ : tension interfaciale, coefficient de dissipation, coefficient de température à champ électrique et contrainte constants .

γ_{LS} : tension interfaciale liquide-solide.

γ_L : tension superficielle liquide.

γ_S : tension superficielle solide.

θ_a : angle d'avancée.

θ_r : angle de reculée.

R_p : pic maximal.

R_c : creux maximal.

R_t : rugosité totale.

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

$E_{\text{cinétique}}$: énergie cinétique.

E_{liaison} : énergie de liaison.

$\Phi_{\text{travail de sortie}}$: énergie de travail de sortie.

h : constante de Planck, hauteur de la pointe du levier.

ν : fréquence.

m_e : masse de l'électron.

F : force.

e : charge de l'électron, épaisseur.

E : champ électrique résultant du potentiel U , module d'Young.

STM : microscope à effet tunnel.

A : amplitude, amplitude d'oscillation.

A_0 : amplitude d'oscillation à la fréquence de résonance.

A_c : amplitude de consigne.

Φ : phase.

a_{exc} : amplitude d'excitation.

RIE : Reactive Ion Etching.

MEB : microscopie électronique à balayage.

AM-AFM : modulation d'amplitude.

FM-AFM : modulation de fréquence.

V_{LJ} : potentiel de Lennard-Jones.

H : constante d'Hamaker.

γ_{tot} : dissipation totale.

γ_{int} : dissipation d'interaction.

γ_0 : dissipation loin de la surface.

k : raideur du microlevier en absence d'interaction.

k_{eff} : raideur effective.

k_1 : raideur du levier loin de la surface.

ω : pulsation, pulsation de driving.

ω_0 : pulsation de résonance du levier.

ω_{exc} : pulsation d'excitation.

m : masse du levier.

m^* : masse effective du levier.

Q : facteur de qualité.

w : largeur du levier.

L : longueur du levier.

t : épaisseur du levier.

B : largeur de bande, bruit.

G : module de cisaillement.

ρ : masse volumique du levier.

f : force de frottement.

$\Delta\omega$: largeur du pic.

I : courant.

I_A : courant sur le secteur A du photodétecteur.

I_B : courant sur le secteur B du photodétecteur.

r : rayon du faisceau laser sur le photodétecteur.

i : bruit en courant du photodétecteur.

s : coefficient de contrainte à champ électrique E et température θ constants.

d : déflexion du levier, coefficient de charge électrique à température et contrainte constantes .

p : hauteur de la pointe du levier.

$m_{ajoutée}$: masse ajoutée.

G_i : coefficient de bruit thermique associé au mode i .

FIB : Focused Ion Beam

OMCTS : octaethylcyclotetrasiloxane.

HOPG: freshly cleaved surface of highly oriented pyrolytic graphite.

η_{eff} : viscosité efficace.

CPMOH : Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'université de Bordeaux1 en France.

Table des matières

Introduction	1.
I. Mécanismes de l'écoulement d'un liquide sur une surface solide.	
I.1. Mise en évidence du glissement fluide/paroi solide.....	3.
I.2. Ecoulement d'un liquide proche d'une paroi solide.....	4.
I.3. Condition limite hydrodynamique.....	5.
I.3.1. Quelques travaux théoriques et numériques.....	6.
I.3.1.1. Rôle du mouillage – force de l'interaction liquide-solide.....	6.
I.3.1.2. Rôle de la rugosité.....	7.
I.3.2. Travaux expérimentaux.....	8.
I.3.2.1. Expériences de nanorhéologie.....	8.
- Machines à forces de surfaces (SFA).....	9.
- Microscope à force atomique (AFM).....	11.
I.3.3. Bilan et discussion.....	14.
I.4. Références.....	15.
II. Etude des propriétés physico-chimiques du verre et du verre silanisé.	
II.1. Généralités sur les verres.....	17.
II.1.1. Définition.....	17.
II.1.2. Propriétés du verre.....	18.
II.1.2.1 La Silice SiO_2	20.
II.1.2.2 Obtention du verre.....	21.
II.1.2.3 Structure du verre.....	22.

II.1.3	Méthodes de synthèse du verre.....	23.
II.1.3.1.	Synthèse par fusion.....	24.
II.1.3.2.	Synthèse par voie sol-gel.....	24.
II.2.	La silanisation d'une surface.....	24.
II.2.1.	Réaction de silanisation.....	24.
II.2.2.	Les monocouches auto assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers)..	29.
II.2.2.1.	Mécanisme de formation des SAMs.....	29.
II.2.2.1.1.	La longueur de la chaîne.....	29.
II.2.2.1.2.	La température.....	30.
II.2.2.1.3.	Les solvants.....	31.
II.3.	Procédures expérimentales de greffage.....	31.
II.3.1.	Traitement thermique de la surface du verre.....	31.
II.3.2.	Silanisation.....	32.
II.3.3.	Les surfaces sont rincées puis séchées.....	32.
II.4.	Références.....	34.

III. Techniques de caractérisation physico-chimique des surfaces.

III.1.	La mouillabilité.....	37.
III.1.1.	Définition du mouillage.....	37.
III.1.2.	Coefficient d'étalement.....	38.
III.1.3	Angle de contact.....	38.
III.1.3.1.	Principe.....	38.
III.1.3.2.	Calcul de l'énergie de surface.....	40.
III.1.3.3.	Appareillage.....	40.
	-Définition d'une surface hydrophile/hydrophobe.....	41.
	-Définition de la rugosité.....	42.
	-Définition de la polarité.....	42.
III.2.	La spectroscopie de photoélectrons X.....	43.
III.2.1.	Principe.....	43.
III.2.2.	Principe de la photoémission.....	44.
III.2.3.	Instrumentation.....	45.
III.2.3.1.	Source de photons.....	45.
III.2.3.2.	Les spectromètres d'électrons.....	45.
III.2.4.	Etapes de l'analyse.....	46.

III.3. Le Microscope à Force Atomique.....	47.
III.3.1. Instrumentation.....	48.
III.3.2. Principe de fonctionnement.....	53.
III.3.2.1. Principe général.....	53.
III.3.2.2. La pointe.....	55.
III.3.2.3. Forces entre une nanopointe et une surface.....	56.
III.3.2.3.1. Forces électrostatiques.....	57.
III.3.2.3.2. Forces de Van der Waals.....	58.
III.3.2.3.3. Forces répulsives.....	59.
III.3.2.3.4. Force magnétique.....	59.
III.3.2.3.5. Forces capillaires.....	61.
III.3.3. Modes de fonctionnement.....	61.
III.3.4. L'aspect multifonctionnel de l'AFM.....	63.
III.3.4.1. Imagerie topographique dans le mode contact.....	63.
III.3.4.1.1. Mode force constante.....	64.
III.3.4.1.2. Mode déflexion variable ou hauteur constante.....	64.
III.3.4.1.3. Mode tapping.....	65.
III.3.4.2. Imagerie dans le mode non-contact ou "résonnant".....	65.
III.3.5. La résolution atomique d'un AFM.....	68.
III.3.6. Aspects techniques du microscope à force atomique.....	72.
III.3.6.1. Le système Pointe-Microlevier.....	72.
III.3.6.1.1. Système pointe-levier en mode dynamique :	
un oscillateur harmonique.....	74.
III.3.6.2. Système de détection.....	77.
III.3.6.3. Système de déplacement de l'échantillon.....	80.
III.3.6.4. Les bruits mécaniques.....	80.
III. 4. Références.....	81.

IV. Etude de l'écoulement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM modifié.

IV.1. Hydrodynamique d'un microlevier oscillant.....	86.
IV.1.1. Oscillation du système pointe-levier d'un AFM en milieu liquide.....	86.
IV.1.2. Hydrodynamique loin de la surface : Vibration d'un ruban.....	87.
IV.1.3. Hydrodynamique proche d'une surface.....	89.

IV.1.4. Réduction des forces hydrodynamiques.....	90.
IV.2. Liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM modifié.....	92.
IV.2.1. Propriétés physiques d'un liquide confiné par AFM à des échelles nanométriques.....	92.
IV.2.2. Application : Etude du glissement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM dynamique modifié en milieu liquide.....	96.
IV.2.2.1. Surfaces étudiées.....	96.
IV.2.2.2. Levier/Pointes utilisés.....	98.
IV.2.2.3. Protocole expérimental.....	99.
IV.2.2.4. Amplitude en fonction de la distance bille-surafce.....	101.
IV.2.2.5. Dissipation en fonction de la distance bille-surafce.....	102.
IV.3. Références.....	105.
Conclusion.....	106.

INTRODUCTION GENERALE

En hydrodynamique, on décrit habituellement l'écoulement d'un liquide au voisinage d'une surface solide en supposant une condition limite de non-glissement. Si cette condition donne d'excellents résultats pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique, l'intérêt croissant porté aux écoulements à petite échelle, dans le cadre par exemple de la réalisation de dispositifs microfluidiques a conduit la communauté à remettre cet acquis en question.

Un glissement non nul a été démontré sur des surfaces solvophobes lisses, quantifié par une longueur de glissement ou d'extrapolation b dans la gamme de quelques dizaines de nanomètres tout au plus. De telles valeurs sont de toute évidence insuffisantes pour modifier les écoulements dans des canaux de tailles micrométriques et d'autres solutions spécifiques doivent être proposées pour utiliser les effets de glissement en microfluidique.

De nombreuses équipes ont adopté, pour déterminer le glissement, une méthode de mesure de la force hydrodynamique exercée par un fluide confiné entre deux parois courbées que l'on déplace (une sphère et un plan, ou deux cylindres croisés en général), en fonction de la distance entre les parois. Les deux classes d'instruments de ce type sont :

- l'AFM modifié (colloïdal probe) où un colloïde est fixé à l'extrémité d'une pointe d'AFM.
- la machine à force de surface (Surface Force Apparatus ou SFA), qui permet une mesure dynamique en superposant des oscillations de faible amplitude à rapprochement quasi-statique des surfaces.

Le travail que nous proposons dans ce mémoire de magistère s'inscrit dans ce contexte. L'écoulement d'un liquide « eau » confiné proche d'une paroi solide « à l'échelle nanométrique », en l'occurrence le verre et le verre silanisé, sera étudié par AFM modifié (colloïdal probe) : une bille de 8 micromètres de diamètre est fixée à l'extrémité d'une pointe AFM pour déterminer la longueur de glissement sur la surface du verre silanisé.

Le manuscrit se décompose en quatre parties :

- 1 La première partie porte sur le phénomène de glissement sur une paroi solide où nous avons mis en évidence le glissement sur une paroi solide. Ensuite, l'écoulement d'un liquide sur une paroi solide. Enfin, la condition limite hydrodynamique où nous présentons les principaux travaux numériques, théoriques et expérimentaux qui ont abordé le phénomène de glissement.

2. La deuxième partie porte sur des considérations générales sur les verres et leurs propriétés ainsi que les méthodes de synthèses du verre. La présentation de la méthode de silanisation des surfaces, ainsi que le mécanisme de formation des monocouches auto assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers) sont également développés de façon approfondie dans cette partie car dans ce travail, nous utilisons une surface de verre silanisé pour l'étude de l'écoulement.
3. Dans la troisième partie, nous présentons quelques techniques de caractérisation des surfaces, à savoir, la mouillabilité, la spectroscopie à photoélectrons X (XPS) et la microscopie à force atomique (M.FA. ou A.F.M.) où nous décrivons en détail cette dernière technique qui a été utilisée dans notre travail pour étudier le glissement sur la surface du verre silanisé : présentation de l'appareil, principe de fonctionnement, forces mises en jeu entre une pointe et une surface, modes de fonctionnement, aspect multifonctionnel de l'AFM, résolution atomique de l'AFM et les principaux aspects techniques relatifs à la construction d'un microscope à force atomique qui sont abordés sous un angle tout à fait général.
4. Dans la quatrième et dernière partie, nous commencerons par décrire l'hydrodynamique d'un microlevier oscillant. Ensuite, nous présenterons les propriétés d'un liquide confiné par AFM à des échelles nanométriques. Enfin, Cette étude sera appliquée à l'écoulement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM modifié par le collage d'une bille (AFM colloïdal) où nous présenterons nos résultats concernant la mesure de cette longueur de glissement.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

En hydrodynamique, on décrit habituellement l'écoulement d'un liquide au voisinage d'une surface solide en supposant une condition limite de non-glissement. Si cette condition donne d'excellents résultats pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique, l'intérêt croissant porté aux écoulements à petite échelle, dans le cadre par exemple de la réalisation de dispositifs microfluidiques a conduit la communauté à remettre cet acquis en question.

Un glissement non nul a été démontré sur des surfaces solvophobes lisses, quantifié par une longueur de glissement ou d'extrapolation b dans la gamme de quelques dizaines de nanomètres tout au plus. De telles valeurs sont de toute évidence insuffisantes pour modifier les écoulements dans des canaux de tailles micrométriques et d'autres solutions spécifiques doivent être proposées pour utiliser les effets de glissement en microfluidique.

De nombreuses équipes ont adopté, pour déterminer le glissement, une méthode de mesure de la force hydrodynamique exercée par un fluide confiné entre deux parois courbées que l'on déplace (une sphère et un plan, ou deux cylindres croisés en général), en fonction de la distance entre les parois. Les deux classes d'instruments de ce type sont :

- l'AFM modifié (colloïdal probe) où un colloïde est fixé à l'extrémité d'une pointe d'AFM.
- la machine à force de surface (Surface Force Apparatus ou SFA), qui permet une mesure dynamique en superposant des oscillations de faible amplitude à rapprochement quasi-statique des surfaces.

Le travail que nous proposons dans ce mémoire de magistère s'inscrit dans ce contexte. L'écoulement d'un liquide « eau » confiné proche d'une paroi solide « à l'échelle nanométrique », en l'occurrence le verre et le verre silanisé, sera étudié par AFM modifié (colloïdal probe) : une bille de 8 micromètres de diamètre est fixée à l'extrémité d'une pointe AFM pour déterminer la longueur de glissement sur la surface du verre silanisé.

Le manuscrit se décompose en quatre parties :

- 1 La première partie porte sur le phénomène de glissement sur une paroi solide où nous avons mis en évidence le glissement sur une paroi solide. Ensuite, l'écoulement d'un liquide sur une paroi solide. Enfin, la condition limite hydrodynamique où nous présentons les principaux travaux numériques, théoriques et expérimentaux qui ont abordé le phénomène de glissement.

Introduction

2. La deuxième partie porte sur des considérations générales sur les verres et leurs propriétés ainsi que les méthodes de synthèses du verre. La présentation de la méthode de silanisation des surfaces, ainsi que le mécanisme de formation des monocouches auto assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers) sont également développés de façon approfondie dans cette partie car dans ce travail, nous utilisons une surface de verre silanisé pour l'étude de l'écoulement.
3. Dans la troisième partie, nous présentons quelques techniques de caractérisation des surfaces, à savoir, la mouillabilité, la spectroscopie à photoélectrons X (XPS) et la microscopie à force atomique (M.FA. ou A.F.M.) où nous décrivons en détail cette dernière technique qui a été utilisée dans notre travail pour étudier le glissement sur la surface du verre silanisé : présentation de l'appareil, principe de fonctionnement, forces mises en jeu entre une pointe et une surface, modes de fonctionnement, aspect multifonctionnel de l'AFM, résolution atomique de l'AFM et les principaux aspects techniques relatifs à la construction d'un microscope à force atomique qui sont abordés sous un angle tout à fait général.
4. Dans la quatrième et dernière partie, nous commencerons par décrire l'hydrodynamique d'un microlevier oscillant. Ensuite, nous présenterons les propriétés d'un liquide confiné par AFM à des échelles nanométriques. Enfin, Cette étude sera appliquée à l'écoulement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM modifié par le collage d'une bille (AFM colloïdal) où nous présenterons nos résultats concernant la mesure de cette longueur de glissement.

Chapitre I :

Mécanismes de l'écoulement d'un liquide sur une surface solide

La condition de non-glissement à la surface solide, habituellement utilisée pour les fluides de viscosité non-nulle, est extrêmement robuste pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique [1]. Cette condition reste néanmoins un postulat de l'hydrodynamique.

La question de la validité et de la justification de cette condition a depuis longtemps suscité de nombreuses études tant expérimentales que théoriques et numériques.

I.1. Mise en évidence du glissement fluide/paroi solide.

Afin de mettre en évidence une éventuelle possibilité de glissement du fluide sur la paroi solide, la condition limite hydrodynamique peut être généralisée en termes d'une condition limite de glissement partiel exprimée sous la forme :

$$\vec{V}_t = b \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} \quad (1.1)$$

où b est une longueur appelée longueur de glissement et \vec{V}_t est la vitesse tangentielle du fluide au voisinage de la paroi. La condition de non-glissement correspond au cas particulier où $b=0$. La longueur de glissement peut être vue comme un coefficient de transport de l'interface traduisant l'équilibre entre la force visqueuse exercée par le fluide sur la paroi et la force de friction exercée par la paroi sur le fluide: $\eta \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} = \lambda \vec{V}_t$ où η est la viscosité du fluide et λ le coefficient de friction du fluide sur la paroi. La longueur de glissement est donc reliée à la viscosité du fluide et au coefficient de friction par $b = \frac{\eta}{\lambda}$. Elle correspond également à la distance entre le mur et la position à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule comme indiqué sur la (figure 1.1).

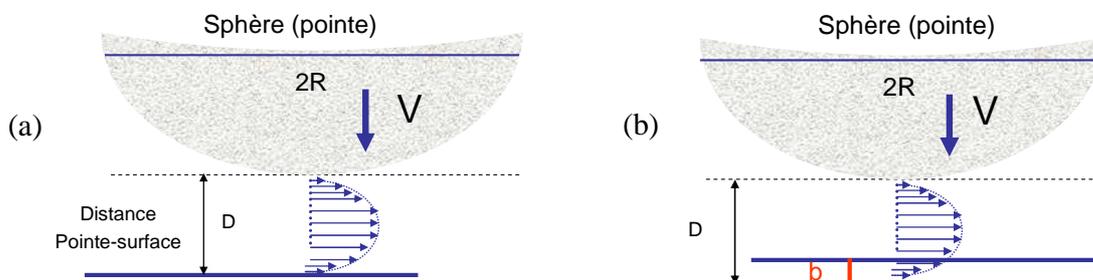


Figure 1.1 : Écoulement d'un liquide proche d'une paroi solide : (a) sans glissement, (b) avec glissement.

Coulomb (1784) [2] a été l'un des premiers à se pencher sur le problème de la condition limite hydrodynamique et en 1867, Maxwell [3] suggérait déjà la possibilité d'une condition de glissement partiel sous la forme de l'équation (1.1). Les premiers fondements théoriques justifiant le succès expérimental de la condition de non-glissement pour des écoulements à l'échelle macroscopique, n'ont été obtenus que dans les années 1970.

Au-delà de l'aspect purement fondamental de l'étude de la condition limite en hydrodynamique, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de glissement constituent un enjeu majeur qui s'inscrit dans le cadre de l'évolution des micro et nanotechnologies. Les systèmes confinés aux échelles sub-microniques sont naturellement très sensibles aux effets de bords, dont le rôle reste essentiellement marginal aux échelles macroscopiques. Ainsi, la possibilité pour un liquide de glisser sur une surface solide peut avoir des conséquences importantes pour des écoulements en microcanaux en terme non seulement de perte de charge, mais également de profil de vitesse transverse. Dans les techniques d'analyse chimique ou biologique par exemple, la présence de glissement peut réduire la dispersion hydrodynamique due au gradient de vitesse entre le centre et la paroi du canal, cette dispersion étant a priori néfaste pour la séparation des espèces. La présence ou non de glissement à la paroi joue également un rôle important dans le cadre d'écoulements au sein de milieux nanoporeux, où la compréhension des effets de dissipation mécanique est essentielle en vue, par exemple, d'une application dans les amortissements de structures [4].

I.2. Ecoulement d'un liquide proche d'une paroi solide.

La possibilité d'un glissement à l'interface liquide-solide a été suggérée dès les premiers temps de la mécanique des fluides, et ce sont les échelles mises en jeu, submicrométrique, qui ont rendu son investigation expérimentale tardive.

Les conditions aux limites de glissement prédisent une vitesse très faible à l'interface fluide-solide [5, 6]. Si la vitesse est extrapolée au voisinage de la surface à la valeur zéro (0), la distance résultante est la longueur de glissement « b » (figure 1.1).

Quand on approche une sphère de rayon R d'une surface dans un milieu liquide (figure 1.1), une force hydrodynamique se crée et s'oppose au mouvement de la sphère. Cette force est proportionnelle à la dérivée $\frac{dD}{dt}$ où D est la distance sphère-surface et t le temps. Elle est aussi proportionnelle à la viscosité du fluide confiné, η et inversement proportionnelle à la distance D .

Les conditions aux limites du non-glissement combinées avec l'équation de Navier-Stokes donnent l'expression de la force hydrodynamique F_{Hydro} au premier ordre, connue sous le nom de l'équation de Reynolds [7] :

$$F_{Hydro} = 6\pi R^2 \eta \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} f^* \quad (1.2)$$

où f^* est un facteur de correction sans dimension qui détermine le glissement sur la surface, compris entre 0 et 1.

Quand $f^* = 1$ il n'y a pas de glissement. f^* est donné par l'expression suivante [7] :

$$f^* = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{3D}{2b} \left[\left(1 + \frac{D}{4b} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{D} \right) - 1 \right] \right) \quad (1.3)$$

où b est la longueur de glissement, D est la distance pointe-surface.

Donc, on peut calculer le coefficient de la dissipation hydrodynamique du non-glissement qui est :

$$\gamma_{Hydro} = \frac{F_{hydro}}{\frac{dD}{dt}} = \frac{6\pi\eta R^2}{D} \quad (1.4)$$

Quand il y a du glissement, l'expression de la dissipation hydrodynamique devient :

$$\gamma_{Hydro} = \frac{6\pi\eta R^2}{D} f^* \quad (1.5)$$

I.3. Condition limite hydrodynamique

Le problème de la condition limite hydrodynamique a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Si les travaux théoriques ont permis de dégager une vision claire et assez consensuelle du phénomène de glissement, les nombreux travaux expérimentaux ont aboutis à un ensemble de résultats très dispersés, à partir desquels il semble au premier abord difficile de dégager une vision expérimentale unifiée.

Plusieurs travaux dans le domaine de l'écoulement ont mis en évidence cette longueur de glissement b et ont montré que la condition limite peut a priori dépendre de certaines paramètres tels que :

- La force de l'interaction liquide-solide, via le mouillage.
- La rugosité du solide.

- La nature de l'interface (principalement fixée par les deux points précédents) : structure du liquide, l'éventuelle déplétion du liquide au voisinage de la paroi, ou encore la formation de nanobulles.
- La viscosité du liquide.
- Les conditions opératoires : importance du forçage (taux de cisaillement), pression de travail.
- Les propriétés électriques du liquide (moment dipolaire, salinité).

I.3.1. Quelques travaux numériques et théoriques.

Il ressort des travaux numériques et théoriques deux paramètres importants pour la condition limite hydrodynamique : l'interaction entre le liquide et le solide et la rugosité de l'interface. Voici quelques uns des résultats illustrant le rôle de chacun de ces paramètres.

I.3.1.1. Rôle du mouillage – force de l'interaction liquide-solide.

Tout d'abord, un paramètre dont l'influence sur le glissement est reconnue de façon quasi-établie est la force de l'interaction liquide-solide, que l'on peut caractériser par l'angle de contact. Ainsi, une surface solvophobe interagit faiblement avec le liquide et favorise un glissement important.

Les simulations de dynamique moléculaire, qui utilisent des interactions modèles de Lennard-Jones, permettent ainsi de faire varier l'angle de contact via les termes d'interaction croisée liquide-solide C_{LS} . Si pour deux atomes i et j on écrit le potentiel [8]:

$$V_{ij} = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - C_{ij} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.6)$$

où σ est la taille des molécules, θ est donné de façon approchée par [8] :

$$\cos \theta = -1 + 2 \frac{\rho_s C_{LS}}{\rho_L C_{LL}} \quad (1.7)$$

où l'on a noté ρ_L et ρ_s les densités respectives du liquide et du solide.

Les résultats de Barrat et Bocquet [9, 10], ou Koplik [11] amènent à un glissement nul dans le cas mouillant (la condition de non glissement est même repoussée à une couche moléculaire au sein du liquide), et qui augmente avec l'angle de contact jusqu'à 40σ pour une solvophobie très marquée ($\theta=140^\circ$). Si le sens de variation de b , qui augmente avec une

diminution de l'interaction, encourage à utiliser des surfaces non mouillantes, l'ordre de grandeur du glissement résultant est toujours nanométrique¹.

Deux approches théoriques permettent de quantifier l'impact du mouillage sur le glissement intrinsèque :

- Dans les années 1950, Tolstoï [12]² relie l'énergie de surface et la mobilité moléculaire. Une molécule du liquide doit libérer de la place pour «s'écouler», l'énergie que cette opération nécessite dépend de la tension de surface du liquide. Au voisinage d'un solide, c'est la tension interfaciale liquide-solide qui intervient, et donc indirectement θ . Il obtient un glissement nul dans le cas mouillant, variant comme :

$$\frac{b}{\sigma} \approx \exp\left(\frac{\alpha\sigma^2\gamma(1-\cos\theta)}{KT}\right) - 1 \quad (1.8)$$

où α est une constante sans dimension, b peut ainsi être bien supérieure à la taille moléculaire σ , γ est la tension interfaciale liquide-solide.

- Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation [9, 15, 16], Barrat et Bocquet relient le glissement à l'angle de contact via le coefficient C_{LS} : $b \propto 1/C_{LS}^2$. En utilisant l'équation 1.7 :

$$b \approx \frac{1}{(1 + \cos\theta)^2} \quad (1.9)$$

qui augmente avec l'angle de contact et diverge lorsque θ tend vers π . On peut donc atteindre par cette approche également un glissement grand devant σ , seule taille initialement présente dans le modèle.

I.3.1.2 Rôle de la rugosité

La rugosité de la surface solide joue un rôle très important pour la condition limite.

D'après les travaux de Richardson [17], la présence de rugosités microscopiques suffit en général à rendre pertinente la condition limite de non-glissement pour un écoulement macroscopique, même si localement la surface solide est parfaitement glissante. Richardson

¹ Les résultats de Barrat et Bocquet montrent également l'importance de la pression, dont l'augmentation réduit considérablement le glissement en ne permettant pas le développement d'une couche déplétée [9].

² Article en Russe, dont les arguments sont repris par Blake [13] et résumés dans la revue de Lauga [14].

résout pour cela l'équation hydrodynamique de Stokes pour un écoulement bidimensionnel soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé et évoluant au voisinage d'une paroi présentant un motif périodique de rugosité. La dimension caractéristique de la rugosité ε est choisie très inférieure à l'échelle typique L de l'écoulement volumique. En admettant que la paroi est partout mouillée par le fluide, Richardson montre alors qu'en présence de rugosité, la longueur de glissement $b = V_t / \dot{\gamma}$ reste toujours de l'ordre de ε , et ce quelque soit la nature locale de la condition limite hydrodynamique considérée (non-glissement ou glissement parfait).

I.3.2. Travaux expérimentaux

Les techniques expérimentales utilisées pour étudier le problème de la condition limite hydrodynamique peuvent être classées en deux grandes familles : les techniques permettant la mesure de la vitesse près de la paroi (vélocimétrie) et les expériences reposant sur des mesures de dissipation. Nous allons présenter ici une revue des principaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la technique des mesures de dissipation.

I.3.2.1. Expériences de nanorhéologie.

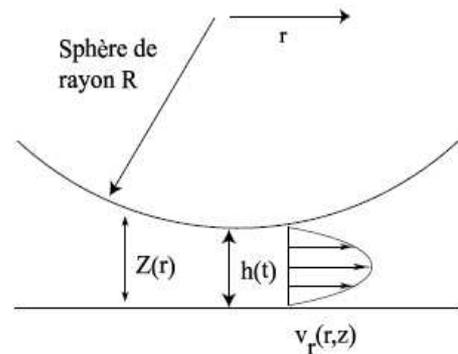
Nous présentons un type d'expériences, basées sur des mesures de dissipation, permettant d'étudier le problème de la condition limite à la paroi. Il s'agit de mesurer la force visqueuse associée à l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère et un plan ou entre deux cylindres, connaissant la distance entre ces surfaces (figure 1.2). L'échelle caractéristique des longueurs de glissement étant le nanomètre, il est nécessaire de sonder l'écoulement à de telles échelles, d'où l'appellation d'expériences de nanorhéologie. Deux dispositifs expérimentaux sont adaptés à cette étude : les microscopes à force atomique (AFM "Atomic Force Microscope") et les machines à forces de surfaces modifiées (SFA "Surface Force Apparatus"). Dans le cas de l'AFM, une sphère micrométrique est collée sur la pointe, d'où le nom parfois donné à ce type d'expériences : « technique de la sonde colloïdale ». Nous allons présenter ici les résultats établis par les équipes utilisant ces dispositifs sans rentrer dans le détail des techniques.

Pour réaliser les mesures, la sphère est mise en mouvement par rapport au plan ; la force et la distance sont alors mesurées. Pour obtenir la force visqueuse subie par la sphère, il est nécessaire de retirer les contributions parasites à la force. Dans le cas de l'AFM, ces contributions parasites sont principalement dues à la force de traînée du levier, et dans le cas du SFA cette contribution est due aux dissipations mécaniques de l'appareil.

Bien que le principe des mesures soit le même, ces deux appareils possèdent des avantages et des limites qui leurs sont propres. Ainsi dans le cas de l'AFM, le rayon des sphères utilisées est micrométrique, et la condition limite est sondée par un écoulement très local.

Cependant l'analyse des expériences d'AFM est délicate : d'une part les distances sont assez mal contrôlées (difficulté liée à la localisation du contact), d'autre part la contribution du levier à la dissipation est très importante, et doit être prise en compte précisément. Au contraire dans le cas des mesures de SFA, le rayon de la sphère est millimétrique et les mesures sont moins locales. Par contre les distances sont mieux contrôlées et il est plus facile de soustraire les contributions parasites à la force.

Figure 1.2: Représentation schématique de l'écoulement sondé lors d'une expérience de nanorhéologie, pour une géométrie sphère-plan.



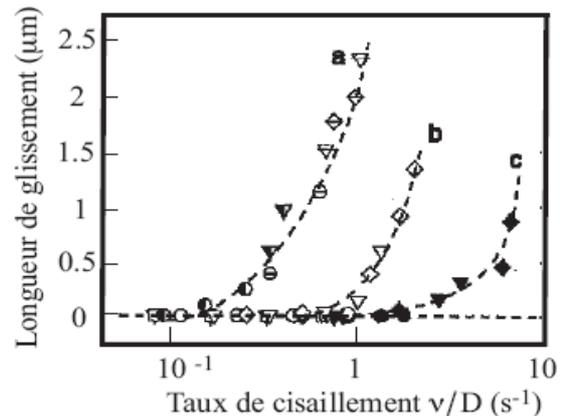
- **Machines à forces de surfaces (SFA) :** Initialement développé pour la caractérisation des forces d'interaction entre deux surfaces, le SFA s'est révélé un outil de choix pour l'étude des fluides confinés. Le problème de la condition limite hydrodynamique a été étudié à l'aide de SFA par plusieurs équipes :

Zhu et al. [18] ont étudié la condition limite hydrodynamique pour quatre systèmes différents :

1. Du tétradécane sur des surfaces mouillantes de mica. Ils n'observent pas dans ce cas de glissement.
2. Du tétradécane sur des surfaces recouvertes de surfactants adsorbés (angle de contact du tétradécane sur ces surfaces est de 12°).
3. Du tétradécane sur des surfaces de mica recouvertes d'une monocouche méthylée (Self assembled Monolayer of octadecyltriethoxysiloxane « SAM d'OTE », l'angle de contact du tétradécane sur ces surfaces est de 44°).
4. De l'eau sur la même monocouche méthylée (SAM d'OTE), l'angle de contact de l'eau sur ces surfaces est de 110° .

Dans les cas 2 à 4, ils obtiennent des longueurs de glissement dépendant très fortement du taux de cisaillement. Comme indiqué sur la figure 1.3 ils mesurent des longueurs de glissement allant jusqu'à 2 μm . Toutes les surfaces étudiées sont lisses

Figure.1.3 : Évolution de la longueur de glissement observée avec un « taux de cisaillement » effectif. La courbe (a) correspond à l'angle de contact de 110° , la courbe (b) correspond à l'angle de contact de 44° et la courbe (c) à celui de 12° . La correspondance des différents symboles ainsi que la détermination du taux de cisaillement sont expliqués dans la référence [18].



Zhu et al. [19] et Granick et al. [20] ont étudié l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique en considérant différentes surfaces : du mica recouvert d'OTS polymérisé ou d'une distribution non homogène de polystyrène rendu hydrophobe par un greffage d'OTE. Ils observent que la rugosité a tendance à diminuer le glissement, et déterminent pour chaque rugosité une valeur critique du taux de cisaillement au-delà de laquelle la condition limite hydrodynamique de non-glissement n'est plus valable. Ce taux de cisaillement critique augmente quasiment de façon exponentielle avec la rugosité : pour une rugosité de 6 nm rms, il faut déjà atteindre des taux de cisaillement supérieurs à 10^5 s^{-1} pour observer du glissement.

Granick et al. [20] ont étudié l'influence de la présence et de la nature d'un gaz dissout sur la condition limite. Ils trouvent ainsi que selon la nature du gaz dissout il est possible d'observer une condition limite de glissement, même pour un liquide mouillant le solide.

On note cependant que le groupe de S. Granick [21] a récemment reporté la contamination par des nanoparticules de platine des surfaces de mica utilisées pour leur précédentes études. En particulier les résultats présentés par Zhu et al. [18, 19] et Granick et al. [20] sont donc susceptibles d'avoir été affectés par la présence de ces particules.

Baudry et al. [22] ont étudié en 2001 l'influence de la nature chimique des parois sur la condition limite pour du glycérol confiné entre une sphère de verre et un plan de silicium. Différents dépôts sont réalisés sur la sphère et le plan afin de modifier leurs propriétés de mouillage. Lorsque la sphère et le plan sont recouverts de cobalt (configuration partiellement

mouillante), aucun glissement n'est observé. En revanche lorsque la sphère est recouverte d'or et le plan de thiols (configuration non-mouillante), une longueur de glissement de 38 nm est mesurée sur le plan, indépendamment du taux de cisaillement (la condition limite est linéaire).

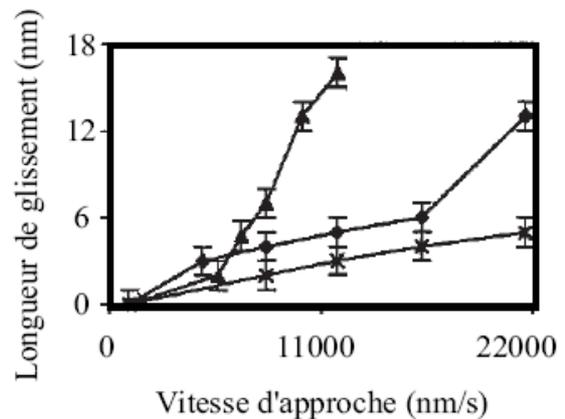
Cottin-Bizonne et al. [23] ont étudié par SFA l'écoulement de deux liquides newtoniens (eau et dodécane) entre une sphère et un plan de Pyrex. Le plan de Pyrex, très lisse (rugosité de 1 nm pic-à-pic), est éventuellement rendu hydrophobe par greffage d'OTS. Dans les situations mouillantes (eau et dodécane sur Pyrex) et partiellement mouillantes (dodécane sur Pyrex+OTS), les mesures sont compatibles avec les lois de l'hydrodynamique macroscopiques et une condition de non-glissement aux parois. En revanche dans les situations non-mouillantes (eau sur Pyrex+OTS, $\theta_c=105^\circ$), une longueur de glissement de (19 ± 2) nm est mesurée. Dans une première série d'expériences, les longueurs de glissement mesurées dans les situations hydrophobes étaient beaucoup plus importantes, mais très peu reproductibles d'une expérience à l'autre. Ce glissement « apparent » a été attribué à la contamination des surfaces hydrophobes par des particules nanométriques, faussant la détermination de la position du contact. En effet, après la mise en place d'un environnement de type « salle blanche », les mesures, devenues très reproductibles, conduisent à des longueurs de glissement beaucoup plus modérées. Les auteurs concluent sur la nécessité de s'assurer de l'absence de toute particule contaminante dont l'adsorption, spécifique aux surfaces hydrophobes, peut donner l'illusion d'un glissement. La présence de particules, reportée dans un article récent de Lin et Granick [21], pourrait aussi expliquer la dépendance des longueurs de glissement mesurées par Zhu et al. [18, 19] avec le taux de cisaillement. En effet, pour de faibles cisaillements les particules devraient limiter le glissement car elles augmentent la rugosité des surfaces ; par contre, pour de forts cisaillements ces particules pourraient faciliter la nucléation de nano-bulles de gaz qui au contraire amplifieraient le glissement.

- **Microscope à force atomique (AFM)** : Plusieurs équipes ont aussi réalisé une étude de la condition limite hydrodynamique à l'aide d'un microscope à force atomique. Une sphère micrométrique est collée sur la pointe d'AFM, d'où le nom parfois donné à ce type d'expériences : « technique de la sonde colloïdale ».

Craig et al [24] ont étudié l'écoulement de solutions de sucrose de différentes concentrations entre une sphère de silice (collée sur une pointe d'AFM) et un plan de mica. La

sphère (de rayon 10,4 μm) et le plan sont recouverts d'un dépôt d'or et de thiols. L'angle d'avancée de l'eau sur de telles surfaces est de 70° et l'angle de recul est de 40° . Ils n'observent pas de glissement pour de faibles taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement plus importants, ils obtiennent des longueurs de glissement d'environ une quinzaine de nanomètres. La valeur de la longueur de glissement mesurée dépend de la viscosité du liquide ainsi que de la vitesse d'approche, comme indiqué sur la figure 1.4.

Figure 1.4 : Évolution de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche, pour des solutions de différentes viscosités : 19,2 mPa.s (croix), 38,9 mPa.s (diamants) et 80,3 mPa.s (triangles) [24].



Henry et al. [25] ont étudié l'influence de la présence d'un surfactant cationique sur l'écoulement de l'eau entre une sphère de silice et un plan de mica. Lorsque des surfactants sont ajoutés en faible concentration, ceux-ci forment une monocouche hydrophobe sur les surfaces. A plus haute concentration, une bicouche se forme et les surfaces redeviennent hydrophiles. L'ajout de surfactants supprime la dépendance précédemment reportée de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche. De plus, en présence de surfactants adsorbés, les longueurs de glissement mesurées sont comparables sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes.

Bonaccorso et al [26] ont observé par AFM des longueurs de glissement de 8 à 9 nm pour un écoulement d'eau entre du mica (plan) et du verre (sphère de rayon 10 μm). Ces deux surfaces sont totalement mouillantes pour l'eau et de rugosité inférieure à un nanomètre rms. La condition limite est linéaire, puisque la longueur de glissement obtenue ne dépend pas du taux de cisaillement (le taux de cisaillement maximum étudié est d'environ 10^4 s^{-1}). Ils étudient aussi les éventuels effets électrostatiques liés à la présence de la double couche de Debye.

Sun et al [27] pour un plan de mica et une sphère de borosilicate (de diamètre de 9 μm) et du propanol, obtiennent une longueur de glissement comprise entre 10 et 14 nm. La rugosité des surfaces est inférieure à un nanomètre rms. Le propanol est complètement mouillant pour les

surfaces étudiées. La longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement, celui-ci pouvant atteindre $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Bonaccorso et al [28] ont étudié, par AFM, l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique. Ils utilisent un plan de borosilicate et une sphère de silicone traitée pendant une durée variable avec une solution aqueuse de KOH (30 %) de manière à créer une rugosité comprise entre 0,7 nm rms et 12,2 nm rms. Pour une solution de sucrose mouillant les surfaces utilisées, ils mesurent un glissement augmentant avec la rugosité.

Vinogradova et Yakubov [29] ont développé une analyse des expériences d'AFM utilisant une sonde colloïdale, tenant compte de la géométrie du cantilever (sur lequel est fixée la sphère) et des forces résiduelles agissant sur celui-ci. Ils ont réalisé des expériences avec une sonde en forme de "bonhomme de neige" : une sphère de rayon environ égal à 5 μm est collée sur une sphère de plus grand rayon (environ 10 μm). Pour des sphères de silice, un substrat de silicium et des solutions aqueuses de NaCl (de concentration 10^{-3} à 10^{-1}M), totalement mouillantes pour ces surfaces, ils n'observent pas de glissement. Pour des sphères de polystyrène de rugosité 2,5 nm rms et 1 nm pic à pic, avec des solutions aqueuses non mouillantes (angle de contact à l'avancée d'environ 90°), ils observent du glissement avec des longueurs caractéristiques d'environ 10 nm. Ces longueurs de glissement ne dépendent ni de la distance séparant les surfaces, ni du taux de cisaillement.

Cho et al. [30] ont publié en 2004 une étude de l'écoulement de nombreux liquides non polaires et polaires entre deux surfaces de silice très lisses (rugosité de 0,3 nm rms), rendues hydrophobes par silanisation. Pour les liquides non-polaires, le glissement dépend des propriétés de mouillage du liquide sur les parois. Par contre dans le cas de liquides polaires, le glissement semble plutôt influencé par le moment dipolaire des molécules de liquide, la longueur de glissement diminuant lorsque le moment dipolaire augmente. Les auteurs attribuent cet effet à l'organisation des molécules polaires au voisinage des parois. La cohésion de la structure formée est d'autant plus grande que les moments dipolaires sont importants, et le glissement en est d'autant diminué. Ces expériences ont été effectuées pour une seule vitesse d'approche.

I.3.3 Bilan et discussion

Le problème de la condition limite hydrodynamique a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Les travaux théoriques et numériques ont permis de dégager un cadre clair et consensuel pour la description du glissement intrinsèque d'un liquide simple sur un solide atomiquement lisse et chimiquement homogène, ainsi que pour la description des effets de moyenne (glissement effectif) sur les hétérogénéités du solide (rugosité, défauts « chimiques ») :

- la longueur de glissement est beaucoup plus grande dans le cas hydrophobe que hydrophile.
- elle dépend essentiellement de l'angle de contact statique
- du point de vue quantitatif, elle reste dans les gammes de dizaines de nanomètres.

En revanche, les nombreuses études expérimentales du glissement, s'appuyant sur une grande variété de techniques, et visant a priori à caractériser le glissement intrinsèque du liquide sur le solide, ont de ce point de vue abouti à une grande diversité de résultats, pas toujours compatibles avec le cadre théorique fixé. Concernant cette situation expérimentale apparemment confuse, il ressort de cette étude que la détermination des longueurs de glissement nécessite presque toujours une étape d'analyse des données expérimentales brutes, en général délicate, et qui pourrait ainsi expliquer une partie des disparités et des écarts au cadre théorique fixé.

I.4. Références

- [1] G. K. Batchelor. An introduction to fluid dynamics. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1967.
- [2] C.A. Coulomb. Mémoires relatifs à la physique. 1784.
- [3] J. C. Maxwell. Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, 170:231, 1867.
- [4] B. Lefevre. « Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans les systèmes solides poreux/liquides non mouillants ». PhD thesis, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Lyon, 2002.
- [5] C. L. M. H. Navier. Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France, VI : 389–440, 1823.
- [6] J. C. Maxwell. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 170:231–256, 1879.
- [7] O. I. Vinogradova, Langmuir 11, 2213 (1995).
- [8] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone. Microfluidics : The no-Slip Boundary Condition. Springer, New York, 2005.
- [9] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface. Faraday Discussion, 112 :119–127, 1999.
- [10] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. Phys. Rev. Lett., 82(23): 4671–4674, 1999.
- [11] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces. Phys. Fluids. A, 1(5):781–794, 1989.
- [12] D. Tolstoï. Molecular theory for slippage of liquids over solid surfaces. Doklady Akad. Nauk SSSR, 85:1089, 1952.
- [13] T. D. Blake. Slip between a liquid and a solid – D.M. Tolstoi (1952) theory reconsidered. Colloids Surf, 47:135–145, 1990.
- [14] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone. Microfluidics : The no-Slip Boundary Condition. Springer, New York, 2005.
- [15] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids. Phys. Rev. Lett., 70 :2726–2729, 1993.
- [16] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. Phys. Rev. E, 94(4) :3079–3092, 1994.

- [17] S. Richardson. *J. Fluid Mech.*, 59:707, 1973.
- [18] Y. Zhu et S. Granick. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :096105, 2001.
- [19] Y. Zhu et S. Granick. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :106102, 2002.
- [20] S. Granick, Y. Zhu, et L. Hyunjung. *Nature Mat.*, 2 :221, 2003
- [21] Z. Lin et S. Granick. *Langmuir*, 19 :7061, 2003.
- [22] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, et D. Mazuyer. *Langmuir*, 17 :5232, 2001.
- [23] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, et E. Charlaix. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056102, 2005.
- [24] V. Craig, C. Neto, et D. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :054504, 2001.
- [25] C.L. Henry, C. Neto, D.R. Evans, S. Biggs, et V.S.J. Craig. *Physica A*, 339 :60, 2004.
- [26] E. Bonaccorso, M. Kappl, et H.-J. Butt. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :076103, 2002.
- [27] G. Sun, E. Bonaccorso, V. Franz, et H.-J. Butt. *J. Chem. Phys.*, 117(22) :10311, 2002.
- [28] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, et V.S.J. Craig. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :144501, 2003.
- [29] O.I. Vinogradova et G.E. Yakubov. *Langmuir*, 19 :1227, 2003.
- [30] J.H. Cho, B.M. Law, et F. Rieutord. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :166102, 2004.

Chapitre II :

*Etude des propriétés physico-chimiques du
verre et du verre silanisé*

II.1. Généralités sur les verres

II.1.1. Définition

Objet décoratif, le verre est devenu un objet d'usage commun d'abord utilisé en tant que récipient étanche, puis en tant que matériau transparent. Ses propriétés ont été améliorées au cours des siècles et le verre connaît aujourd'hui une grande variété d'applications.

Le verre est un matériau utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes (lentilles, verres de lunettes...etc.). Il est également utilisé en chimie et dans l'industrie agroalimentaire car il réagit très peu avec la plupart des composés utilisés dans ces domaines ; c'est donc un matériau idéal pour les contenants (bouteilles, pots de yaourt, béchers, colonne de distillation, éprouvettes, tubes à essai...etc.). Le verre est le matériau dans lequel sont confinés les déchets nucléaires de haute activité par le procédé de vitrification. En effet sa structure désordonnée permet d'absorber une partie des radiations. C'est aussi un matériau de construction très important dans l'architecture moderne et dans l'industrie automobile. Il est notamment présent sous forme de laine de verre, isolant léger, imputrescible et ininflammable. Actuellement, l'émergence de nouvelles familles de verre comme les chalcogénures ou les fluorures étendent encore les potentialités de ce matériau hors du commun.

II.1.2. Propriétés du verre

De manière scientifique le verre est défini comme un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin), métastable, il contient un excès d'énergie, présentant le phénomène de transition vitreuse [1]. L'état physique correspondant est appelé état vitreux [2]. Le plus souvent le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice SiO_2) et de fondants (soude, potasse...etc.). Il existe plusieurs familles de verres : les verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures et les metglass. Les verres produits industriellement sont à 95 % des verres d'oxydes.

Pour aborder la différence entre verre et cristal il nous faut tout d'abord clarifier la notion d'ordre. L'ordre existe dans un assemblage d'atomes quand ils ne sont pas assemblés de manière totalement aléatoire, que ce soit par leur nature (ordre chimique) ou par leur position dans l'espace (ordre géométrique). On distinguera alors un ordre à courte distance (correspondant aux atomes situés à une distance de l'ordre de la taille atomique) et un désordre à longue distance (distances bien supérieures à la taille atomique). En conséquence, parmi les trois états de la matière, l'état gazeux peut être considéré comme désordonné, l'état liquide présente un ordre à

courte distance (il existe un polyèdre de liaisons même si les liaisons sont faibles) et l'état solide peut présenter un ordre à courte distance (amorphe) ou à longue distance (cas du solide cristallin).

La structure cristalline c'est une structure où les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille qui est répétée identiquement suivant un réseau régulier dans les trois directions de l'espace. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau : il y a un ordre à longue distance (figure 2.1.a). A l'inverse du cristal, dans l'état amorphe les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude (figure 2.1.b).

II.1.2.1 La silice SiO_2

La silice est le premier oxyde à avoir été utilisé dans la fabrication de verres, elle est connue depuis plus de 4500 ans. Actuellement, la silice est encore un oxyde majeur que l'on retrouve dans la plupart des verres industriels. Elle est, de part sa capacité à former un réseau tridimensionnel, un oxyde dit « formateur ».

A l'état vitreux, le silicium adopte une coordinence tétraédrique. La distance Si-O est en général comprise entre 1,60 et 1,63 Å. Afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les tétraèdres sont reliés entre eux par les sommets. Contrairement à la cristobalite, la silice vitreuse a un réseau très désordonné dans lequel il est possible d'observer couramment des anneaux à 6 membres (figure 2.2).

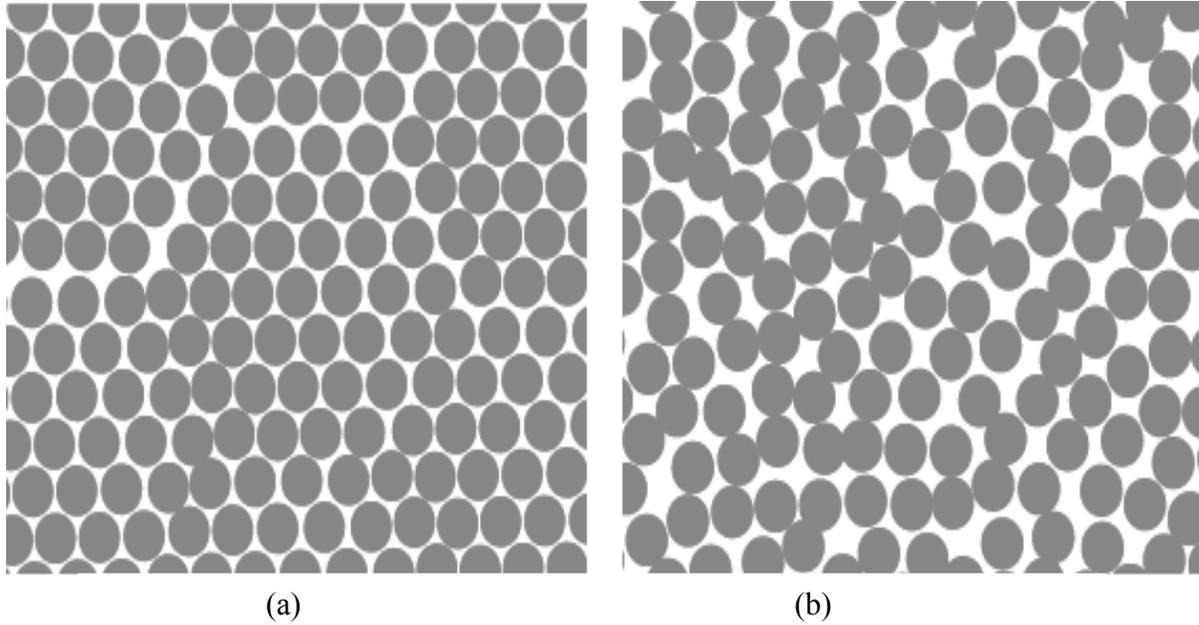


Figure 2.1 : Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b) ; analogie à deux dimensions [3].

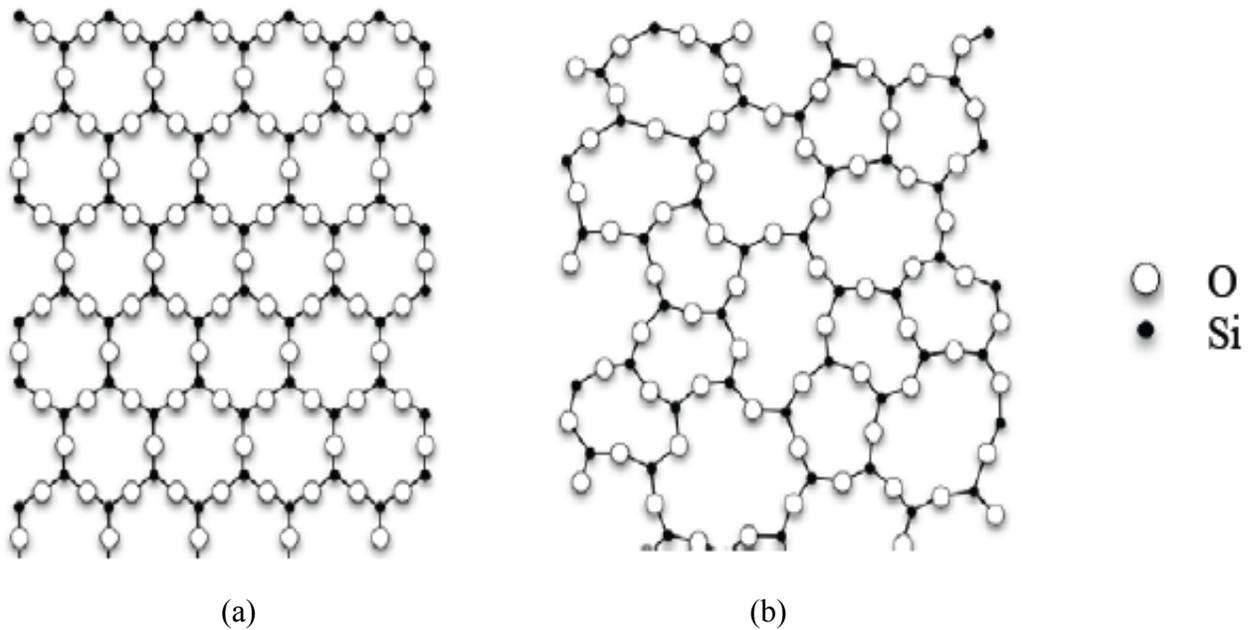


Figure 2.2 : Représentation schématique 2D des réseaux de silice (silice cristallisée - à gauche) et de la (silice vitreuse - à droite) [4]. Les oxygènes sont représentés par des cercles blancs, les siliciums par des points noirs.

II.1.2.2 Obtention du verre

L'état vitreux, dont les propriétés sont souvent proches de l'état liquide, est obtenu en figeant le liquide par un refroidissement brutal, appelé *trempe*. La vitesse de trempe doit être suffisamment élevée pour ne pas laisser le temps à la cristallisation de se produire. Ce phénomène peut être illustré par un diagramme représentant par exemple le volume spécifique en fonction de la température (figure 2.3). A partir d'un liquide à température élevée, la diminution de la température conduit à un abaissement du volume spécifique, jusqu'à un certain point, la température de solidification T_f . A ce moment là, deux phénomènes peuvent se produire :

1. le liquide cristallise, ce qui se traduit par une discontinuité dans la figure 2.3.
2. le liquide passe dans un état de surfusion et on n'observe pas de discontinuité de pente dans la figure 2.3. C'est seulement à partir d'une certaine température T_g , appelée température de transition vitreuse que la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du cristal. Ce changement de pente marque la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux.

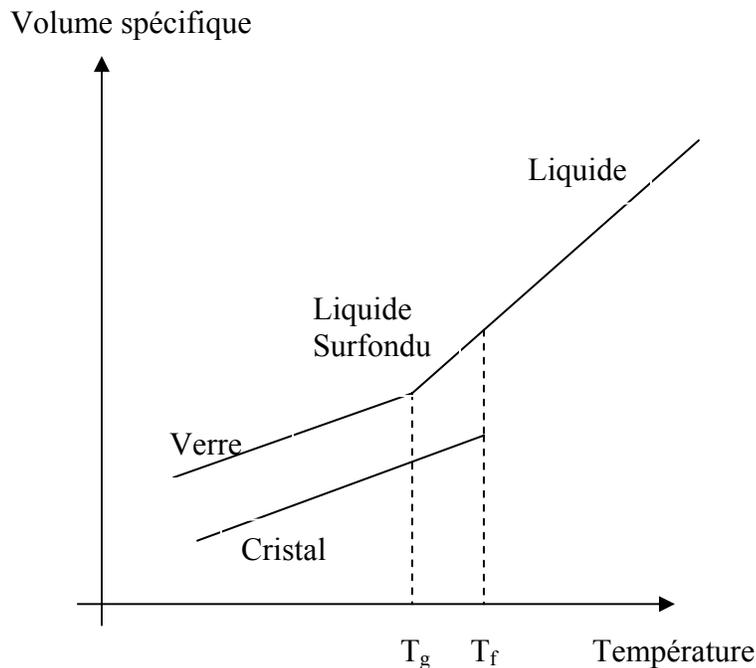


Figure 2.3: Variation du volume spécifique du verre et du cristal en fonction de la température [5].

II.1.2.3 Structure du verre

La figure 2.2 représente la structure de la silice (SiO_2) cristalline (a) sous sa forme cristobalite et celle de la silice vitreuse (b). Dans ces deux cas, chaque atome de silicium est lié avec quatre atomes d'oxygène et forme ainsi des tétraèdres SiO_4 (figure 2.4). Dans la silice cristalline, le réseau du verre est constitué d'un arrangement régulier des tétraèdres SiO_4 joints par les sommets. Le réseau de la silice vitreuse est formé par les mêmes tétraèdres SiO_4 joints par les sommets, mais cette fois organisés de manière anarchique [1].

De plus, en raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stoechiométriques. Ainsi, un verre peut inclure dans sa matrice une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes. Dans un verre d'oxydes, les différents éléments sont sous forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O^{2-} . Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la formation du verre : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'atomes d'oxygène auquel est lié le cation) et les forces de liaison.

- Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre, comme par exemple le silicium, le bore ou le phosphore. Ce sont des éléments métalliques de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5), qui forment des liaisons mi-covalente, mi-ionique avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme SiO_4 , BO_4 ou BO_3 . Ces polyèdres sont liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux.
- Les modificateurs de réseau ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares. Ils sont habituellement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau, faiblement chargés et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles établies par les formateurs. Ils peuvent avoir deux rôles structuraux bien distincts, soit modificateurs de réseau vrais, soit compensateurs de charge.

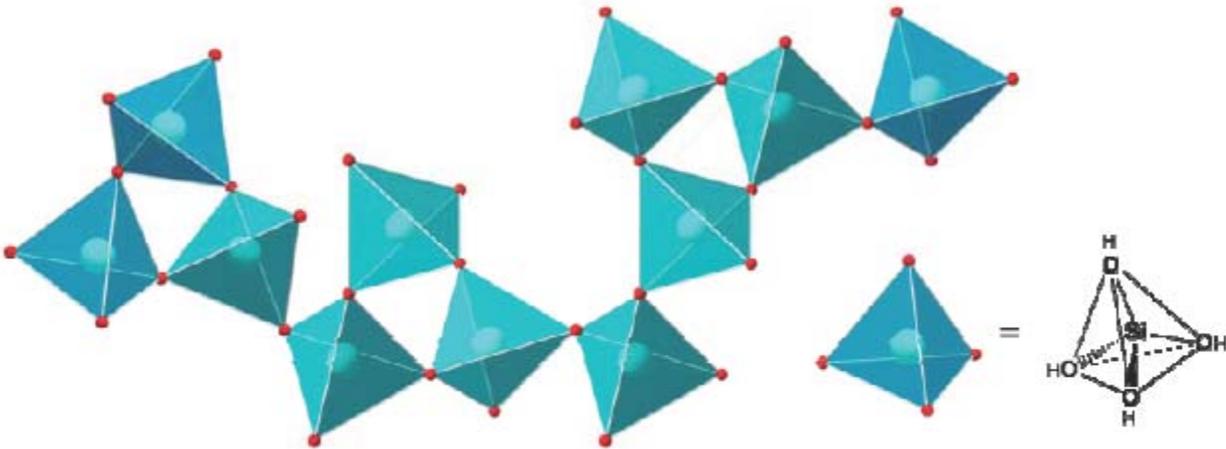


Figure 2.4 : Représentation schématique du réseau de tétraèdres SiO_4 , formateurs de réseau.

1. Les modificateurs de réseau vrais cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les oxygènes pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en oxygènes non-pontants, liés à un seul formateur de réseau (figure 2.5). Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité.
 2. Les compensateurs de charge quant à eux compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, par exemple BO_4 , lui permettant d'être stable dans cette configuration.
- Enfin certains oxydes peuvent fonctionner suivant les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs, on les appelle alors oxydes intermédiaires (tableau 2.1).

II.1.3 Méthodes de synthèse du verre

Depuis des millénaires le verre est fabriqué par fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que la soude, la potasse ou la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange permet de le couler pour réaliser du verre plat ou de le souffler pour façonner un verre creux. De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées au cours des dernières années, aussi bien dans les laboratoires de recherche académiques que dans les centres industriels.

Connues sous le nom de "procédé sol-gel", elles permettent d'obtenir des verres, sans passer par la fusion, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Les procédés sol-gel offrent aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaboration

originales, particulièrement performantes pour le dépôt de revêtements. Les réactions de polymérisation mises en jeu dans ces procédés permettent de synthétiser des verres hybrides organo-minéraux, matériaux totalement originaux qui couvrent tout le domaine du verre aux polymères.

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
Al ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Tableau 2.1 : Classification des principaux oxydes [1]

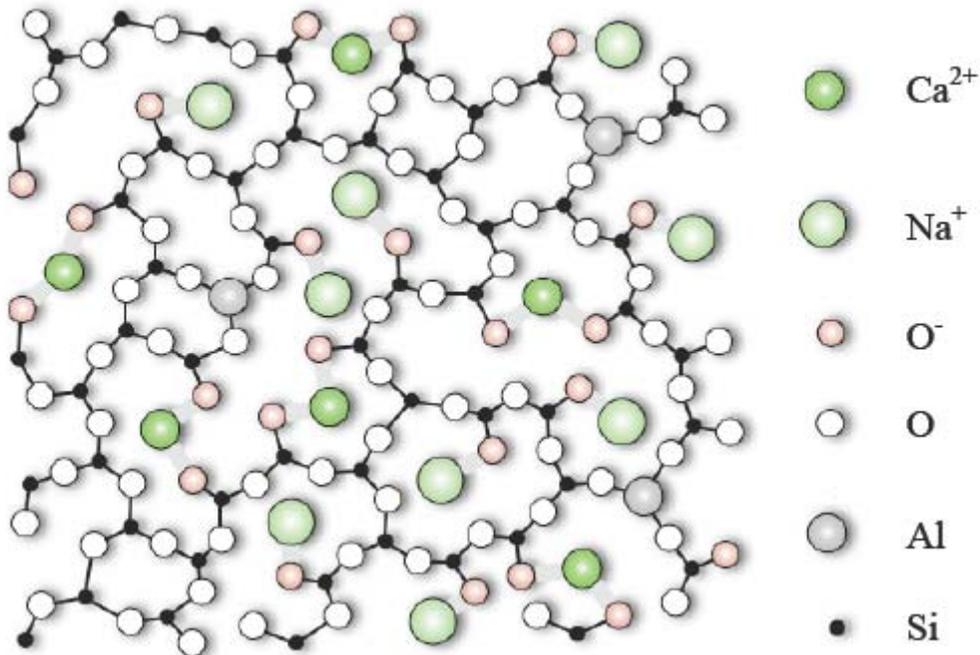


Figure 2.5 : Réseau d'un aluminosilicate en présence des oxydes modificateurs CaO et Na₂O [4]

II.1.3.1. Synthèse par fusion

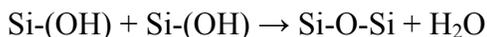
La méthode classique de synthèse des verres est la fusion à haute température.

Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice SiO₂) et de fondants. Ce mélange est transformé en un liquide homogène, fondu complètement et dénué d'inclusions cristallines ou gazeuses, en le chauffant à une température entre 800 °C et 1600 °C Selon la composition en oxydes. Ce liquide est alors transformé en une substance amorphe, solide, en augmentant progressivement sa viscosité jusqu'à la température ambiante, sans lui permettre pour autant de se cristalliser. Le terme solide signifie que le matériau a une viscosité supérieure ou égale à 10⁻¹⁵ Pa.s.

II.1.3.2. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse, développée depuis une trentaine d'années, pour la production de céramiques, de verres et de vitro-céramiques à des températures beaucoup plus basses que les synthèses traditionnelles. Cette technique permet ainsi, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont généralement des alcoxydes de silicium Si(OR)₄ dans lesquels l'atome de silicium tétraédrique est entouré de quatre groupements OR, où R est un groupement alkyle simple (par exemple, méthyle CH₃ ou éthyle C₂H₅). La synthèse par voie sol-gel se déroule en deux étapes :

- L'hydrolyse, étape d'initiation, qui permet de former les entités réactives Si-OH.
$$\text{Si}(\text{OR}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH}) + \text{ROH}$$
- La condensation, étape de propagation, où les groupements Si-OH se transforment en oxygènes pontants. Deux réactions sont possibles pour l'étape de condensation.



Ces réactions de polymérisation conduisent à la formation d'espèces de plus en plus condensées, qui forment un sol (dispersion stable de particules dans un liquide), puis un gel, d'où le nom de procédé sol-gel. Le séchage et la densification de ces gels, par traitements thermiques, permettent d'obtenir un verre aux caractéristiques semblables à celles d'un verre classique.

II.2. La silanisation d'une surface

II.2.1. Réaction de silanisation

La réaction de silanisation a été développée par Plueddemann E. P [6]. Elle consiste à greffer un film organique sur une surface d'oxyde métallique en utilisant des agents de couplage

siliciés (greffage de façon covalente d'un organosilane [7] (figure 2.6) pour obtenir un film organique).

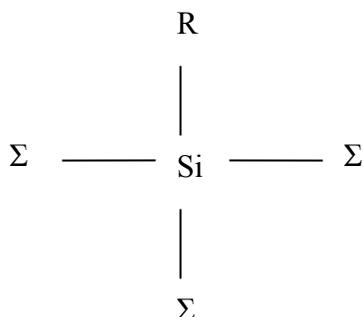


Figure 2.6 : un organosilane : R est un radical organique et Σ est un groupement facilement hydrolylable : -OH, -Cl,...

Le film organique déposé, modifie chimiquement la surface solide du substrat minéral et rend celui-ci compatible :

- Avec les objets moléculaires que l'on souhaite y déposer par physisorption.
- Avec des réactions chimiques ultérieures pour accrocher de façon covalente des molécules organiques (linkers) puis des biomolécules (oligonucléotides, peptides, etc).

La réaction de silanisation a été très étudiée à partir des années 60 pour des applications en chromatographie [8]. Aujourd'hui elle est employée dans divers domaines tels que l'électronique [9], les biotechnologies [10,11], les polymères [12-14] et l'adhésion [15]. Le greffage de composés organiques sur la silice passe obligatoirement par la présence de groupements hydrolysables notés Σ , autour de l'atome de silicium de l'agent de couplage. Ce processus a été décrit par Sagiv en 1980 [16].

Dans une première étape, les silanes sont adsorbés sur la surface hydratée. Les groupements Σ (halogènes, alcoxyles) sont alors hydrolysés (figure 2.7). Ensuite les différentes fonctions hydroxyles se lient entre elles par liaisons hydrogène, pour donner après condensation, un réseau tridimensionnel lié à la surface de la silice par l'intermédiaire de fonctions siloxanes.

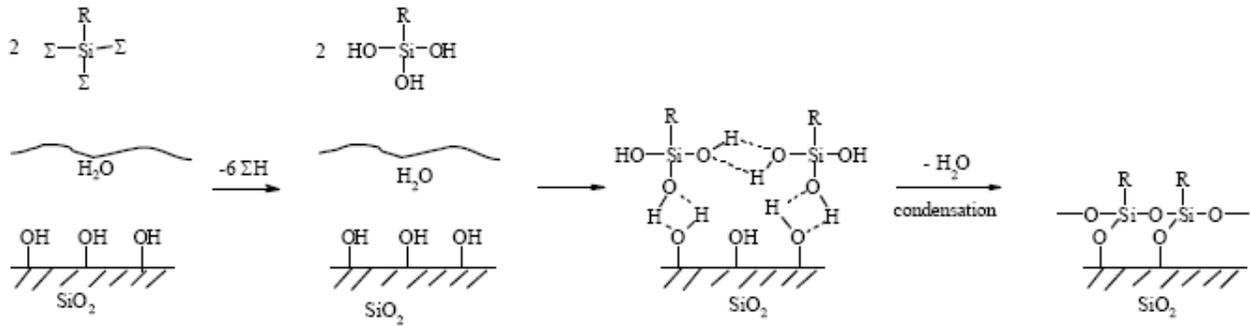


Figure 2.7 : Réaction de silanisation selon Sagiv [17]

Silberzan et coll [18] ont apporté quelques nuances à ce processus. Pour le greffage de l’octadécyltrichlorosilane (OTS), ils ont montré que la rugosité de la surface était plus faible après silanisation. Ils ont alors émis l’hypothèse que le réseau formé n’est accroché à la surface que par quelques points d’ancrage (figure 2.8).

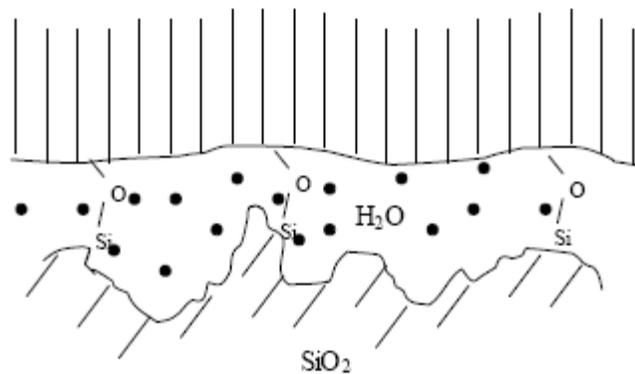


Figure 2.8 : Disposition des molécules de silanes en fin de greffage [17]

Ceci peut être observé par AFM, l’image ci-dessous (figure 2.9) montre deux points de fonctionnement en AFM qui mettent en évidence la rugosité du substrat. En effet, en haut et en bas de l’image, la pointe de l’AFM image la couche alors qu’au milieu, la pointe image le substrat en traversant le film greffé.

Les récents développements en analyses de surface (AFM, infra rouge, ellipsométrie, etc..) ont ainsi permis de mieux appréhender ces mécanismes.

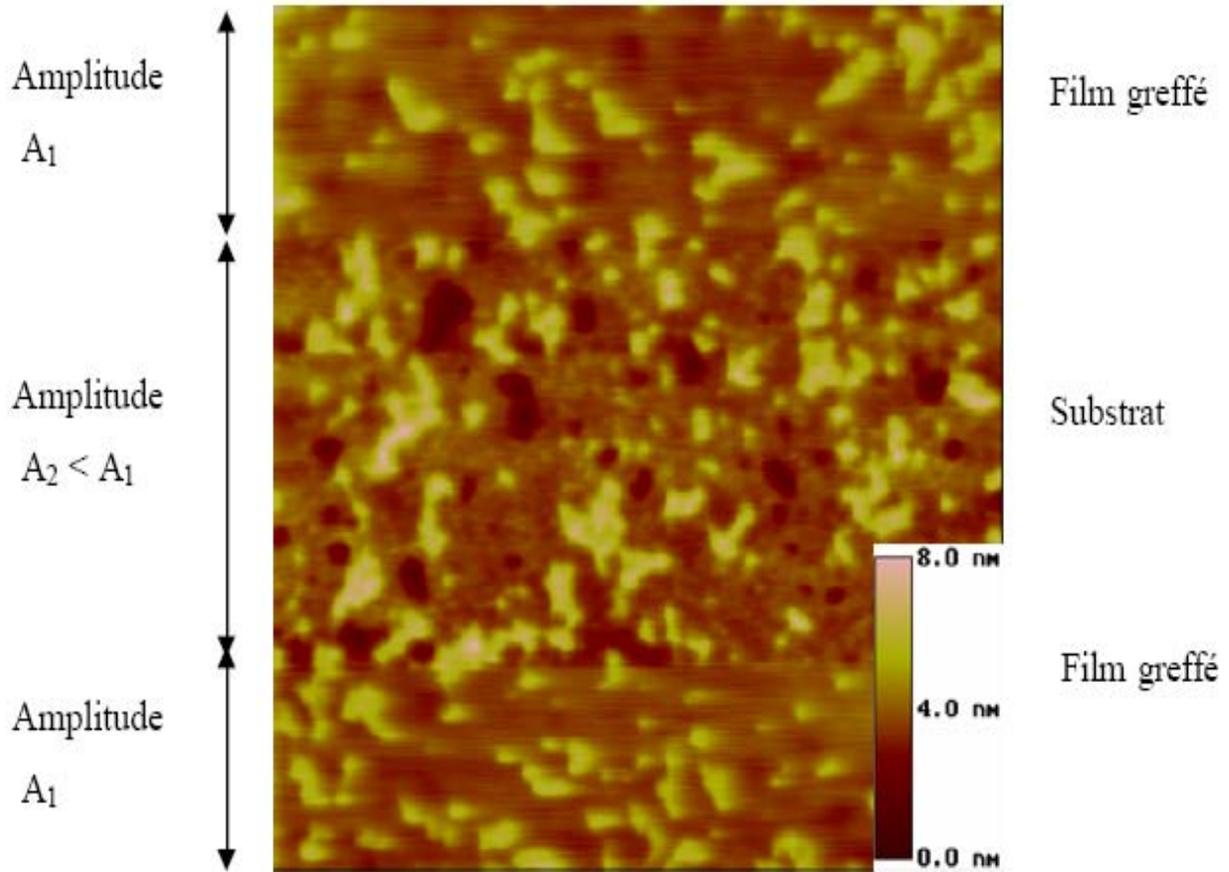


Figure 2.9 : Image AFM en hauteur d'une surface de verre greffée avec des organosilanes avec différentes conditions d'observation. En haut et en bas de l'image, on observe la couche greffée. Au milieu, la couche est traversée et c'est le support de verre qui est imagé [17]

De même, le rôle de l'eau en solution a été mis en avant pour expliquer les observations faites sur le processus de formation du film organique. Resch et coll [19, 20] ont réalisé le suivi in situ par AFM du greffage de l'OTS. Cette étude a montré que le processus de greffage se faisait selon deux processus simultanés :

- Des molécules isolées ou des agrégats plus petits viennent se fixer au support et complètent ainsi la couche (**A**).
- Des domaines préformés et réorganisés en solution se placent à la surface du film d'eau présent sur l'échantillon pour ensuite se fixer (**B**)

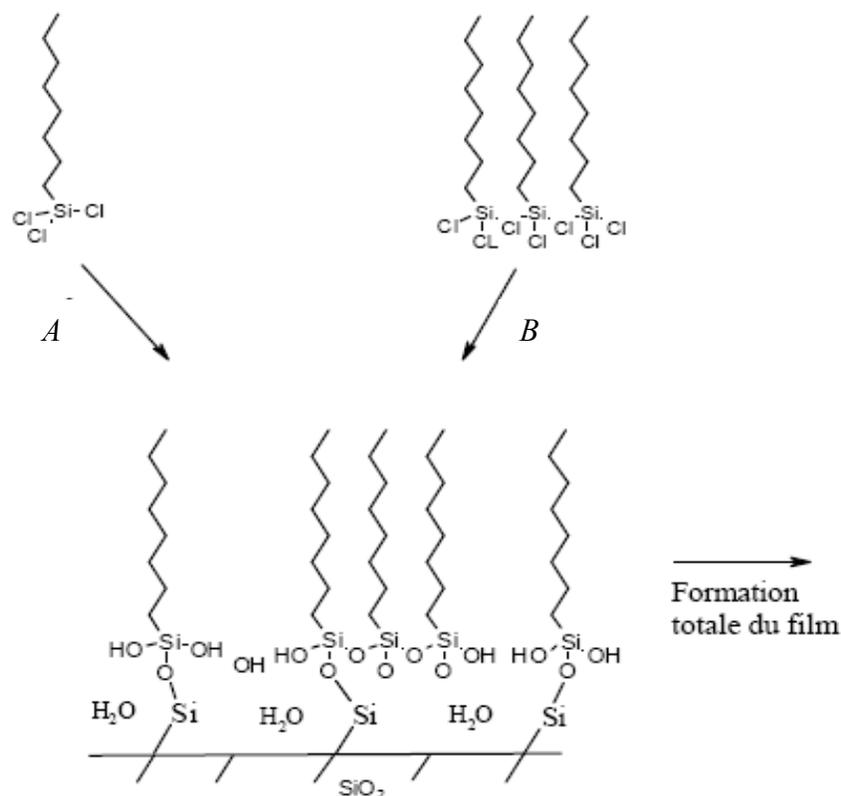


Figure 2.10 : Formation de la SAM par le greffage simultané de molécules monomères (A) et de domaines préformés en solution (B) [17]

Quand les domaines ne peuvent plus s'insérer dans le film, les molécules isolées viennent compléter le film selon la voie A.

Ainsi la concentration de l'eau en solution joue un rôle important sur la cinétique de formation des îlots mais sa présence en trop grande quantité peut donner lieu à une réaction de polymérisation qui entraîne l'apparition d'agrégats à la surface du film.

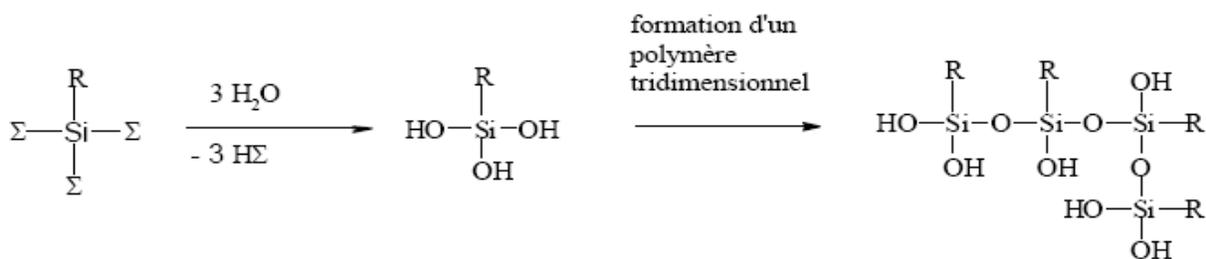


Figure 2.11 : Formation de polymères par hydrolyse en solution des silanes [17]

II.2.2. Les monocouches auto assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers).

Les monocouches sont apparues en 1946 avec les travaux de Zisman [21] sur le dépôt d'un composé tensioactif à la surface d'un métal. Il a montré que des molécules polaires pouvaient s'adsorber dans des solvants non polaires pour former des monocouches bien organisées sur des surfaces planes. Le film est constitué de molécules orientées verticalement, très fortement compactes et chimiquement liées à la surface par un groupe polaire ou une surface active.

Dans une récente revue, Ulman [22] décrit l'auto assemblage de ces molécules comme une organisation supramoléculaire entre les différents silanes. Le mécanisme général est constitué des compétitions entre les interactions intermoléculaires, molécule-substrat ou molécule-solvant. Ainsi, pour des chaînes alkyles, les interactions hydrophobes entre les CH_2 permettent l'autoassemblage des molécules les unes contre les autres formant un film dense et robuste.

II.2.2.1. Mécanisme de formation des SAMs.

La formation des SAMs dépend de nombreux paramètres souvent mal définis. Pour un composé donné, on trouve dans la littérature plusieurs estimations du temps de silanisation : Silberzan et coll [18] ont montré, par exemple, que seulement 3 minutes étaient suffisantes pour la formation d'un film d'OTS alors que Wasserman et coll [23] suggèrent 24 heures et Banga et coll [24] 90 minutes. Cette différence de cinétique peut induire un changement au niveau de la structuration du film greffé. Les différences dans les résultats publiés existent aussi pour d'autres alkylsilanes.

Ainsi, la longueur de la chaîne, son extrémité fonctionnelle ou non, la température de greffage, les solvants utilisés, la qualité des substrats, de même que le pH, la concentration des silanes, sont autant de paramètres à optimiser pour obtenir des films auto-organisés de façon reproductible.

II.2.2.1.1. La longueur de la chaîne.

Comme nous l'avons vu précédemment, les interactions hydrophobes des chaînes CH_2 permettent de renforcer les propriétés d'auto-organisation des composés. Bierbaum et Coll [25] ont comparé le greffage sur wafer de silicium oxydé, du n-propyltrichlorosilane (PTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-SiCl}_3$), de l'octadécyltrichlorosilane (OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-SiCl}_3$) et du n-triacontyltrichlorosilane (TCTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{-SiCl}_3$) par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

et NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Ils ont constaté que seul l'OTS donnait des couches ordonnées.

La longueur de chaîne de ce dernier semble être optimale car toutes les chaînes alkyles sont dans la conformation et orientées quasi-perpendiculairement à la surface. En ce qui concerne le TCTS, il forme des films un peu plus désordonnés dont les auteurs ont expliqué la formation avec un modèle à deux couches : une interface air/film désordonnée et un système condensé « bulk » sous-jacent où les chaînes sont très orientées. Les SAMs de TCTS ne se formeraient donc pas suivant le même mécanisme que pour l'OTS. Cela expliquerait les différences trouvées au niveau des cinétiques.

De même, Duchet et coll [26] ont analysé le greffage de monochlorosilanes $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ avec $n = 3, 7, 17$ et 29 , sur des wafers de silicium en utilisant l'ellipsométrie, l'AFM et les mesures d'angle de contact sur des particules de silice en utilisant la RMN [27]. Ils ont montré que le silane en C_{17} forme un film ordonné et de structure proche de l'état cristallin dans lequel les chaînes sont alignées. Quand la longueur des chaînes diminue, les couches deviennent plus désordonnées et dans un état proche de l'état liquide. Les auteurs expliquent cette diminution d'organisation par la diminution des interactions de Van der Waals entre les chaînes. Celles-ci sont plus mobiles et donc la répartition à la surface est plus aléatoire.

De même pour des longueurs supérieures à 18 carbones, les molécules de C_{29} s'entremêlent pour former un réseau accroché en surface par des interactions très fortes entre les chaînes.

II.2.2.1.2. La température

L'effet de la température de greffage des SAMs a été très étudié ces dernières années. Toujours à partir de l'OTS, Silberzan et coll [28] ont donné un premier élément de réponse en observant l'influence de la température de réaction sur la qualité de la couche. Ils ont observé une augmentation régulière de la qualité de la couche en parallèle à une diminution de la température de réaction de 35°C à 18°C . Leur conclusion fut de relier cette dépendance de la température à la diminution de solubilité des silanes dans l'hexadécane. Rondelez et coll [29] et plus récemment Rye [30] et Kato et coll [31] ont montré l'existence d'une température critique T_c qui contrôle la qualité des films pour différents alkyltrichlorosilanes. Selon leur modèle, celle-ci s'apparenterait à la température du triple point T_0 des couches de Langmuir. Pour une température en dessous de T_c , la structure de la monocouche correspond à la phase LC (Liquid Condensed) du film de

Langmuir dans lequel les molécules sont organisées et quasi perpendiculaires à la surface. Au dessus de T_c , le film correspond à la phase LE (Liquid Expanded) du film de Langmuir dans lequel les molécules sont désordonnées.

Dans la (figure 2.10), les zones LC correspondraient au dépôt d'agrégats et les zones LE au greffage de molécules isolées.

Cette température est une propriété intrinsèque de la molécule greffée. Dans le cas de l'OTS par exemple, elle est de 25° C. Parikh et coll [32] confirment cette valeur en trouvant 28±5° C. Ainsi, pour des températures élevées, la réaction en solution est favorisée ; alors que pour des températures basses, les réactions de surface, en compétition avec les réactions de polymérisation en solution sont quant à elles favorisées.

II.2.2.1.3. Les solvants.

Gun et Sagiv [33] ont été parmi les premiers à montrer que la densité de greffage de l'OTS sur des substrats siliciés est fonction du solvant utilisé. Celle-ci est plus grande dans le toluène ou le bicyclohexyle que dans l'hexadécane ce qui peut s'expliquer par la rétention du solvant dans les monocouches lors de leur formation. McGovern et coll [34] ont eux aussi étudié l'OTS sur du verre mais en présence de onze solvants différents, huit hydrocarbonés, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le 1,4-dioxane.

Il ressort que le 1,4-dioxane par exemple n'est pas à utiliser car il possède une trop grande capacité à dissoudre l'eau et entraînerait une forte polymérisation des silanes loin de la surface.

D'autres solvants, comme le pentane ne solubilise pas assez d'eau pour effectuer l'hydrolyse des silanes.

Plus récemment Duchet et coll [26] ont montré que le toluène, qui est un solvant très utilisé dans les méthodes de greffage pouvait s'adsorber sur la surface et empêcher les silanols de réagir. Ceci a pour conséquence de diminuer l'efficacité du greffage. En utilisant le tétrachlorure de carbone à la place du toluène, ils ont pu obtenir des films de qualité comparable à ceux obtenus par McGovern. Ceci montre l'importance du choix des solvants utilisés lors de la silanisation.

II.3. Procédures expérimentales de greffage.

Le protocole de greffage peut être divisé en trois étapes : un pré-traitement thermique de la surface en question, la silanisation de cette surface et son « séchage ».

II.3.1. Traitement thermique de la surface du verre

La première étape consiste à traiter thermiquement la surface en question afin de contrôler le degré d'hydratation et d'hydroxylation des surfaces car l'OTS est un produit qui réagit en présence d'eau en formant une fine pellicule blanchâtre.

Il est bien établi que l'homogénéité du greffage dépend de la quantité d'eau présente à la surface de la silice [35, 36, 37, 38, 39]. Cette quantité d'eau varie suivant le type de silice étudiée, les traitements thermiques et le niveau d'hydroxylation de la surface. Scott et Traiman [40] ont mis en évidence au moins trois états des couches d'eau adsorbées à la surface d'un gel de silice conditionné à 23° C dans une atmosphère à 50 % d'humidité. Les surfaces de silice sont recouvertes avec des couches d'eau à l'état liquide qui disparaissent autour de 80° C et d'une ou deux couches d'eau à l'état solide fortement adsorbées à la surface.

La figure 2.12 schématise l'organisation probable de l'eau, à la surface de la silice, selon le modèle de Scott et Traiman [40].

II.3.2. Silanisation.

La surface en question ainsi pré-traitée thermiquement est plongée dans un bain d'OTS à la concentration et dans le solvant approprié, ainsi que dans des conditions ambiantes ou sous une atmosphère d'argon contrôlée. La quantité de silanes déposée à la surface est fonction de la concentration de silanes en solution.

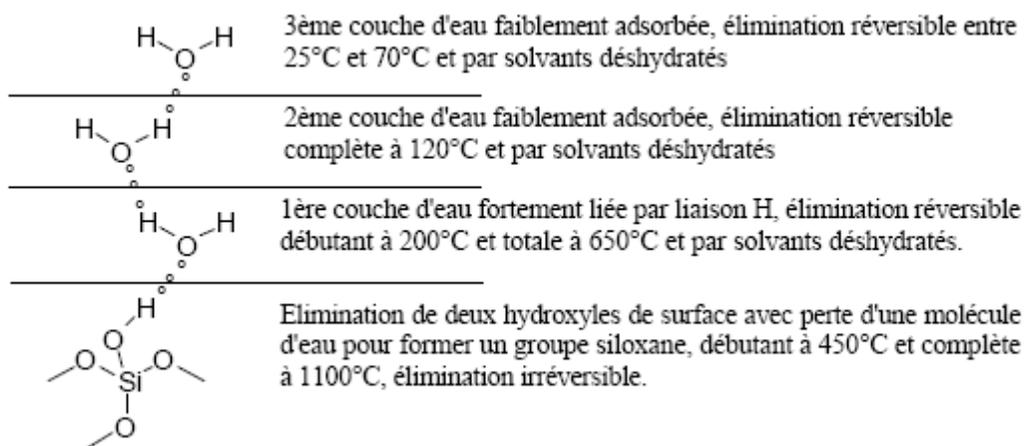


Figure 2.12 : Représentation des trois monocouches d'eau physisorbées sur la silice d'après Scott & Traiman [41]

II.3.3. Les surfaces sont rincées puis séchées.

Les surfaces sont rincées dans leur solvant de silanisation et séchées sous un jet d'azote

Pour vérifier le greffage des SAMs, un test de mouillabilité est effectué sur les surfaces (par exemple le verre et le verre silanisé dans notre cas) : s'il y a présence d'OTS, l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface de verre traité par silanisation est environ 105° et moins de 5° sur la surface du verre.

II.4. Références

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux Masson, 1982
- [2] G. MOREY, the Properties of Glass. USA Reinhold Publishing Corporation, 1938.
- [3] S. Gravier. Comportement mécanique des verres métalliques massifs effet d'une cristallisation partielle. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 2006
- [4] M. Vallet-Regí Ceramics for medical applications J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001 (2) 97-108.
- [5] C. Coussa-Simon. ETUDE DU VERRE D'OXYDES LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2006.
- [6] Plueddemann E. P. (1982). Silane Coupling Agents. Plenum Press: New York.
- [7] Boehme P., Vedantham G., Przybycien T., Belfort G. (1999). Self-Assembled Monolayers on Polymer Surfaces: Kinetics, Functionalization, and Photopatterning. Langmuir, 15: 5323-5328.
- [8] Morel, D.; Soleiman, S.; Serpinet, J. Chromatographia 1996, 42, 451-461.
- [9] Vuillaume, D.; Boulas, C.; Collet, J.; Davidovits, J. V.; Rondelez, F. Appl.Phys.Lett. 1996, 69, 1646-1648.
- [10] Lin, V. S. Y.; Motesharei, K.; Dancil, K.-P. S.; Sailor, M. J.; Ghadiri, M. R. Science 1997, 278, 840-842.
- [11] Parikh, A. N.; Beers, J. D.; Shreve, A. P.; Swanson, B. I. Langmuir 1999, 15, 5369- 5381.
- [12] Britcher, L. G.; Kehoe, D. C.; Matisons, J. G.; Swincer, A. G. Macromolecules 1995, 28, 3110-3118.
- [13] Bohme, P.; Vedantham, G.; Przybycien, T.; Belfort, G. Langmuir 1999, 15, 5323- 5328.
- [14] Faverolle, F.; Attias, A. J.; Bloch, B.; Andrieux, C. P. Chem.Mater. 1998, 10, 740- 752.
- [15] Choi, G. Y.; Kang, J. F.; Ulman, A.; Zurawsky, W.; Fleischer, C. Langmuir 1999, 15, 8783-8786.
- [16] Sagiv, J. J.Am.Chem.Soc. 1980, 102, 92-98.
- [17] P. Martin. Etude par AFM dynamique d'ADN sur des surfaces et des nanostructures chimiquement modifiées. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2004
- [18] Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J. Langmuir 1991, 7, 1647-1651.

- [19] Resch, R.; Grasserbauer, M.; Friedbacher, G.; Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Appl.Surf.Sci.* 1999, 140, 168-175.
- [20] Vallant, T.; Kattner, J.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Langmuir* 1999, 15, 5339-5346.
- [21] Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J.Colloid Interface Sci.* 1946, 1, 513- 538.
- [22] Ulman, A. *Chemical Reviews (Washington, D.C.)* 1996, 96, 1533-1554.
- [23] Wasserman, S. R.; Tao, Y. T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1989, 5, 1074-1087.
- [24] Banga, R.; Yarwood, J.; Morgan, A. M.; Evans, B.; Kells, J. *Thin Solid Films* 1996, 285, 261-266.
- [25] Bierbaum, K.; Kinzler, M.; Woell, C.; Grunze, M.; Hahner, G.; Heid, S.; Effenberger, F. *Langmuir* 1995, 11, 512-518.
- [26] Duchet, J.; Chabert, B.; Chapel, J.-P.; Gérard, J. F.; Chovelon, J. M.; Jaffrezic- Renault, N. *Langmuir* 1998, 13, 2271-2278.
- [27] Vigil, G.; Xu, Z.; Steinberg, S.; Israelachvili, J. *Journal.of.Colloid and.Interface Science* 1994, 165, 367-385.
- [28] Davidovits, J. V.; Pho, V.; Silberzan, P.; Goldmann, M. *Surf.Sci.* 1996, 352-354, 369- 373.
- [29] Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rondelez, F. *Nature* 1992, 360, 719-721.
- [30] Rye, R. R. *Langmuir* 1997, 13, 2588-2590.
- [31] Iimura, K.; Nakajima, Y.; Kato, T. *Thin Solid Films* 2000, 379, 230-239.
- [32] Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Azouz, I. B.; Rondelez, F. *J.Phys.Chem.* 1994, 98, 7577- 7590.
- [33] Gun, J.; Sagiv, J. *J.Colloid Interface Sci.* 1986, 112, 457-472.
- [34] McGovern, M. E.; Kallury, K. M. R.; Thompson, M. *Langmuir* 1994, 10, 3607-3614.
- [35] Tripp C. P., Hair M. L. (1992). An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica. *Langmuir*, 8: 1120-1126.
- [36] Finklea H. O., Robinson L. R., Blackburn A., Richter B., Allara D., Bright T. (1986). Formation of an organized monolayer by solution adsorption of octadecyltrichlorosilane on gold: electrochemical properties and structural characterization. *Langmuir*, 2: 239-244.
- [37] Bunker B.C., Haaland D. M., Michalske T. E., Smith W. L. (1989). *Surf. Sci.*, 222: 95 118.
- [38] Morrow B. A. (1990) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 161-224.
- [39] Bouhacina T., Desbat B., Aimé J . P. (2000). FTIR spectroscopy and nanotribological comparative studies: influence of the adsorbed water layers on the tribological behaviour. *Tribol. Lett.*, 9: 111-117.

- [40] Scott R. P. W., Traiman S. (1980). Solute-solvent interactions on the surface of silica gel ; III. Multilayer adsorption of water on the surface of silica gel. J. Chromatography, 196: 193-205.
- [41] A. Simon. Intérêt de la microscopie de force atomique sur la biofonctionnalisation de matériaux : caractérisation du greffage et de l'adhésion cellulaire. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2002.

Chapitre III :

Techniques de caractérisation physico- chimique des surfaces

Le but de ce chapitre est de présenter quelques unes des techniques de caractérisation physico-chimique de surfaces. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, seules quelques techniques parmi celles que nous citons vont être présentés :

- La mouillabilité.
- La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).
- La microscopie de force atomique (AFM).
- La spectroscopie laser
- Spectroscopie Infrarouge
- Ellipsométrie
- La spectroscopie Raman

Technique	Acronyme	Zone analysée (Diamètre moyen)	Profondeur analysée	Information
Spectroscopie de photoélectrons X	XPS (ou ESCA)	Dizaine de μm à Quelques nm	1 à 5 nm	Analyse chimique
Microscopie de force atomique	AFM	Résolution atomique	Quelques nm	Morphologie

Tableau 3.1 : Caractéristiques de techniques d'analyse physico-chimique [1].

L'ensemble des résultats théoriques, numériques et expérimentaux sur le glissement s'accordent à souligner l'importance de la rugosité à l'échelle des molécules d'une part, et celle de la force de l'interaction liquide-solide d'autre part, dont le mouillage est un bon indicateur.

Les surfaces que nous utilisons (verre et verre silanisé) pour les mesures sont donc caractérisées du point de vue mouillage c'est-à-dire la mesure de l'angle de contact eau-substrat pour l'étude du glissement.

III.1. La mouillabilité.

III.1.1. Définition du mouillage.

Le mouillage d'un liquide sur un solide est le degré d'étalement du liquide sur ce solide.

On parle de mouillage total lorsque le liquide s'étale totalement, et de mouillage partiel lorsque le liquide forme une goutte sur le solide. Le type de mouillage (total ou partiel) est déterminé par le signe du coefficient d'étalement S .

III.1.2. Coefficient d'étalement.

Dans le domaine du mouillage, pour déterminer si une quantité d'un liquide L posée sur un solide S a tendance soit à former une goutte, soit à s'étaler en film, il suffit de considérer le bilan des trois tensions superficielles pertinentes. Ce bilan s'exprime sous la forme du « coefficient d'étalement S », défini par [2] :

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \quad (3.1)$$

où γ_{LS} , γ_L et γ_S sont : tension interfaciale liquide-solide, tension superficielle liquide et tension superficielle solide respectivement.

Il s'agit donc du bilan d'énergie lorsqu'on passe du solide sec (avec une seule interface solide-air) au solide recouvert de liquide (avec l'interface solide-liquide et l'interface liquide-air).

Le signe du paramètre d'étalement détermine si le mouillage est total ou partiel.

Le coefficient d'étalement s'exprime, comme la tension superficielle, en J/m^2 ou en N/m .

- Lorsque le coefficient d'étalement est positif ($S > 0$), la surface est mouillée complètement [2].
- lorsque le coefficient d'étalement est négatif ($S < 0$), la surface est mouillée partiellement [2].

III.1.3 Angle de contact.

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

III.1.3.1. Principe.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact θ .

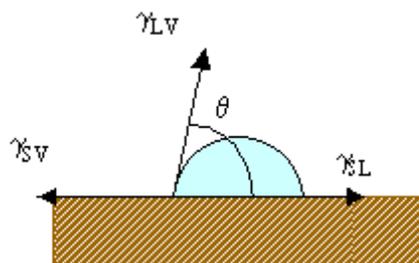


Figure 3.1 : Une goutte à la surface d'un solide et les trois paramètres qui la décrivent à la surface.

La mesure de l'angle de contact peut varier suivant les conditions expérimentales (volume de la goutte, température, etc...). Nous avons constaté une fluctuation (de quelques degrés) pour les liquides les plus mouillants (angle de contact $< 50^\circ$). En revanche, l'erreur est très faible ($\sim 1^\circ$) lorsque l'angle mesuré est grand (angle de contact de l'ordre de 90°). Afin d'évaluer la reproductibilité des mesures, plusieurs mesures sont répétées à plusieurs endroits de la surface puis moyennées. De plus, le dépôt de la goutte se fait toujours de la même façon, avec la même quantité de liquide.

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de références différentes, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de *Good et Van Oss* [3] ou celui de *Owens et Wendt* [4].
- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface. En effet, un seul angle n'est en effet pas suffisant pour décrire le mouillage d'un liquide sur un substrat solide. L'angle d'avancée θ_a est l'angle limite du ménisque à l'avant d'une goutte pour lequel le liquide commence à avancer, de même l'arrière d'une goutte pour l'angle de reculée θ_r . La différence entre ces deux grandeurs est l'hystérésis d'angle de contact $\theta = \theta_a - \theta_r$ (figure 3.2).

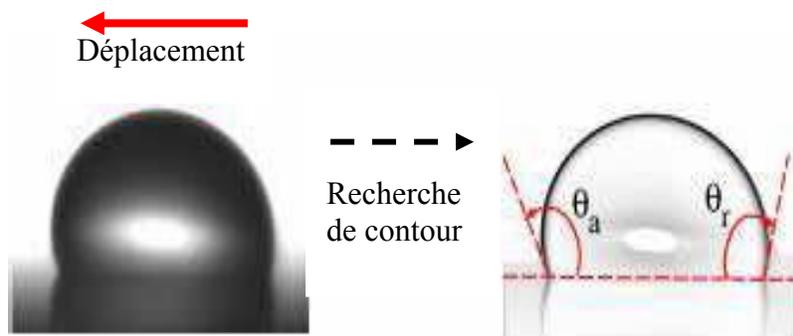


Figure 3.2 : Mesure des angles de contact d'avancée et de reculée. Le substrat est ici un wafer de silicium silanisé, d'où la présence de l'image réfléchie [5]

III.1.3.2. Calcul de l'énergie de surface.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- La tension interfaciale entre le solide et le liquide γ_{SL} .
- la tension superficielle de solide en présence de la vapeur de liquide (ou énergie de surface) γ_{SV} (γ_S).
- La tension superficielle de liquide en présence de sa vapeur γ_{LV} (γ_L).

L'état d'équilibre de la goutte par rapport à la géométrie du contact est régit par l'équation de Young-Dupré : [6] :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \dots\dots\dots(3.2)$$

Seules γ_{LV} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{SL} et l'énergie de surface γ_{SV} . Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues (*Modèle de Neumann* [7], *Modèle de Owens et Wendt* [4]).

III.1.3.3. Appareillage.

Le dispositif expérimental est un Digidrop Contact Angle Meter de la société GBX, Scientific Instruments (figure 3.3). Cet appareil est muni d'une source de lumière et d'une caméra numérique permettant de photographier la goutte. L'angle de mouillage est mesuré à l'aide d'un logiciel Windrop++ sur les clichés numériques. La goutte est déposée sur la surface solide à l'aide d'une micro seringue. L'horizontalité du substrat et la hauteur de la micro seringue sont ajustables de façon précise.

La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel Windrop++ permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel Windrop++ utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact.

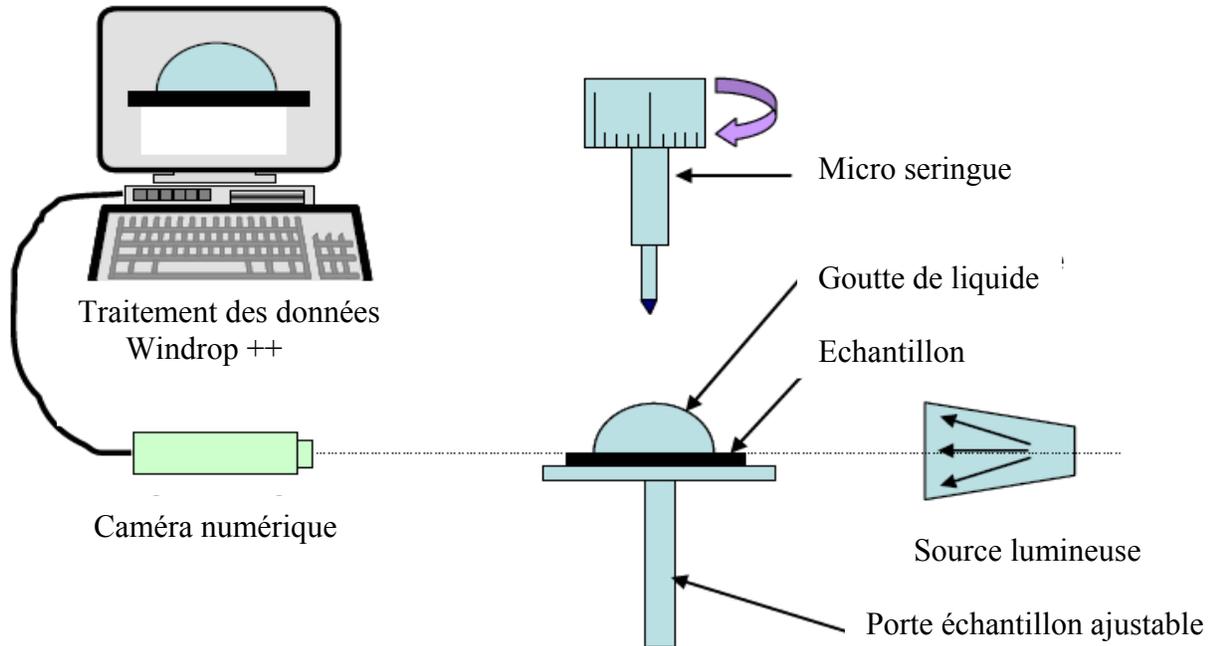


Figure 3.3 : Dispositif expérimental de détermination de l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface solide

*** Définition d'une surface hydrophile/hydrophobe**

Le phénomène de mouillage (hydrophile) ou de non mouillage (hydrophobe) d'un solide par un liquide est plus facile à comprendre quand on se familiarise avec la définition de l'angle de contact. Sur une surface hydrophobe, l'eau garde plutôt sa forme de gouttelette, et par conséquent la surface de contact avec le substrat devient minimale et l'angle de contact devient maximal. Sur une surface hydrophile une goutte d'eau pourra s'étendre facilement, et par conséquent la surface de contact avec le substrat deviendra maximale et l'angle de contact devient minimal.

La goutte de liquide formant un angle peut être considérée comme étant en équilibre entre les trois forces impliquées. À savoir, les tensions interfaciales entre le solide et le liquide, celle entre le solide et la vapeur et celle entre le liquide et la vapeur.

Les études et les mesures des angles de contact entre les liquides et les solides ont une grande importance technologique. Ceci est particulièrement vrai pour l'eau; chaque action de l'eau sur terre est dominée par son comportement de mouillage avec le solide avec lequel elle entre en contact. Par exemple, l'angle de contact de l'eau sur notre peau est d'environ 90° . S'il était de zéro, l'eau pourrait pénétrer dans les pores de la peau. La structure d'une plume d'oiseau est construite de manière à ce que l'angle de contact de l'eau atteigne au moins 150° .

Les machines sont normalement couvertes d'une couche mince de graisse ou d'huile, particulièrement pendant le transport pour empêcher la corrosion par l'eau. Cet objectif peut être

atteint grâce à la couche de graisse ou d'huile qui constitue un système hautement efficace, qui ne peut pas être mouillé par l'eau.

* Définition de la rugosité

Une surface usinée n'est pas une surface parfaitement lisse: selon la méthode d'usinage et les outils utilisés, mais aussi selon le matériau, elle présente de nombreuses irrégularités micro-géométriques ou macro-géométriques. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne "moyenne", et sont classées en deux catégories: des aspérités ou "pics", et des cavités ou "creux". L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité.

La rugosité d'une surface donnée peut être déterminée par la mesure d'un certain nombre de paramètres. On peut citer notamment, parmi les plus utilisés:

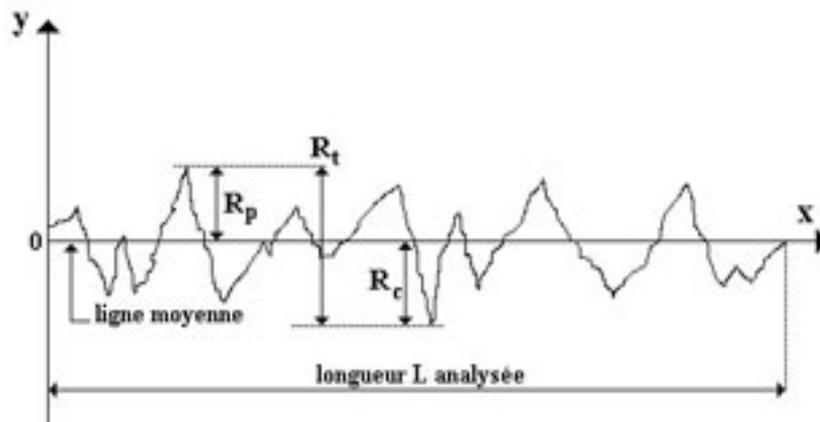


Figure 3.4 : Schéma d'une surface rugueuse et les paramètres principales qui la définissent.

R_p : Pic maximal observé sur la longueur analysée. Si l'on pose un repère cartésien dont l'axe des abscisses est aligné sur la ligne centrale de la surface à mesurer, le pic maximal, lu sur l'axe des ordonnées, pourra également être noté $R_p = y_{max}$.

R_c : Creux maximal observé sur la longueur analysée $R_c = |y_{min}|$.

R_t : Rugosité totale. Elle correspond à la somme du pic maximal et du creux maximal observé sur la longueur analysée. $R_t = R_p + R_c$

* Définition de la polarité

La polarité est la caractéristique d'une molécule dont les charges négatives et positives sont concentrées les unes à l'opposé des autres, aux deux bouts de la molécule. La polarité (ou

non) d'une molécule influe sur ses caractéristiques, par exemple les molécules polaires sont facilement solubles dans d'autres composés polaires et pratiquement insolubles dans des composés apolaires. L'électronégativité est à l'origine de la polarité de certaines molécules.

Une molécule polaire est caractérisée par son moment dipolaire : plus celui-ci est élevé, plus la molécule est polaire (il est nul pour les molécules apolaires). L'une des molécules les plus connues, l'eau, H_2O , est fortement polaire.

Une molécule est polaire si :

- elle contient au moins une liaison covalente polarisée.
- le barycentre des charges partielles positives ne coïncide pas avec le barycentre des charges partielles négatives.

Dans le cas contraire elle est dite "apolaire".

Exemple : la molécule d'éthylène de formule C_2H_4 est une molécule apolaire, alors que la molécule d'ammoniac NH_3 est une molécule polaire

III.2. La spectroscopie de photoélectrons X.

Elle est basée sur l'émission de photoélectrons suite à une irradiation par des rayons X [8].

III.2.1. Principe.

L'irradiation d'une surface solide par un faisceau de photons X excite des électrons du solide d'un état initial occupé vers un état final vide. Si l'énergie de l'état final est suffisante, l'électron peut être émis dans le vide et être détecté dans un analyseur. La distribution énergétique des électrons renseigne alors sur la structure électronique de la surface émettrice.

Cette spectroscopie est appelée X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ou Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA).

Les photoélectrons émis par un matériau soumis à une irradiation photonique sont caractérisés par leur énergie. Les informations obtenues sont :

- la composition des atomes présents en surface sur une profondeur de 10 nm. Presque tous les atomes sont détectés, sauf l'hydrogène.
- l'identification de l'environnement chimique des atomes
- l'analyse semi-quantitative de ces éléments

III.2.2. Principe de la photoémission.

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial (figure 3.5). L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV.

L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition *Auger*. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{travail de sortie}} \quad (3.3)$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayon X, $E_{\text{cinétique}}$ l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, E_{liaison} l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et $\Phi_{\text{travail de sortie}}$ l'énergie de travail de sortie de l'électron de la couche inférieure.

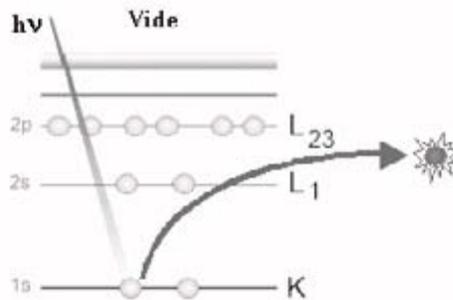


Figure 3.5 : Expulsion d'un électron par un photon incident [1].

Il est possible de déterminer l'énergie de liaison d'un électron, caractéristique du niveau qu'il occupait dans cette matière à partir de son énergie cinétique mesurée après photoémission à la sortie de l'échantillon. Si le même atome se trouve dans deux sites chimiques non équivalents (notés 1 et 2), l'énergie de liaison d'un électron subit un déplacement :

$$\Delta E_{\text{cinétique}} = E_{\text{cinétique}}(1) - E_{\text{cinétique}}(2) \quad (3.4)$$

Lorsque l'on passe du site 1 au site 2, ce déplacement est une empreinte de l'environnement chimique et est de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt à deux ou trois électronvolts. Les photoélectrons donnent des pics relativement étroits dont on peut facilement mesurer des déplacements de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt, permettant ainsi d'identifier l'environnement chimique de l'atome émetteur.

III.2.3. Instrumentation.

Les expériences de photoémission nécessitent de disposer d'une source de photons et d'un spectromètre d'électrons. L'ensemble est inséré dans une enceinte ultravide.

III.2.3.1. Source de photons.

Les sources X les plus couramment utilisées sont des tubes à rayons X à anode d'aluminium ou de magnésium, qui délivrent des raies intenses K_{α} à 1486,6 eV (largeur de raie 0,9 eV) et 1253,6 eV (largeur de raie 0,75 eV), respectivement. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet de disposer d'une source de photons intense et continue, couvrant un domaine allant de l'UV aux X, avec une résolution de l'ordre de 0,05 eV à 0,5 eV selon le monochromateur utilisé.

Suivant la source X utilisée et la résolution recherchée, les échantillons, particulièrement les plus fragiles comme ceux qui sont biologiques, seront dégradés par l'analyse XPS.

III.2.3.2. Les spectromètres d'électrons.

L'analyseur le plus utilisé actuellement est l'analyseur dispersif de type condensateur hémisphérique à double focalisation à 180° (figure 3.6).

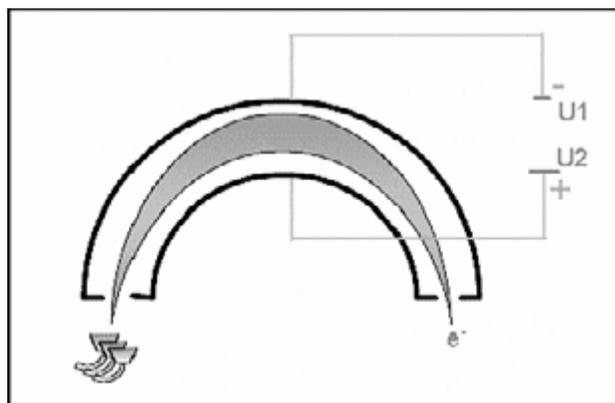


Figure 3.6 : Analyseur hémisphérique [1]

III.2.4. Etapes de l'analyse.

L'échantillon à analyser est ensuite introduit dans une première enceinte (dite chambre d'entrée). Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire, qui permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré en chambre d'analyse. Le vide dans cette chambre d'analyse varie de 10^{-8} mbar à 10^{-11} mbar.

Le schéma (figure 3.7) résume le principe de l'acquisition d'un spectre XPS.

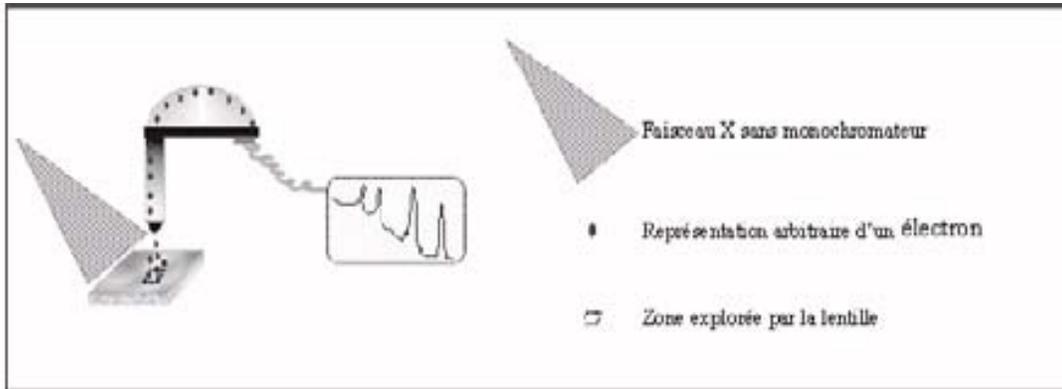


Figure 3.7 : Principe de l'acquisition d'un spectre XPS [1]

Le photoélectron quand il possède une énergie cinétique suffisante, comme nous l'avons vu, quitte la matière. Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, il faut connaître son énergie cinétique à la sortie de l'analyseur. Un système de lentille attire l'électron vers l'analyseur. Cet analyseur est constitué de deux plaques portées à un certain potentiel.

L'électron en entrant dans l'analyseur est soumis à un champ électrique qui lui fait décrire une trajectoire d'équation :

$$F = eE = \frac{m_e V^2}{R} \quad (3.5)$$

où F est la force, V la vitesse, R le rayon de la trajectoire, E le champ électrique résultant du potentiel U , m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron. D'après cette équation, à un champ donné et donc à un potentiel U donné correspond une énergie cinétique.

Ainsi, pour divers rayons de trajectoire, l'analyseur hémisphérique se comporte comme un filtre d'énergie.

La première étape dans la caractérisation d'un échantillon est l'enregistrement du spectre large bande. Sur le spectre XPS, à chaque raie, correspond une énergie de liaison et des tables permettent de connaître l'orbitale associée à cette énergie de liaison. Il se peut qu'il y ait

plusieurs solutions pour une même raie. Or, pour un même élément, le spectre XPS comporte une raie principale et des raies secondaires. Aussi, pour s'assurer de la bonne attribution d'une raie (d'une énergie de liaison) à un élément (une orbitale), on vérifiera les positions et les intensités de ces raies secondaires. L'acquisition du spectre large bande permet d'identifier les différents composants chimiques de l'échantillon. Pour étudier la nature des liaisons chimiques, il faut définir pour chacune de ces composantes une fenêtre d'acquisition. Dans chacune de ces fenêtres, une nouvelle acquisition est lancée avec un pas de $0,1 \text{ eV}$. Cette résolution permet alors d'étudier, par désomation, les différentes contributions chimiques de chaque élément.

III.3. Le Microscope à Force Atomique.

La microscopie à force atomique a été mise au point en 1986 par Binnig [9] et al. Le concept de l'AFM est très proche de celui du STM inventé 4 ans plus tôt [10]. La principale différence étant l'utilisation d'un senseur de force plutôt qu'une pointe tunnel. Cette technique utilise donc une grande variété d'interactions entre l'apex nanométrique d'une micropointe et la surface d'un échantillon: force de Van der Waals, répulsion de contact, force capillaire, coulombienne, magnétique, etc.

L'AFM est devenu les dernière années un instrument d'analyse des surfaces de plus en plus performant, capable de donner des informations concernant certaines propriétés physiques des surfaces dans la mesure où sa pointe-sonde est sensible à différents types de forces dans un domaine de forces très faibles pouvant varier de 10^{-6} à 10^{-12} N . Des études de tribologie [11-13] peuvent être envisagées en enregistrant les effets des forces latérales de friction. Il est également possible d'étudier les propriétés de viscoélasticité [14, 15], l'adhésion [16], les forces magnétiques [17, 18, 19] ou électriques [20] de divers matériaux.

L'AFM peut fonctionner non seulement dans l'air, mais également sous vide ou en milieu liquide avec des conséquences particulièrement intéressantes pour l'étude en temps réel des matériels biologiques vivants et de processus dynamiques [21].

Les performances spectaculaires du microscope à effet tunnel (STM) et de l'AFM ont favorisé, voire stimulé, le développement rapide de toute une famille de microscopies de proximité, qu'on appelle également microscopies à champ proche ou encore microscopies à sonde locale. Le point commun de ces microscopies à champ proche est l'utilisation d'une pointe (la sonde) qui balaye la surface de l'échantillon, à une distance de quelques angströms, sous un asservissement contrôlé par des céramiques piézo-électriques. Cependant ces techniques sont

différentes les unes des autres par le type d'interaction physique mis en jeu entre la pointe et l'échantillon. Toute interaction "X" (tunnel, force, photon, capacité, thermique etc.) mesurable entre la pointe et l'échantillon peut donner lieu à une forme de microscopie de proximité.

III.3.1. Instrumentation.

Le microscope de force atomique permet d'étudier la topographie d'une surface. Le dispositif comprend plusieurs parties :

- Méthode de détection : une diode laser et un photodétecteur
- Un scanner qui permet de bouger l'échantillon dans les 3 directions de l'espace à l'aide de céramiques piézo-électriques.
- Une pointe
- Une électronique permettant de récupérer les signaux des photodiodes, reliée à un ordinateur

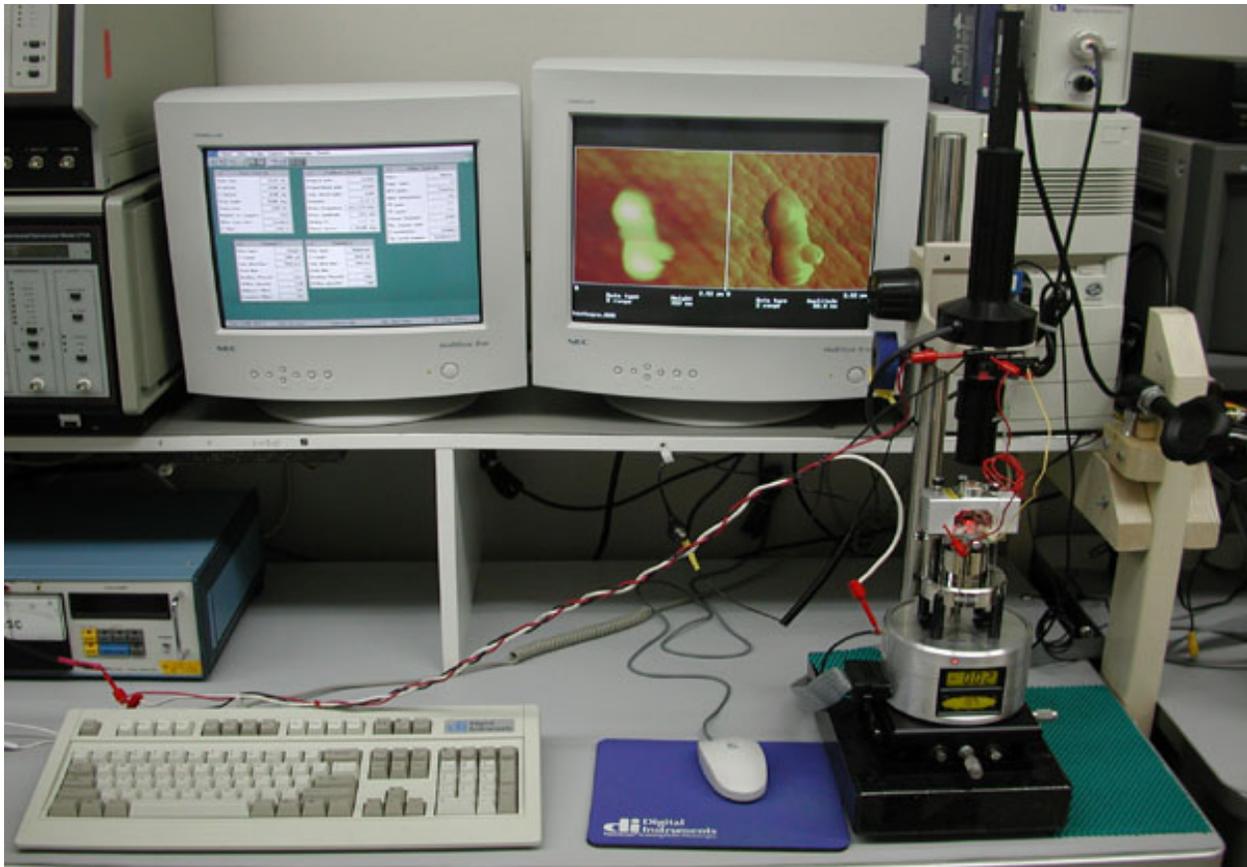


Figure 3.8 : L'appareil AFM et les deux écrans micro-ordinateurs associés. Le premier écran à gauche pour entrer les valeurs expérimentales et le deuxième écran pour obtenir des courbes d'approche-retrait ou des image de l'échantillon étudié.

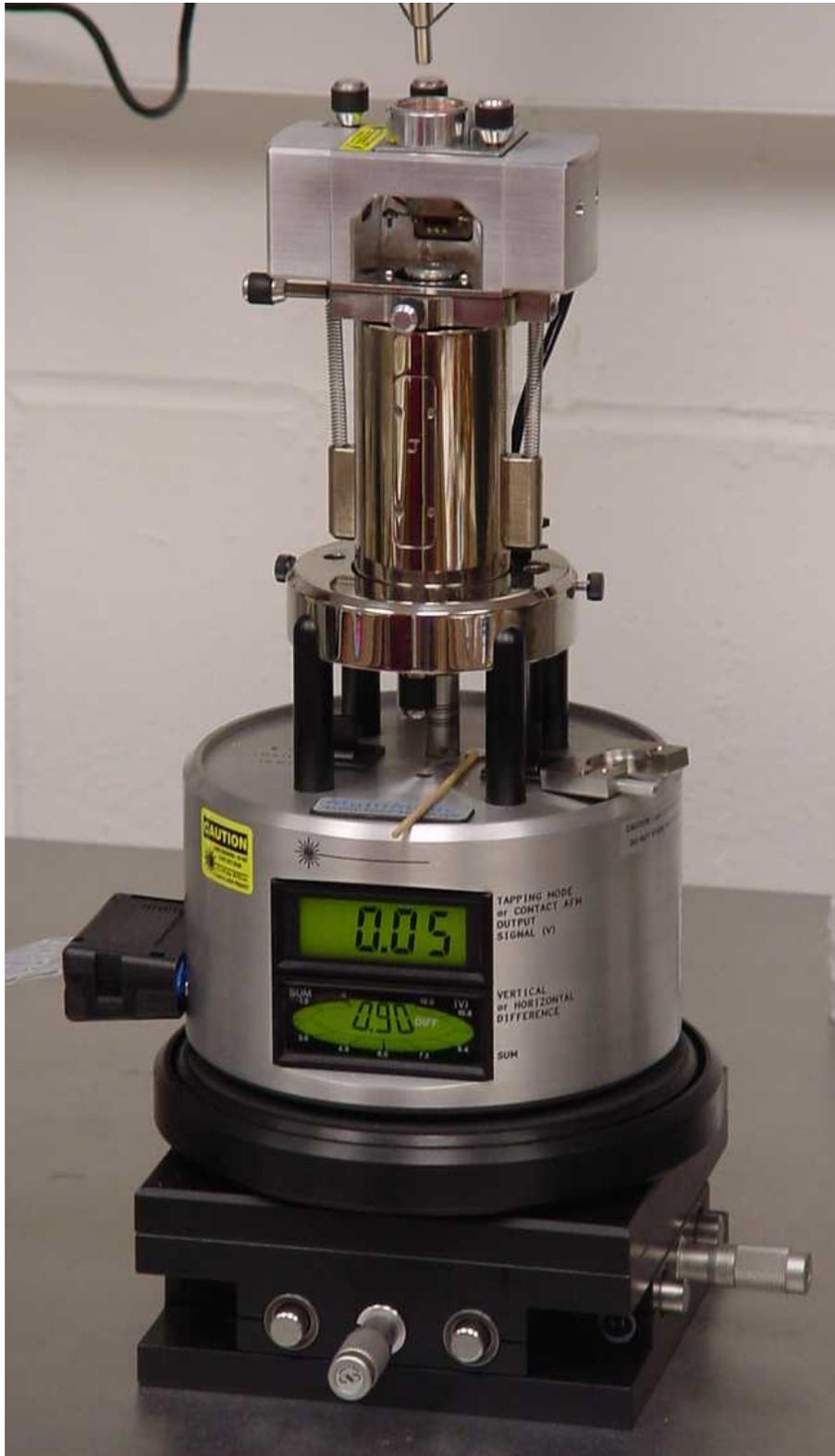


Figure 3.9 : L'appareil AFM

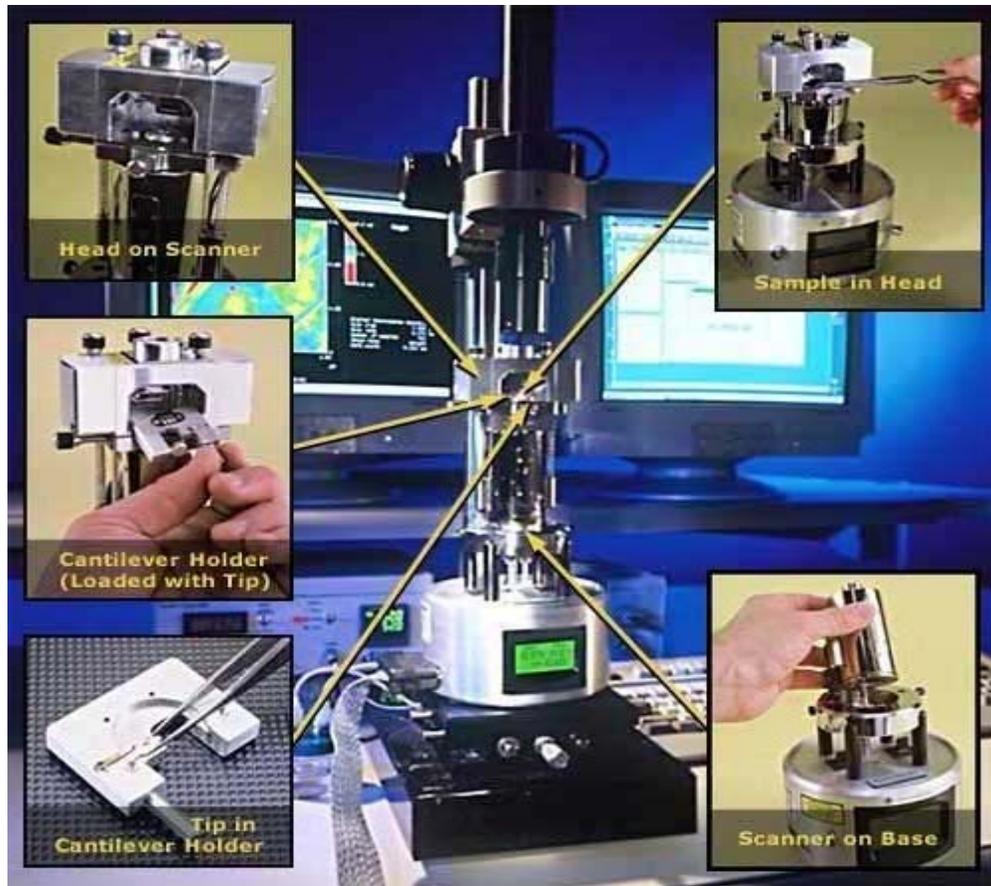


Figure 3.10 : Les composants de l'appareil AFM.

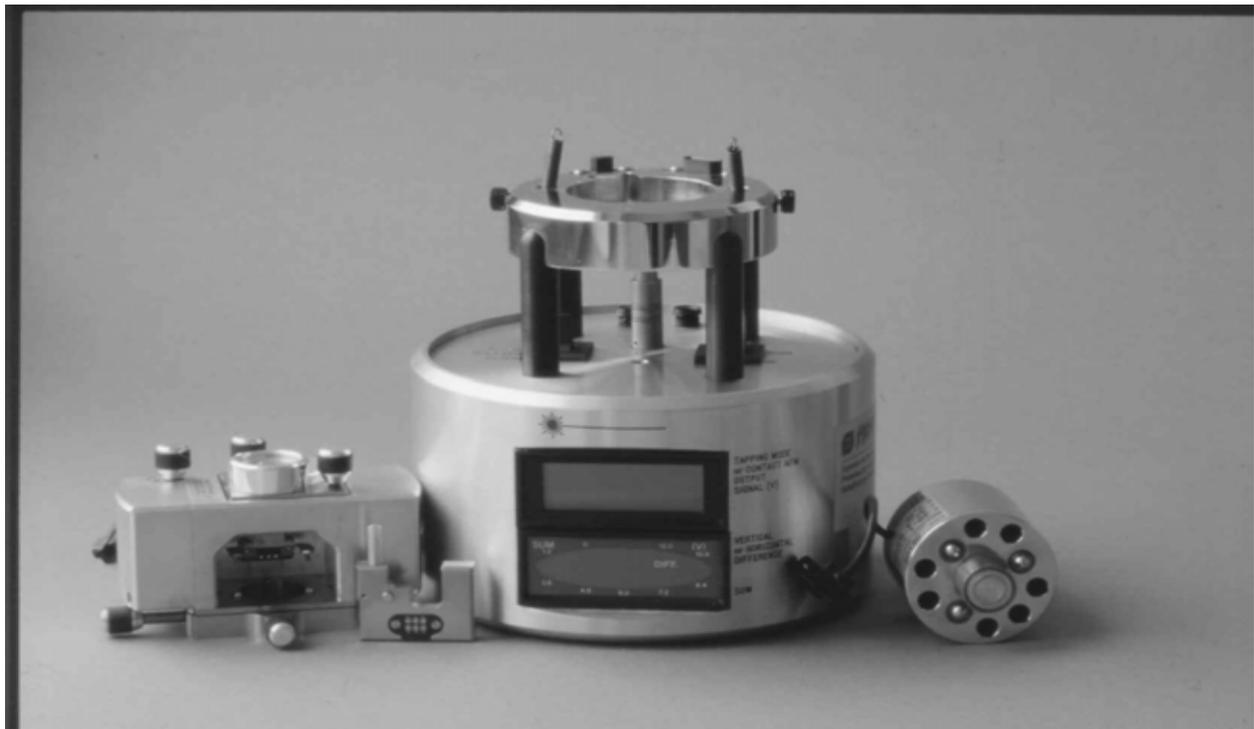


Figure 3.11 : Les trois composants de l'appareil AFM (de la gauche vers la droite : tête, base et scanner).

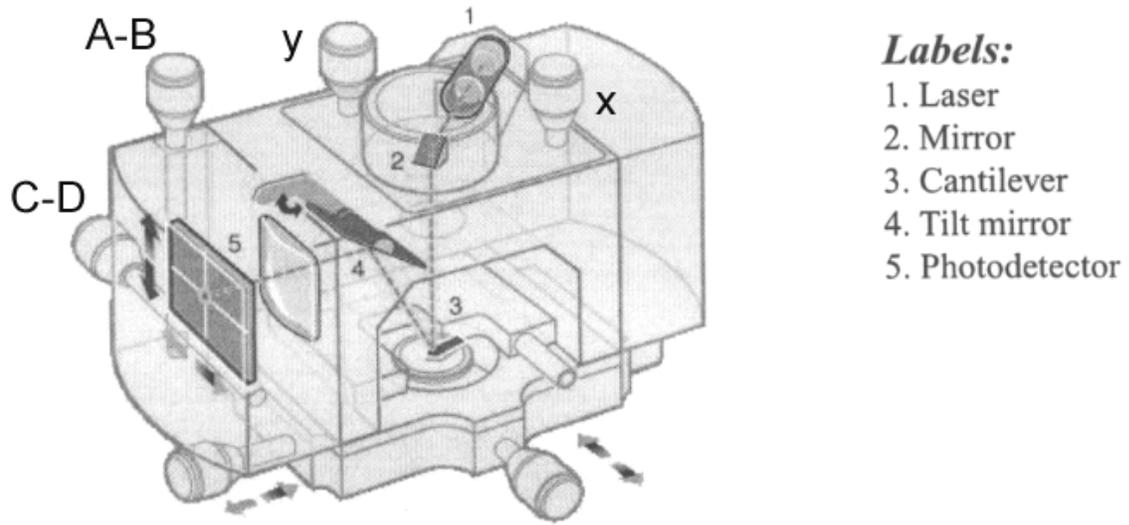


Figure 3.12 : Schéma de la tête AFM et ses composants.



Figure 3.13 : Cantilever holder où on met le microlevier.



Figure 3.14 : L'appareil AFM et l'électronique associé [22].

Le montage de la figure 2.14 présente les différents blocs électroniques utilisés pour l'acquisition des signaux. Un interrupteur (a) permet de permuter le mode de fonctionnement du microscope alternativement de la modulation d'amplitude à la modulation de fréquence. Cette permutation est assurée en choisissant l'excitation du levier piézoélectrique soit par la boucle à verrouillage de phase ((b) EasyPLL plus / nanoSurf) soit par la détection synchrone ((c) 7280 DSP / Perkin-Elmer) ; en parallèle, il permet aussi d'orienter les observables à numériser issus de ces blocs, l'amplitude et la phase pour la détection synchrone et le déplacement de fréquence et le signal de dissipation pour la boucle à verrouillage de phase. Le microscope à force atomique ainsi que le contrôleur associé (d) sont à l'origine des modules commerciaux de mode contact (Veeco Nanoscop II E [23]) et nécessitent une mise en forme des signaux pour l'asservissement

III.3.2. Principe de fonctionnement.

Permettant d'étudier des zones de quelques nanomètres à quelques dizaines de microns de côté, et mettant en jeu des forces allant typiquement de quelques piconewtons à quelques nanonewtons, les expériences de microscopie à champ proche sont sensibles à l'environnement direct dans lequel elles se situent. Le microlevier est très sensible aux conditions de bruit, acoustique ou électrique, d'humidité ambiante, de température, qui constituent autant d'obstacles à la qualité des mesures.

III.3.2.1. Principe général.

Le principe général du microscope à force atomique est schématisé sur la figure 3.15.

Une pointe de dimensions nanométriques est située à l'extrémité libre d'un microlevier réfléchissant. Les déflexions du levier sous l'action des forces qui s'exercent entre la pointe et la surface sont mesurées par un système de détection optique constitué d'un faisceau laser et d'une photodiode quatre cadrans. Le faisceau laser, focalisé sur l'extrémité libre du levier, est réfléchi vers les photodiodes qui délivrent une tension électrique proportionnelle aux déflexions. Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi dans un sens ou dans l'autre. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes - c'est-à-dire une photodiode divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres. Lorsque le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser tend à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension. C'est cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction.

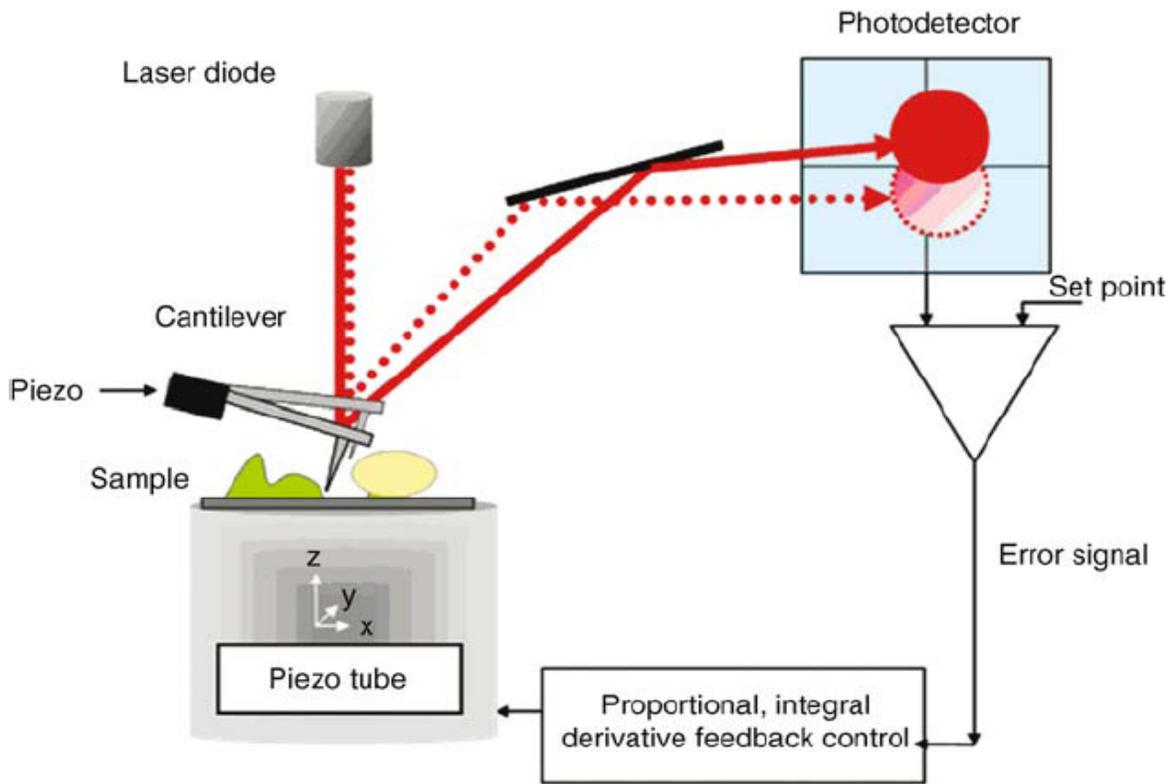
La pointe est ensuite approchée au voisinage de la surface à étudier au moyen d'un système de vis micrométriques jusqu'à une distance de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Afin de préserver la pointe, la fin de l'approche de la surface est gérée par un moteur pas à pas qui assure des déplacements verticaux de quelques dizaines de nanomètres par pas. Une fois la pointe engagée sur la surface, la formation d'une image est assurée par le déplacement sous la pointe de l'échantillon grâce à une céramique piézo-électrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace

Durant ce travail, nous avons utilisé uniquement des modes dynamiques de l'AFM, que nous allons présenter par la suite. La figure 3.16 schématise l'excitation du système pointe-levier.

Cette excitation est réalisée grâce à une céramique piézo-électrique située à l'extrémité encastrée du levier et soumise à une tension alternative. Cette céramique est alimentée par une tension de l'ordre du millivolt et une fréquence proche de l'une des fréquences propres du levier, ce qui lui permet d'osciller à une amplitude égale à $A \cos(\omega t + \Phi)$. Le système pointe-levier sans interaction avec la surface est considéré comme un oscillateur harmonique. La mécanique d'un tel système,

Figure 3.15 : Principe d'un AFM : Pour détecter les mouvements du levier, on utilise un mode de détection optique. En effet, un



faisceau laser est focalisé en bout du levier ; il est ensuite réfléchi et collecté par une photodiode à quatre quadrants. A une variation de hauteur donnée de la surface sondée correspond une variation d'angle qui générera une différence de photocourant entre les différents quadrants du photodétecteur.

avec une extrémité du levier encastrée sur la céramique piézo-électrique et l'autre extrémité libre supportant la pointe, est assimilable à celle d'une poutre encastrée [24]. L'interaction entre la sonde et l'échantillon est entièrement pilotée par l'extrémité de la pointe.



Figure 3.16 : Schéma de l'excitation du système pointe-levier. $a_{exc}(t)$ est le déplacement de la céramique piézo-électrique excitatrice, oscillant à la pulsation ω . A est l'amplitude d'oscillation du système pointe-levier.

III.3.2.2. La pointe.

Le composant essentiel d'un AFM est la pointe. Elle détermine le type d'expériences qui vont pouvoir être réalisées, la force appliquée sur l'échantillon et la résolution de l'image.

La pointe, obtenue la plupart du temps par gravure RIE (Reactive Ion Etching), qui est une gravure assistée par plasma, est située à l'extrémité libre du levier. Sa hauteur peut varier de quelques microns à une dizaine de microns et la taille de son rayon d'apex peut aller de quelques nanomètres¹ pour les plus fines, à plusieurs dizaines de nanomètres. Les pointes utilisées en mode dynamique sont de forme conique, et en silicium. Des exemples de pointes sont présentés dans la figure 3.17.

La pointe est l'élément clé du microscope puisqu'elle est le collecteur de l'information. Ses propriétés (taille, matériau, etc. . .) définissent le type d'interaction. Mais c'est également l'élément le plus fragile. Sa finesse est un élément fondamental car elle permet d'avoir une meilleure sensibilité aux interactions ainsi qu'une résolution plus poussée que celles obtenues avec une pointe plus large. Pour optimiser la taille des pointes, il est possible de leur faire subir un traitement préalable in situ, en les bombardant avec des ions argon. Cependant, outre leur coût élevé, les pointes en silice affinées sont plus fragiles encore, l'utilisation de ce type de pointe est donc encore plus limitée dans le temps.

Les pointes peuvent aussi être contaminées par un objet présent sur l'échantillon susceptible de se déposer sur la pointe ou également lors d'études sur des matériaux mous. Les pointes sont alors polluées. Les pointes en silice, même affinées, se polluent très facilement, ce qui représente un autre facteur limitant. Pour effectuer des expériences reproductibles, il est donc

¹ Nanoprobes propose des pointes (dites ultrasharp) avec des rayons de courbure de 1 nm.

nécessaire de combiner ces deux paramètres : finesse et stabilité de la pointe. En outre, la forme de l'apex de la pointe est généralement mal définie, ce qui complique l'analyse.

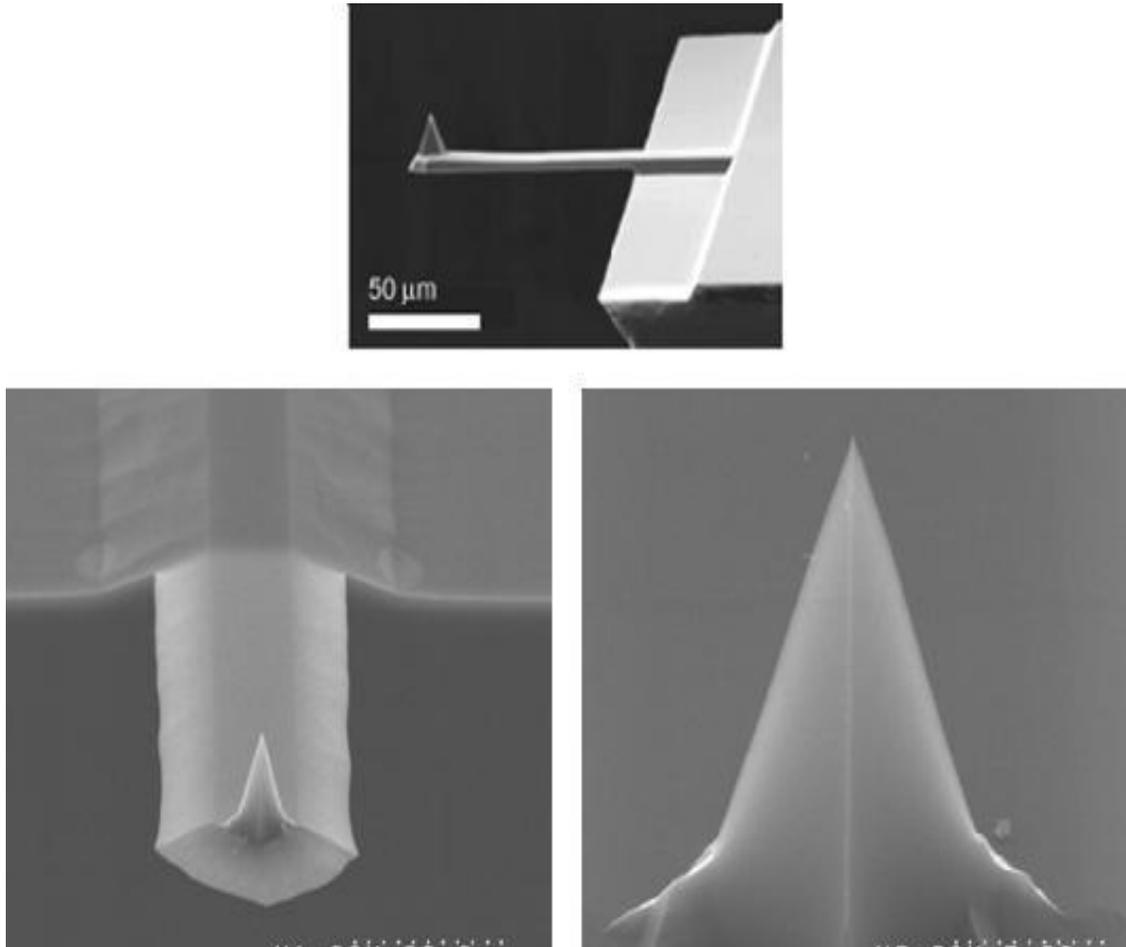


Figure 3.17 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes AFM montées sur un microlevier [25].

III.3.2.3. Forces entre une nanopointe et une surface.

La figure 3.18 [26] rend compte des interactions prépondérantes lors des allées et venues de la pointe au-dessus de l'échantillon lors de son oscillation en mode dynamique. Loin de la surface, les forces qui agissent sont sommées sur les gros volumes que représentent le substrat et le corps de la pointe, souvent modélisée comme une sphère dans ce régime. L'effet de moyenne dû à la sommation sur un grand ensemble d'atomes (plusieurs millions) réduit la résolution spatiale. Les interactions sont dites à longue portée avec une dépendance spatiale qui varie lentement avec la distance, typiquement une interaction en $1/D$ pour un contact de type sphère-plan. Très près de la surface, à quelques diamètres atomiques, des interactions très localisées entrent en jeu. La portée de ces interactions est de l'ordre de la distance interatomique, ce qui

permet de gagner en résolution spatiale car seuls les derniers atomes de la pointe, constituant l'apex, sont mis à contribution.

Si l'on considère une période d'oscillation de la pointe, l'information recueillie par l'électronique pour la régulation en distance correspond à la moyenne temporelle des interactions longue et courte portée ressenties par la sonde oscillante. Ainsi, pour augmenter la résolution en champ proche, il faudra minimiser les interactions longues portées et maximiser les forces à distance subnanométrique.

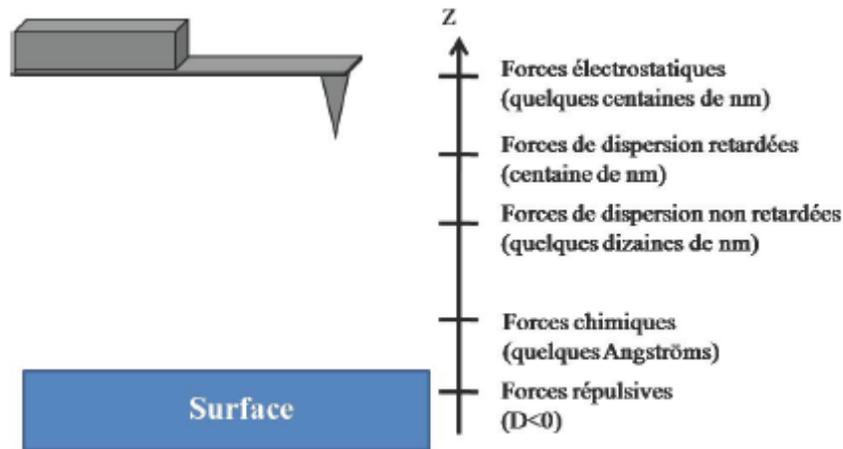


Figure 3.18 : Schéma non exhaustif des interactions pointe-surface en fonction de la distance entre ces deux dernières. Les forces électrostatiques variant lentement avec la distance pointe-surface, elles sont peu sensibles à la formation de l'image.

III.3.2.3.1. Forces électrostatiques.

Ces forces électrostatiques, également appelées forces capacitives, peuvent avoir des portées d'interaction de l'ordre du micromètre. Elles sont dues à la présence de charges de surface sur l'échantillon et ou sur la pointe. Ces charges sont liées à des phénomènes physiques indépendants de l'expérimentateur. En effet, l'échantillon subit des événements physico-chimiques plus ou moins violents : bombardements, transferts. Ceux-ci peuvent produire ou révéler des charges électrostatiques sur un isolant par des défauts de surface par exemple.

Les modèles permettant de résoudre ce problème d'électrostatique changent en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Ainsi, pour de petites distances pointe-surface, le modèle sphère-plan, où la pointe est assimilée à une boule, est une bonne approximation. Si la distance devient supérieure à la centaine de nanomètres, ce modèle ne fonctionne plus et il faut alors utiliser un modèle ligne chargée-plan.

III.3.2.3.2. Forces de Van der Waals.

Les forces de Van der Waals, qui sont des forces de dispersion, résultent d'interactions dipolaires. Ces dipôles peuvent être considérés comme les dipôles individuels présents dans une molécule ou comme les orbitales électroniques d'un atome ou d'une molécule. Pour produire une attraction macroscopique à partir de ces interactions dipolaires, une sommation est faite sur l'ensemble de ces attractions atomiques ou moléculaires des matériaux considérés.

Le potentiel d'interaction dans le cas de systèmes atomiques est de type Lennard-Jones. Il s'écrit sous la forme d'une contribution répulsive en r^{-12} et attractive en r^{-6} :

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C_{vdW}}{r^6} \quad (3.6)$$

Pour des distances inter-atomiques supérieures à un nanomètre, la contribution attractive à l'interaction est faible. Pour des distances inférieures à quelques angströms, la force associée au potentiel d'interaction est attractive et devient répulsive avec une dépendance rapide pour des distances inférieures à un ou deux angströms [27].

Le potentiel attractif de Van der Waals en r^{-6} peut être obtenu en calculant l'énergie d'interaction électrostatique entre atomes ou molécules et en la limitant aux contributions dipolaires. Cette hypothèse suppose que les distances entre atomes ou molécules sont grandes devant les dimensions atomiques.

Ce potentiel est généralement écrit sous la forme de trois contributions relatives à des interactions d'atomes ou de molécules présentant un moment dipolaire permanent d'orientation aléatoire ou non qui interagissent avec le moment dipolaire induit par d'autres atomes ou molécules :

- le terme de *Keesom*, décrivant l'interaction entre deux dipôles permanents d'orientation aléatoire ;
- le terme de *Debye*, décrivant l'interaction entre un dipôle permanent d'orientation fixée ou non et un dipôle induit ;
- le terme de *London-Van der Waals*, également appelé terme de dispersion, décrivant l'interaction entre deux dipôles induits.

Les interactions de Keesom et Debye font intervenir des molécules polaires présentant des moments dipolaires d'orientation fixée ou non. L'interaction dispersive, décrite par F. London en

1931 [28], explique quant à elle l'interaction entre atomes ou molécules ne possédant pas de moment dipolaire permanent, elle est donc présente dans tous les matériaux.

Pour l'interaction pointe-surface, nous utilisons l'approche développée par Hamaker [29] qui considère les corps en interaction comme des assemblées d'atomes. Pour obtenir les lois de variation, nous sommes les interactions atome-atome sur les deux corps en interaction. Les expressions des interactions de Van der Waals des différents corps en interaction sont données sur la figure 3.19.

III.3.2.3.3. Forces répulsives.

À l'échelle atomique, le principe d'exclusion de Pauli est responsable des forces interatomiques répulsives [31]. Nous définissons, dans le potentiel de Lennard-Jones (cf. équation 3.6), une loi de répulsion électrostatique des nuages électroniques en r^{-12} . En situation expérimentale, en AFM dynamique, il peut arriver que la pointe touche la surface. Prendre en compte les millions d'atomes impliqués dans ce contact macroscopique amènerait vite à un traitement atomistique lourd à manipuler. Il existe heureusement des modèles de continuum permettant de traiter plus facilement ce cas.

Les plus connus sont le modèle de Hertz [32], ne tenant pas compte des effets d'adhésion, la théorie DMT (Derjaguin, Muller et Toporov [33]), tenant compte des faibles adhésions pointe-surface dans le cas d'une surface non déformable, et la théorie JKR (Johnson, Kendall et Roberts [34]) traitant les fortes adhésions avec un grand rayon de contact et des matériaux très déformables.

III.3.2.3.4. Force magnétique.

Ce type de force existe si la pointe et l'échantillon sont tous deux magnétiques. Elle peut être attractive ou répulsive [35] et si la pointe est approchée de l'échantillon à une distance typiquement de 10 à 50 nm, l'interaction magnétique entre pointe et échantillon est détectable.

Cette interaction de dipôle magnétique est donc une interaction longue distance que l'on détecte dans le mode "non-contact". En conséquence ce sont les gradients de force plutôt que les forces de dipôle magnétique elles-mêmes qui sont habituellement mesurées.

L'étude de ces forces a donné lieu à de nombreuses expérimentations parce que la microstructure magnétique joue un rôle important en science et en technologie. L'interprétation des images obtenues est compliquée car les forces magnétiques dépendent de nombreux facteurs: forme, longueur, angle de cône de la pointe, distance pointe-échantillon, structures de la pointe et

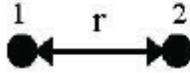
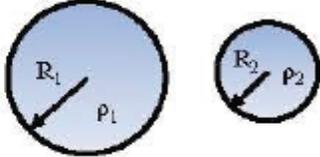
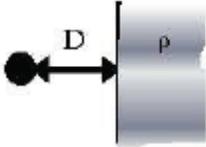
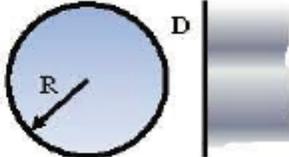
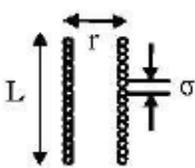
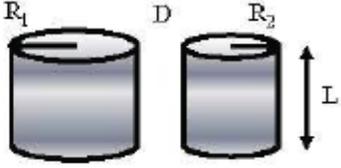
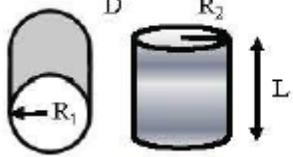
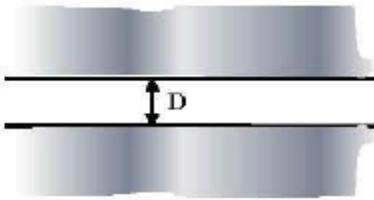
<p>Deux atomes</p>  $W = -C/r^6$	<p>Deux sphères</p>  $W = \frac{-H}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$
<p>Atome-surface</p>  $W = -\pi C \rho / 6D^3$	<p>Sphère-surface</p>  $W = -HR / 6D$
<p>Deux chaînes de molécules parallèles</p>  $W = -3\pi CL / 8\sigma^2 r^5$	<p>Deux cylindres</p>  $W = \frac{HL}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
<p>Deux cylindres croisés</p>  $W = -H \sqrt{R_1 R_2} / 6D$	<p>Deux surfaces</p>  $W = -H / 12\pi D^2$ par unité de surface

Figure 3.19 : Expressions des interactions de Van der Waals entre corps de géométries différentes, calculées sur la base d'une sommation par paires (méthode de sommation d'Hamaker). La constante d'Hamaker est définie par $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ où ρ_1 et ρ_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux corps en interaction et C est le coefficient dans le potentiel atome-atome (en haut à gauche). Adaptation de la figure de la référence [30].

de l'échantillon [36]. D'importants développements théoriques sont nécessaires pour une bonne compréhension des images.

III.3.2.3.5. Forces capillaires.

Ces forces jouent un rôle prépondérant en AFM, surtout lorsque les expériences se déroulent dans les conditions ambiantes (air). En effet, l'atmosphère ambiante apportant des contaminants aux surfaces, ces derniers agissent comme des précurseurs de la condensation, principalement sur la surface hydrophile. Les surfaces des échantillons sont recouvertes d'une couche de contaminants, souvent de l'eau (humidité de l'air) d'une épaisseur de quelques angströms, dépendant du taux d'humidité ambiante. De plus, ces forces sont aussi fonction de la forme de la pointe : plus les pointes sont larges, plus ces forces sont importantes. (figure 3.20):

A titre d'exemple, pour une pointe de 100 nm de rayon (R), en présence d'un ménisque d'eau ($\gamma = 72,8 \text{ mN/m}$), la force capillaire est donnée par : $F = -4\pi.R.\gamma.\cos(\vartheta) \approx 90 \text{ nN}$ avec ϑ angle de mouillage défini par la relation de Young-Dupré. Ceci nous donne une force de l'ordre de 90 nN , ce qui est comparable à l'adhésion de cette même pointe en considérant uniquement les forces de London, donné par la relation $\frac{HR}{6.d_c^2}$ avec $d_c = 0,165 \text{ nm}$ et $H = 10-19 \text{ Joules}$, constante de Hamaker.

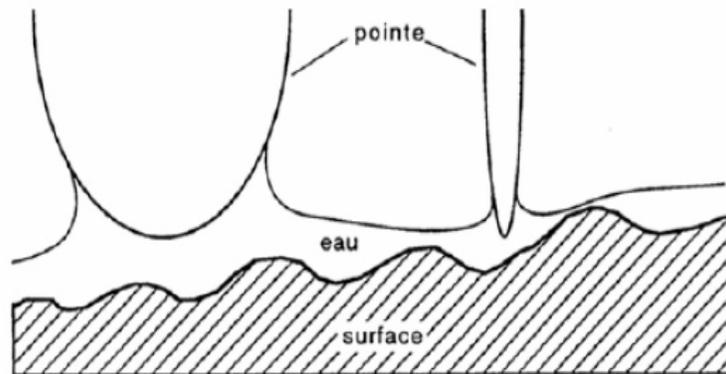


Figure 3.20 : représentation schématique des effets de capillarité selon la géométrie de la pointe de l'AFM.

III.3.3. Modes de fonctionnement.

Il existe deux méthodes pour mesurer le comportement d'une nanopointe oscillante au voisinage d'une surface dans des situations de non contact ou de contact intermittent.

- L'une consiste à fixer la phase de l'oscillateur à $-\pi/2$ et à maintenir l'amplitude d'oscillation constante, c'est le mode FM-AFM [37], pour modulation de fréquence. Les signaux extraits sont le déplacement de la fréquence de résonance $\Delta\nu$ et l'amplitude d'excitation a_{exc} qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir constante l'amplitude d'oscillation. Le déplacement de la fréquence de résonance dépend uniquement des forces d'interaction conservatives [38]. L'amplitude d'excitation a_{exc} est fonction uniquement des pertes d'énergie de l'oscillateur en interaction. Le signal extrait de la boucle d'asservissement qui maintient l'amplitude d'oscillation A_0 constante est une mesure du coefficient d'amortissement du levier.
- L'autre méthode consiste à fixer la fréquence et l'amplitude d'excitation, c'est le mode AM-AFM [39], pour modulation d'amplitude. Les signaux mesurés sont les variations d'amplitude A et de phase Φ . Les deux signaux mélangent les interactions conservatives et les pertes d'énergie. Ainsi la variation d'amplitude résulte des interactions instantanées entre l'oscillateur et l'échantillon mais également de l'amortissement supplémentaire lié à l'interaction puisque la mesure est réalisée à une valeur d'excitation fixée a_{exc} . La phase contient également à la fois les variations d'amplitude et les variations de coefficient d'amortissement. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de ces deux modes.

FM-AFM Phase constante $\Phi = -\pi/2$ Amplitude d'oscillation constante A_0	AM-AFM Fréquence d'excitation constante Amplitude d'excitation constante
<p>Mesure :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Le déplacement de la fréquence de résonance $\Delta\nu = \nu(A_0, D) - \nu_0$. • L'amplitude d'excitation $a_{exc}(A_0, D)$ ou coefficient d'amortissement : $\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{int}(A_0, D)$ • Principe d'asservissement de la position de la surface : en générale une valeur fixe du déplacement de fréquence est utilisée pour asservir la distance pointe échantillon, avec $\Delta\nu(A_0, D) < 0$. 	<p>Mesure :</p> <ul style="list-style-type: none"> • L'amplitude d'oscillation A. • La phase ϕ, Avec la relation : $\sin \Phi = -\frac{\omega_{exc} A}{\omega_0 A_0} \left(1 + \frac{\gamma_{int}(A, D)}{\gamma_0} \right)$ • Principe d'asservissement de la position verticale de la surface : en générale, une valeur fixe de la réduction d'amplitude d'oscillation A est utilisé pour asservir la distance pointe échantillon, avec $\Delta A(\omega_{exc}, a_{exc}, D) < 0$

Tableau 3.2 : Modes de fonctionnement d'un AFM dynamique

Les données expérimentales que l'on obtient sont de deux types : images ou courbes d'approche-retrait.

- Images :

Les images sont formées en asservissant la position de la surface sur une amplitude d'oscillation A_c , amplitude de consigne. On enregistre alors simultanément, en chaque point de la zone à imager, la hauteur h du tube piézo-électrique permettant d'obtenir $A = A_c$ et le retard de phase φ de l'oscillateur. On obtient ainsi deux images dites respectivement "en hauteur" et "en phase".

- Courbes d'approche-retrait :

Les courbes d'approche-retrait sont l'outil indispensable à notre analyse des surfaces. En mode AM, une courbe d'approche-retrait représente l'évolution de l'amplitude A et de la phase Φ de l'oscillateur en fonction de la position z lors d'un aller-retour selon l'axe z en un point (x, y) de la surface.

III.3.4. L'aspect multifonctionnel de l'AFM.

Comme nous l'avons déjà dit ci-dessus, les forces d'interactions sont diverses et les modes de fonctionnement de l'AFM en dépendent. Nous nous limiterons à deux classes de forces d'interaction: attraction due aux forces de van der Waals et répulsion entre nuages électroniques. A partir de ces deux types d'interactions ont été développés deux types de microscope à force atomique: le microscope à force atomique « résonnant » et le microscope à force atomique « répulsif ». Le microscope à force atomique, outre le fait qu'il permet d'étudier la morphologie des surfaces à l'échelle nanométrique est également un outil d'analyse spectroscopique résolue localement permettant de fournir des informations sur certaines propriétés mécaniques ou physiques des matériaux puisqu'il est sensible à toute une série de forces différentes et à leurs modulations.

III.3.4.1. Imagerie topographique dans le mode contact.

Quand la pointe et l'échantillon sont en contact, la force d'interaction est responsable de la déflexion du microlevier de façon quasi-statique selon la loi de Hooke $F = kd$, déflexion qui est directement mesurée. La plupart des images topographiques sont obtenues dans ce mode de fonctionnement, généralement lorsque l'interaction est gouvernée majoritairement par les forces répulsives, ces forces ont des valeurs pouvant aller de quelques nN à quelques dizaines de nN .

Deux façon principales d'obtenir des images sont utilisées: le mode "force constante" et le mode "déflexion variable ou hauteur constante".

III.3.4.1.1. Mode force constante.

C'est le mode le plus utilisé en microscopie à force atomique, il est analogue au mode courant constant de la microscopie à effet tunnel, les conditions de force constante sont obtenues en maintenant la position du microlevier immobile grâce à un circuit d'asservissement agissant sur la tension V_z de la céramique piézo-électrique. La topographie de la surface est ainsi obtenue de façon précise puisque les variations de la tension V_z du tube piézo-électrique sont directement proportionnelles aux variations de hauteur de la surface. La précaution à prendre dans ce mode de fonctionnement est de respecter une vitesse maximale de déplacement de la surface par rapport à la pointe de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$ afin que la boucle d'asservissement couplée au système mécanique constitué par la céramique piézo-électrique ait le temps de réagir correctement. La (figure 3.21) explique schématiquement les mouvements respectifs de la pointe et de l'échantillon.

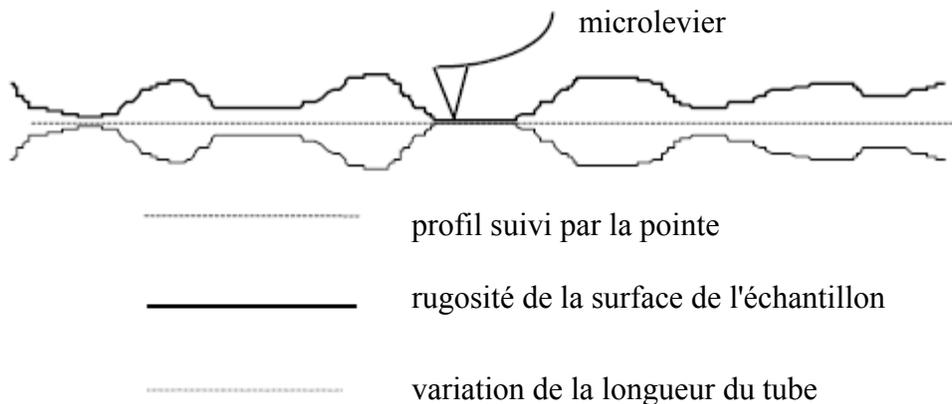


Figure 3.21 : Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode force constante.

III.3.4.1.2. Mode déflexion variable ou hauteur constante.

Dans ce mode, on cherche à garder constante la position en Z de la céramique en balayant la surface de l'échantillon suivant un plan donné. Le contraste dans l'image est alors obtenu à partir des variations d'intensité mesurées entre les deux quadrants du photodétecteur puisque pour suivre le profil de la surface, le microlevier est contraint de se déplacer suivant l'axe Z. Ce mode de fonctionnement également appelé mode "hauteur-constante", est principalement utilisé pour balayer à haute fréquence des échantillons peu rugueux, par exemple pour obtenir la résolution atomique. Le passage du mode force constante au mode déflexion variable s'effectue simplement en agissant sur

l'électronique en diminuant la vitesse de réaction de l'asservissement. La figure 3.22 explique de façon schématique les mouvements respectifs de la pointe et de l'échantillon.

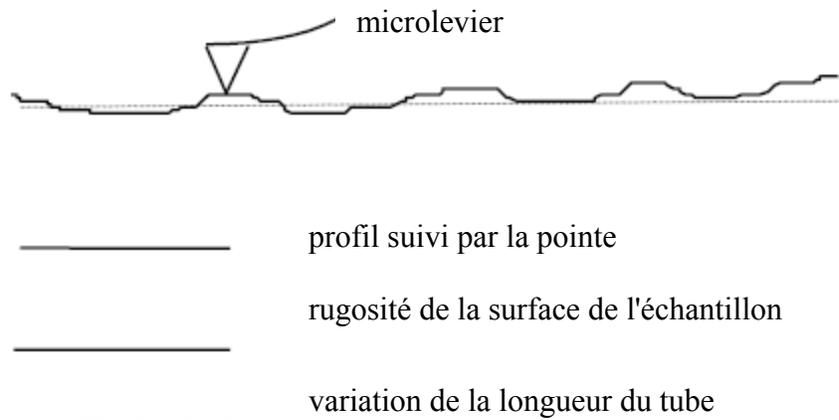


Figure 3.22 : Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode déflexion variable.

III.3.4.1.3. Mode Tapping.

Dans ce mode la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier mais, contrairement au mode résonnant, elle entre en contact de façon discontinue avec la surface en la "tapottant". La majeure partie du temps la pointe ne touche pas la surface et dans ces conditions le passage d'un point à un autre s'effectue sans qu'il y ait d'effet de torsion du microlevier. L'effet de friction disparaît complètement et il est alors possible d'examiner les échantillons mous en évitant leur détérioration causée par le frottement de la pointe. D'excellentes images de polymères ou d'échantillons biologiques ont pu être obtenues grâce à ce mode de fonctionnement.

III.3.4.2. Imagerie dans le mode non-contact ou "résonnant".

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent qu'en mode contact l'interaction est dominée par les forces interatomiques répulsives à courte distance. En éloignant la pointe de l'échantillon jusqu'à une distance de 10 à 100 nm, seules les forces de plus longue portée, telles que les forces magnétique, électrostatique et attractives de van der Waals peuvent être mesurées.

Ces forces étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives, la méthode de détection est différente. Au lieu de mesurer la déflexion quasi-statique du microlevier, celui-ci subit une oscillation forcée à sa fréquence de résonance à l'aide d'un petit élément piézo-électrique sur lequel il est fixé. L'existence d'une force ou, plus précisément d'un gradient de force $\frac{\partial F}{\partial d}$ modifie la constante de raideur effective du ressort selon l'équation suivante:

$$k_{eff} = k - \partial F / \partial d \quad (3.7)$$

où k est la constante de raideur du microlevier en absence d'interaction entre la pointe et l'échantillon.

Si par exemple l'échantillon exerce une force attractive sur la pointe, le gradient de force est positif et il en résulte une diminution de la constante de raideur ($k_{eff} < k$), avec comme conséquence une réduction de la fréquence de résonance selon l'équation suivante:

$$\omega = \left(\frac{k_{eff}}{m^*} \right)^{1/2} = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F / \partial d}{k} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

où m^* est la masse effective du microlevier et ω_0 sa fréquence de résonance en absence de gradient de force. La figure 3.23 illustre le déplacement de fréquence causé par la présence d'un gradient de force. Deux méthodes sont généralement utilisées pour détecter ce changement de fréquence: la mesure de la variation d'amplitude (ou de phase) du signal à fréquence fixe, ou la variation de fréquence de résonance elle-même.

Méthode 1: Dans la méthode de détection de la variation d'amplitude [40,41], le piézoélectrique sur lequel est fixé le microlevier vibre à une fréquence ω_d proche de la fréquence de résonance propre du microlevier de telle manière que l'amplitude de vibration de la pointe soit de l'ordre de 1 à 10 nm. C'est le changement d'amplitude ΔA à la fréquence ω_d (figure 3.23) qui traduit l'effet du gradient de force.

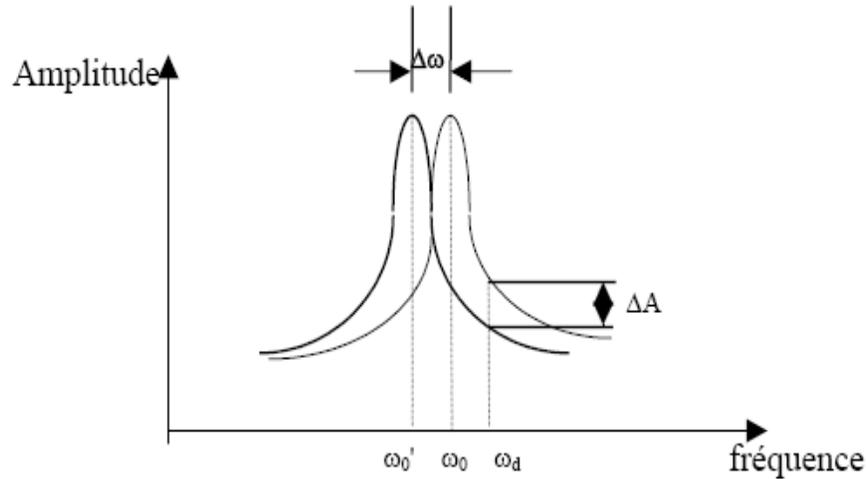


Figure 3.23 : déplacement de fréquence causé par le présence d'un gradient de force en mode non-contact.

Méthode 2: Dans la méthode de détection de la variation de fréquence les changements de fréquence sont directement mesurés avec un compteur de fréquence où un discriminateur à modulation de fréquence [42]. La sensibilité des mesures de force dans ce mode "résonnant" dépend à la fois du facteur de qualité Q de la résonance et de la source de bruit dominante. Le gradient de force minimum détectable est donné par [40,43]:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial d}\right) = \frac{\sqrt{4k_B k_B T / \omega_0 Q}}{A} \quad (3.9)$$

où A est l'amplitude rms (root mean square) de la vibration du microlevier, B la largeur de bande de la détection, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Cette équation montre qu'il est important d'avoir un facteur de qualité très grand. Dans l'air il est de l'ordre de 100 alors qu'il peut atteindre des valeurs supérieures à 10000 dans le vide. Cependant, il faut remarquer que l'augmentation de Q réduit la largeur de bande du système. Albrecht *et al.* [42] ont montré que dans ces conditions il n'est pas souhaitable d'utiliser la première des méthodes discutée ci-dessus, c'est-à-dire la mesure de la variation d'amplitude, lorsqu'on travaille sous vide ($Q \sim 50000$), la largeur de bande utilisable est seulement de 0,5 Hz, ce qui est beaucoup trop faible pour la plupart des applications. Dans ces conditions la méthode de détection directe du changement de fréquence s'impose, car la largeur de bande dans ce cas est uniquement fixée par les caractéristiques du démodulateur de fréquence.

A température ambiante le gradient de force minimal détectable est typiquement de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} N m⁻¹, ce qui correspond à une force de 5×10^{-13} N pour une pointe située à 10 nm de la surface et une constante de raideur de 1 N m⁻¹ [35]. Une force aussi faible causerait une déflexion statique du microlevier de 5×10^{-4} nm, ce qui est difficilement détectable avec la plupart des systèmes de détection actuels. En conséquence la méthode de détection basée sur la vibration du microlevier offre un avantage significatif en terme de sensibilité de détection par rapport à la mesure de la déflexion statique quand il s'agit d'étudier les forces de longue portée.

III.3.5. La résolution atomique d'un AFM.

L'AFM peut être configuré pour offrir les capacités de ces trois instruments (machine à force de surface (SFA), profilomètre et microindenteur) avec des performances bien meilleures. Sa fonction première est, bien sûr, l'imagerie topographique tridimensionnelle des surfaces avec une très haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre la résolution atomique. Il peut être considéré comme un profilomètre et un rugosimètre à l'échelle nanométrique. Depuis sa naissance en 1986, l'évolution de son instrumentation et de ses applications a été étonnante.

Il a été démontré expérimentalement que l'AFM permet d'obtenir des images à la « résolution atomique » dans le mode contact pour différentes classes de matériaux incluant les matériaux lamellaires (graphite, mica, etc. ...), les cristaux ioniques (LiF, NaCl, AgBr, KBr etc...) et les métaux (Au). En 1987 les premières images à la résolution atomique de matériaux lamellaires tel que le nitrure de Bore [44] ont été obtenues en mode contact, et la friction a été mesurée à l'échelle atomique [45]. En effet les images obtenues en mode contact pour des forces appliquées de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} N n'ont jamais révélé de défauts ponctuels, comme par exemple un atome manquant dans le réseau, faisant la preuve que la résolution atomique est réellement obtenue.

En fait, il semble que l'obtention d'une vraie résolution atomique n'a été démontrée qu'en faisant fonctionner l'AFM dans des régimes de forces beaucoup plus faibles que celles qui sont généralement utilisées en mode répulsif. En 1993, *Ohnesorge et Binnig* [46] ont montré qu'ils étaient capables d'obtenir une vraie résolution latérale à l'échelle atomique en visualisant la maille élémentaire de la calcite ($8,1 \times 5$ Å) sur un plan de clivage (1014) et des défauts ponctuels en bord de marche monoatomique. Ce résultat a pu être obtenu en opérant dans l'eau de façon à minimiser les forces de van der Waals et se débarrasser des forces capillaires.

Il semble que le mode non-contact puisse devenir la façon la plus fiable d'obtenir la vraie résolution atomique car dans ce cas la force d'interaction est réduite. Giessibl [47] a observé des adatoms sur la surface reconstruite du silicium (111)-(7×7) en faisant fonctionner son AFM en mode non-contact et sous ultravide. Cependant la vraie résolution atomique n'était obtenue par cet auteur que par intermittence lorsque la pointe passait brusquement d'un régime "multi-atomes" à l'extrémité à un régime "atome unique". Sugawara *et al.* [48] ont fait la démonstration qu'ils pouvaient obtenir la résolution atomique de façon fiable et répétitive en travaillant également en mode non-contact et sous ultra-vidé. La clé de leur succès est certainement l'utilisation d'un système de détection très sensible fonctionnant par interférométrie optique. Ils ont été capables de visualiser des atomes manquants sur la surface (110) de InP qui a d'ailleurs une cellule élémentaire plus petite (5,87 Å et 4,15 Å selon les directions [001] et [110], respectivement) que le silicium (111)-(7×7).

Jusqu'à une époque relativement récente, l'AFM fonctionnant en mode non-contact ne semblait pas pouvoir donner d'aussi bons résultats que le mode contact parce qu'il était utilisé généralement dans les conditions ambiantes. Le passage à l'ultravide (amélioration du facteur de qualité) et l'amélioration des techniques de détection semblent montrer finalement, à travers les résultats de Sugawara *et al.* que le fonctionnement en mode non-contact est vraisemblablement la seule façon d'obtenir la vraie résolution atomique, car dans ce cas les forces d'interactions suffisamment faibles permettent à un atome unique (ou presque) de la pointe de sonder les atomes de la surface.

Très récemment Fukuma *et al* [49] ont réussi à obtenir une résolution atomique sur des surfaces du mica muscovite dans un milieu liquide en utilisant le mode FM-AFM.

La figure 3.24 [49] montre la structure cristalline de la surface du mica muscovite (KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂).

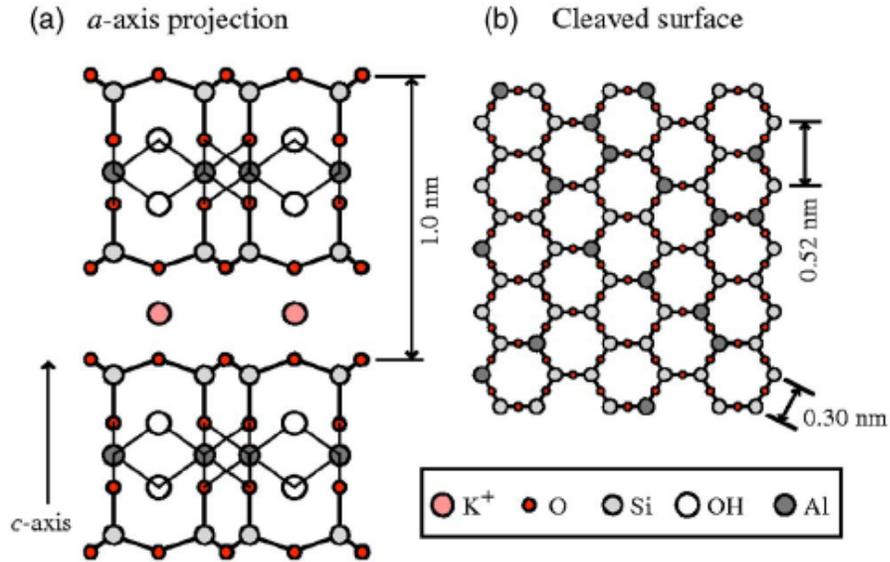


Figure 3.24 : La structure cristalline de la surface du mica muscovite; (a) *a*-axis projection; (b) cleaved surface (les ions K^+ ne sont pas montrés) [49].

La figure (3.25) et (3.26) [49] montre l'image FM-AFM de la surface clivée (001) du mica muscovite prise dans l'eau par Fukuma *et al.*

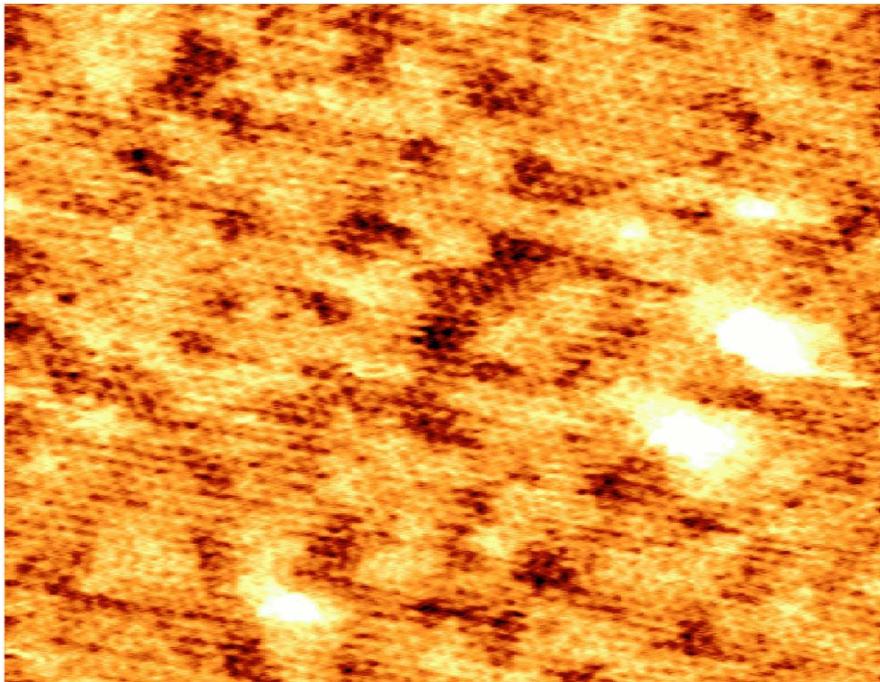


Figure 3.25 : Image FM-AFM de la surface clivée (001) du mica muscovite obtenue par Fukuma *et al.* dans un milieu liquide (eau) ($30\text{nm} \times 30\text{nm}$, $\Delta f = +364\text{Hz}$, $A = 0.33\text{nm}$, vitesse d'imagerie : 561nm/s). Le levier utilisé est un levier *n*-Si (Nanosensors : NCVH) avec une constante de raideur de 37N/m et une fréquence de résonance de 176kHz dans l'eau. Le facteur de qualité dans l'eau est de $Q=23$ [49].

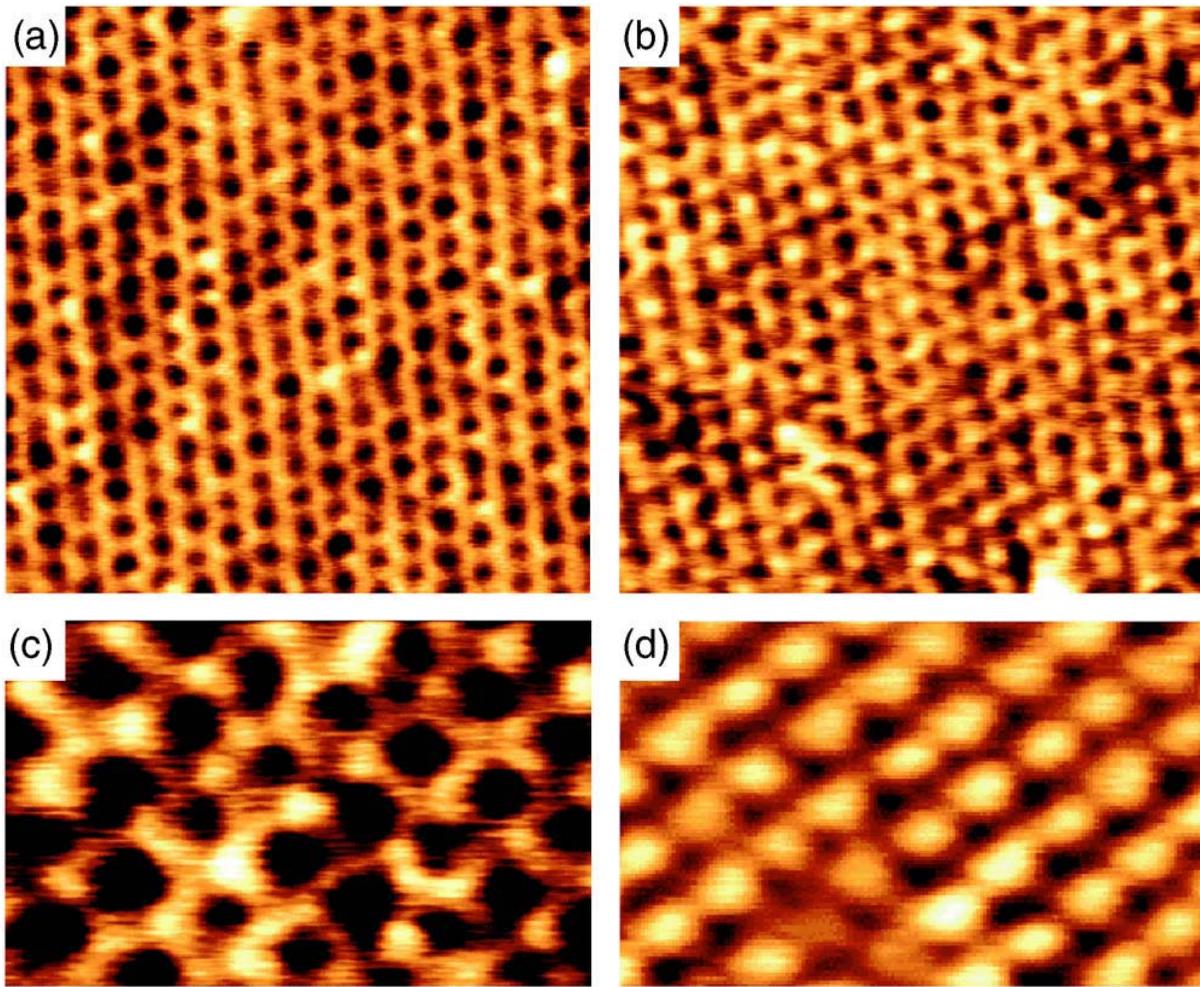


Figure 3.26 : Image FM-AFM de la surface clivée (001) du mica muscovite obtenue par Fukuma et al. dans un milieu liquide (eau)[49].

(a) $8\text{nm} \times 8\text{nm}$, $\Delta f = +54\text{kHz}$, $A = 0.24\text{nm}$, vitesse d'imagerie : 671nm/s ;

(b) $8\text{nm} \times 8\text{nm}$, $\Delta f = +240\text{Hz}$, $A = 0.20\text{nm}$, vitesse d'imagerie : 1120nm/s ;

(c) $4\text{nm} \times 2.5\text{nm}$, $\Delta f = +157\text{Hz}$, $A = 0.16\text{nm}$, vitesse d'imagerie = 934nm/s ;

(d) $4\text{nm} \times 2.5\text{nm}$, $\Delta f = +682\text{Hz}$, $A = 0.20\text{nm}$, vitesse d'imagerie : 671nm/s .

le levier utilisé est un levier n-Si (Nanosensors : NCVH) avec une constante de raideur de 42N/m et une fréquence de résonance de 136kHz dans l'eau. Le facteur de qualité dans l'eau est de $Q=30$.

III.3.6. Aspects techniques du microscope à force atomique.

III.3.6.1. Le système Pointe-Microlevier.

Le palpeur des forces en AFM est composé d'un bras de levier très mince (le microlevier) faisant office de ressort, dont la forme est soit rectangulaire soit en "V" et qui porte à l'extrémité une pointe très fine. Le microlevier, pour son bon fonctionnement, doit remplir plusieurs conditions:

- la constante de raideur du microlevier k doit être assez petite pour qu'une faible interaction entre la pointe et l'échantillon ($10^{-9} N \sim 10^{-12} N$) puisse être détectée [9];
- la fréquence de résonance du microlevier ω_0 doit être élevée pour minimiser la sensibilité aux vibrations extérieures [9];
- Pour étudier une surface à l'échelle atomique, une pointe extrêmement fine à très petit rayon de courbure est nécessaire. De façon ultime, des pointes monoatomiques bien définies sont désirables car les images d'AFM dépendent de façon critique de l'extrémité de la pointe;
- Pour étudier les surfaces relativement rugueuses, l'angle de cône de la pointe doit être aussi petit que possible de façon à ce que la pointe puisse pénétrer dans les trous ou sillons profonds de la surface.

Lorsque Binnig *et al.* [9,50] ont calculé les forces entre atomes, ils furent surpris de trouver qu'ils pouvaient être assez facile de construire un microlevier de constante de raideur plus faible que celle équivalente entre deux atomes. Les fréquences de vibration ω d'atomes liés dans une molécule ou dans un solide cristallin sont typiquement de l'ordre de $10^{13} Hz$. Avec une masse atomique de l'ordre de $10^{-25} kg$, on obtient une constante interatomique de rappel $k_{at} = \omega^2 m$ de l'ordre de $10 N/m$.

Par exemple, un microlevier rectangulaire en aluminium de longueur $4 mm$, de largeur $1 mm$ et d'épaisseur $10 \mu m$ a une constante de raideur de l'ordre de $1 N/m$. Une force aussi petite que $10^{-10} N$ défléchirait un microlevier de ce type de $0,1 nm$, ce qui peut être aisément mesuré.

Par contre ce type de microlevier a une fréquence de résonance de l'ordre de $1 kHz$, ce qui est beaucoup trop bas pour un bon fonctionnement de l'AFM. Pour augmenter la fréquence de résonance du microlevier sa masse doit être considérablement réduite. Actuellement les microleviers du commerce sont fabriqués en nitrure de silicium, en silicium pur ou en oxyde de silicium par des techniques de photolithographie [51]. Les microleviers ont des constantes de

raideur dans le domaine $10^{-3} - 40 N/m$ et des fréquences de résonance dans le domaine de $10 - 200 kHz$. Une fréquence de résonance élevée rend l'AFM relativement insensible aux vibrations mécaniques de basse fréquence car la transmission de vibrations externes de fréquence ω à travers un système ayant une fréquence propre de résonance ω_0 est réduite par le facteur $(\omega/\omega_0)^2$ [52]. Il est facile de calculer ces constantes pour un microlevier de forme rectangulaire (figure 3.27).

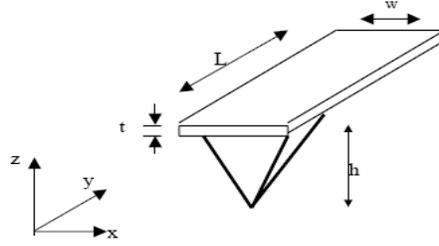


Figure 3.27: microlevier rectangulaire avec une pointe de longueur L , de largeur w et d'épaisseur t . et hauteur de la pointe h .

La constante de raideur suivant la direction z est [53,54]:

$$k = Ewt^3 / 4L^3 \quad (3.10)$$

La constante de torsion suivant la direction x est [54]:

$$K' = Gwt^3 / 3Lh^2 \quad (3.11)$$

et la constante de torsion suivant la direction y est [54]:

$$k'' = Ewt^3 / 12L^3 [\sin^2 \alpha / 3 + (h/L) \cos \alpha \sin \alpha + (h/L)^2 \cos^2 \alpha] \dots (3.12)$$

où E est le module d'Young du microlevier, G le module de cisaillement, w la largeur du microlevier, t l'épaisseur du microlevier, L la longueur du microlevier, h la hauteur de la pointe et α l'angle d'inclinaison du bras du levier par rapport à l'échantillon.

La masse effective m^* du microlevier rectangulaire est exprimée par l'équation suivante [53]:

$$m^* = 0,24m = 0,24\rho wtL \quad (3.13)$$

où m est la masse du microlevier et ρ sa masse volumique.

La fréquence (pulsation) de résonance ω_0 du microlevier est alors donnée par la relation suivante:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} = \frac{t}{2L^2} \sqrt{\frac{E}{0.24\rho}} \quad (3.14)$$

Les microleviers en forme de "V" (figure 3.28) ont une rigidité latérale plus grande que ceux de forme rectangulaire, ce qui diminue leur sensibilité à la torsion, c'est-à-dire aux forces latérales frictionnelles. En effet les forces s'exerçant latéralement sur le microlevier peuvent dégrader fortement la qualité des images AFM, en particulier si la surface est rugueuse. La constante de raideur d'un microlevier en "V" peut être calculée de façon approximative comme si c'était deux microleviers rectangulaires et adjacents [53].

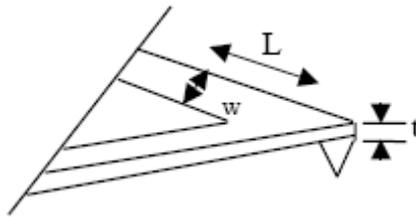


Figure 3.28 : microlevier en forme de "V" avec une pointe de longueur L , de largeur w et d'épaisseur t .

III.3.6.1.1. Système pointe-levier en mode dynamique : un oscillateur harmonique

Le mode dynamique de l'AFM consiste à faire osciller sinusoïdalement la pointe au voisinage d'un objet. En mode dynamique, le système pointe-levier peut être considéré comme un oscillateur harmonique avec en général un ressort possédant une raideur k , une masse m et une fréquence de résonance ν_0 .

Les propriétés de cet oscillateur, par exemple l'amplitude d'excitation ou d'oscillation, varient lorsque l'oscillateur entre en interaction avec un objet. La géométrie des pointes vendues est quelque peu imprécise et pour des analyses quantitatives, peut nécessiter une modélisation de la forme selon diverses méthodes.

- Oscillateur harmonique amorti

Le système pointe-levier oscille dans un milieu fluide (l'air avec un vide plus ou moins poussé ou un liquide comme l'eau), qui est source de dissipation. On peut modéliser le frottement subi par l'oscillateur comme une force de frottement proportionnelle à la vitesse du levier : $\vec{f} = -\gamma\vec{v}$ où γ est le coefficient d'amortissement. L'oscillateur harmonique sera donc amorti.

En mode AM, la force d'excitation est de la forme $f.\cos(\omega t)$. En mode non contact résonant, le système est placé dans une boucle électronique auto oscillante. Dans les deux cas, il est soumis à une force excitatrice $f(t)$.

L'équation du mouvement de l'oscillateur soumis à une force $f(t)$ peut s'écrire :

$$\ddot{x} + \beta \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{f}{m} \cos(\omega t). \quad (3.15)$$

m la masse du levier.

avec
$$\beta = \gamma/m \quad (3.16)$$

Ainsi nous pouvons rechercher une solution complexe sous la forme

$$x(t) = A(\omega)e^{i\omega t} \quad (3.17)$$

$$\text{Avec } A(\omega) = \frac{f}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.18)$$

En posant $A(\omega) = a(\omega)(\cos(\Phi) + i \sin(\Phi))$, on obtient :

$$a(\omega) = |A(\omega)| = \frac{f}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2}} \quad \tan(\Phi) = \frac{\beta\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (3.19)$$

Φ étant le retard de phase entre l'oscillation du levier et l'excitation.

On définit aussi le facteur de qualité comme étant 2π fois le rapport de l'énergie stockée par l'oscillateur sur l'énergie dissipée par cycle [55] :

$$Q = \frac{\omega_0}{\beta} \quad (3.20)$$

Il caractérise les pertes d'énergie du système pointe-levier.

Les paramètres de l'oscillateur que sont la fréquence de résonance du mode choisi et le facteur de qualité sont obtenus en enregistrant une courbe de résonance (amplitude et phase) (figure 3.29) à l'aide d'une détection synchrone Perkin-Elmer puis en effectuant un ajustement de l'amplitude avec une Lorentzienne, donnée par la formule suivante [56]:

$$A = \frac{A_0(\omega_0/\omega)}{\sqrt{1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}} \quad (3.21)$$

qui est caractéristique de la résonance d'un oscillateur harmonique [57] :

où A_0 est l'amplitude à la fréquence de résonance ω_0 .

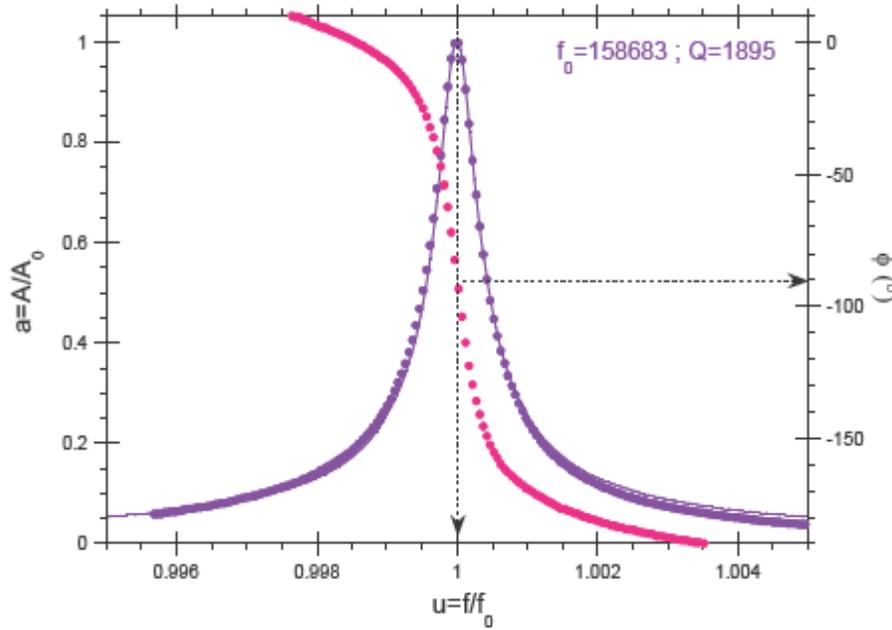


Figure 3.29 : Courbe de résonance (amplitude et phase) pour un levier caractérisé par (longueur = 225 μm , largeur = 38 μm , épaisseur = 7 μm et hauteur de la pointe = 13 μm) oscillant dans un vide de 10 mBars. Le meilleur ajustement (trait plein) donne $f_0=158,683$ kHz et $Q=1895$ [22].

Le facteur de qualité Q [58] est aussi donné par la relation suivante:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad [58] \quad (3.22)$$

où $\Delta\omega$ est la largeur du pic de résonance correspondant à l'amplitude $\frac{A_0}{\sqrt{2}}$. (figure 3.30).

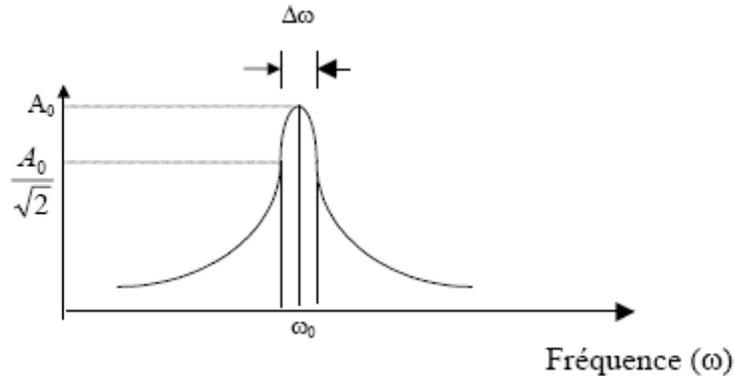


Figure 3.30 : illustration de l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence à la résonance.

Plus Q est élevé, plus le pic de résonance est étroit, c'est-à-dire plus l'amplitude décroît rapidement. Une forte variation de l'amplitude pour un faible déplacement de fréquence augmente donc la sensibilité de la détection dans le mode "non-contact". C'est la raison pour laquelle il a été

possible récemment d'obtenir une vraie résolution atomique dans le mode résonnant en faisant fonctionner l'AFM sous vide [59,60].

Evidemment la qualité de la pointe est également extrêmement importante pour la résolution. Initialement la pointe était constituée d'un petit diamant collé à l'extrémité du bras de levier. Actuellement la pointe est fabriquée en même temps que le microlevier. La pointe la plus répandue est en Si_3N_4 , a une forme pyramidale à base carrée d'angle de cône $\sim 70^\circ$, avec une extrémité en forme de calotte sphérique de rayon de courbure 40 à 50 nm. Des pointes coniques en oxyde de silicium sont également fabriquées, d'angle de cône $\sim 30^\circ$, avec un rayon de courbure de l'ordre de 10nm.

III.3.6.2. Système de détection.

La plupart des systèmes utilisent actuellement le principe de la détection optique basée sur la déflexion d'un faisceau laser [61] comme c'est illustré schématiquement dans (la figure 2.15).

C'est ce système que nous avons utilisé et nous nous bornerons à décrire uniquement celui-ci. Les déplacements du microlevier sont mesurés en détectant le faisceau issu d'une diode laser qui se réfléchit sur le dessus du microlevier en direction d'un photodétecteur. Ce dernier est composé de deux secteurs, ou quatre si l'on veut également détecter les mouvements de torsion du microlevier pour étudier la friction. Cette technique de détection est simple et présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres méthodes:

- Elle peut être utilisée aussi bien à l'air que sous vide ou en milieu liquide;
- Elle permet de mesurer les forces de friction;
- La force appliquée par le laser sur le dessus du microlevier est négligeable contrairement à la méthode consistant à détecter le courant tunnel entre une pointe et le dessus du microlevier qui crée des forces d'interaction avec le microlevier;
- Elle est moins sensible à la rugosité et à la contamination de la surface du microlevier que les méthodes tunnel ou capacitive.

Les choix à faire concernant le laser et le photodétecteur ne posent pas de problème particulier: généralement une diode laser de puissance 1 mW est utilisée. Le photodétecteur doit être choisi sur les critères classiques suivants: surface de détection adaptée à la géométrie du faisceau, faible courant d'obscurité, bonne sensibilité et puissance maximale par unité de surface.

La sensibilité du système doit être très grande puisqu'il faut être capable de détecter des variations de hauteur inférieures au dixième d'Angström pour obtenir la résolution atomique. La

relation entre le mouvement du faisceau laser sur le photodétecteur et la déflexion du microlevier suivant la direction z peut être déterminée en s'aidant de la (figure 3.31).

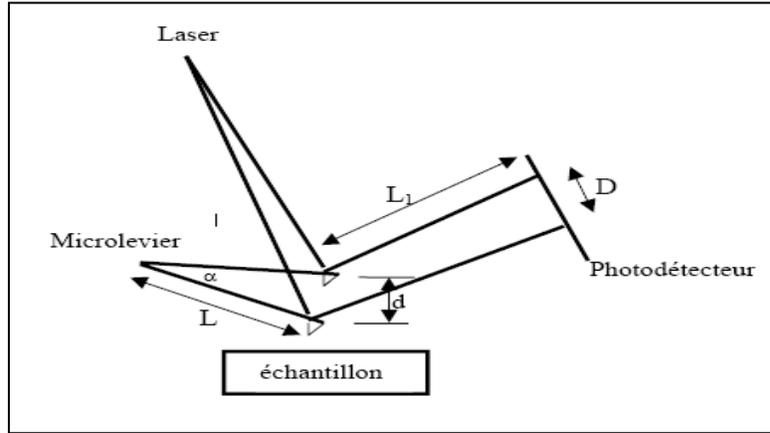


Figure 3.31 : illustration de la relation entre la déflexion du microlevier suivant la direction z et le déplacement D du faisceau laser sur le photodétecteur.

D'après la figure 3.31, si on néglige la déformation du microlevier, le mouvement vertical d de la pointe est:

$$d \approx L \times \alpha \tag{3.23}$$

avec L la longueur du microlevier et α l'angle de déflexion.

Quand on tourne un miroir d'un angle α , le faisceau réfléchi tourne d'un angle 2α , par conséquent le déplacement D du faisceau sur le photodétecteur est:

$$D \approx L_1 \times 2 \alpha \approx 2L_1 \times \frac{d}{L} \tag{3.24}$$

L_1 étant la distance entre la pointe et le photodétecteur.

L'équation (3.24) montre que le déplacement du faisceau D sur le photodétecteur est environ $2L_1/L$ fois plus grand que le déplacement d du microlevier.

Pour des valeurs typiques $L=200 \mu m$ et $L_1=5 cm$ on a $2L_1/L = 500$.

Si l'on suppose que le faisceau laser frappant le photodétecteur est circulaire de rayon r et que sa puissance est répartie uniformément, il engendre un courant de photodétecteur I qui se subdivise en deux tel que:

$$I = I_A + I_B \tag{3.25}$$

avec $I_A = I_B$ = courant sur chacun des secteurs du photodétecteur lorsque le spot est bien centré.

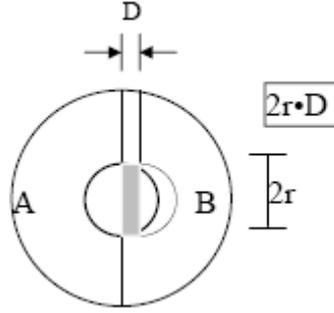


Figure 3.32 : illustration du spot du faisceau laser se déplaçant de la distance D sur un photodétecteur à deux segments.

Lorsque le faisceau se déplace de la distance D le courant I_B augmente de la quantité:

$$\frac{I}{\pi r^2} \cdot 2rD = \frac{2ID}{\pi r} \quad (3.26)$$

où $2rD$ représente la surface hachurée sur (la figure 3.32) c'est-à-dire l'augmentation de surface sur le secteur B du photodétecteur. De même le courant I_A diminue de la même quantité. La variation ΔI de courant entre les deux secteurs est donc:

$$\Delta I = \frac{4ID}{\pi r} \approx \frac{8I}{\pi r} \frac{L_1}{L} d \quad (3.27)$$

Cette variation de courant ΔI sera détectée si elle est plus grande que les bruits électriques engendrés aux différents niveaux de la chaîne de détection. Les deux principaux niveaux sont constitués par le photodétecteur et par le préamplificateur qu'il faut donc choisir soigneusement. Pour un rapport signal/bruit égal à 1 le plus petit déplacement Δd détectable sera donc:

$$\Delta d \approx \frac{\pi r}{8I} \frac{L}{L_1} i \sqrt{\Delta f} \quad (3.28)$$

où i représente le bruit en courant du photodétecteur ou du préamplificateur en $A(Hz)^{-1/2}$ et Δf la bande passante du système de détection. Pour un rapport signal/bruit quelconque égal à S/B on écrira:

$$\Delta d \approx \frac{\pi r}{8I} \frac{L}{L_1} \frac{S}{B} i \sqrt{\Delta f} \quad (3.29)$$

Meyer et Amer [61] ont montré expérimentalement qu'avec leur système de détection, basé sur le principe décrit ci-dessus, le plus petit déplacement détectable du microlevier était égal à $4 \times 10^{-4} (Hz)^{-1/2}$ pour un $S/B=1$.

III.3.6.3. Système de déplacement de l'échantillon.

En microscopie de proximité, le déplacement de l'échantillon ou de la pointe s'effectue généralement à l'aide de céramiques piézo-électriques. Une céramique piézoélectrique est un matériau qui se déforme sous l'effet d'une contrainte mécanique (pression), d'un champ électrique ou d'une variation de température. La déformation relative S s'exprime de la façon suivante:

$$S = sT + dE + \gamma\theta \quad (3.30)$$

où s est le coefficient de contrainte à champ électrique E et température θ constants, T la contrainte, d le coefficient de charge électrique à température et contrainte constantes, γ le coefficient de température à champ électrique et contrainte constants.

En microscopie à champ proche le type de matériau piézo-électrique utilisé est tel que le phénomène pyro-électrique est faible, c'est-à-dire que l'effet d'une petite variation de température est négligeable, de plus la résultante des contraintes est nulle.

La déformation relative se réduit alors à:

$$S = dE \quad (3.31)$$

relation pour laquelle d est un tenseur.

Dans une base (i, j, k) les composantes de déformation relative s'écrivent:

$$S_j = d_{ij} E_j \quad (3.32)$$

III.3.6.4. Les bruits mécaniques.

C'est là un des problèmes les plus importants qu'il faut résoudre lors de la conception et la réalisation d'un microscope à champ proche. Pour obtenir la résolution atomique, la stabilité en z de la pointe par rapport à la surface doit être de l'ordre du picomètre. Nous avons vu au paragraphe 3.4.3 comment la sensibilité du système de détection dépendait du bruit électronique du photodétecteur et de la chaîne d'amplification. En pratique ce sont généralement les vibrations mécaniques engendrées par l'environnement (vibrations du sol et vibrations acoustiques) qui limitent le plus la résolution.

III.4. Références

- [1] A. Simon. Intérêt de la microscopie de force atomique sur la biofonctionnalisation de matériaux : caractérisation du greffage et de l'adhésion cellulaire. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2002.
- [2] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone, Handbook of Experimental Fluid Dynamics (Springer, New-York, 2005).
- [3] R. J. Good, C. J. van Oss, "The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies", in Modern Approaches to Wettability, M. E. Schrader, G. I. Loeb, Eds., Plenum Press, New York, p. 1-27 (1992).
- [4] D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, J. Appl. Polymer Science, 13 (1969) 1741 – 1747.
- [5] P. Joseph. Etude expérimentale du glissement sur surfaces lisses et texturées. PhD thesis, Université de Paris 6, 2005.
- [6] D'après: CJ Van Oss. Forces interfaciales en milieu aqueux. Masson, Paris, (1996).
- [7] Wu S, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1982).
- [8] Siegbahn K., Hammond D., Fellner-Feldegg H., Barnett E. F. (1972). Electron spectroscopy with monochromatized x-rays. Science, 176 (32): 245-252.
- [9] G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber Atomic force Microscope. Phys. Rev. Lett. 56, 930- (1986).
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Phys. Rev. Lett. 49, 57-60 (1982).
- [11] G. Meyer, and N.A. Amer, "Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope", Appl. Phys. Lett. 57(20)(1990)2089-2091.
- [12] B. Bhushan, J.N. Israelachvili and U. Landman, "Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale", Nature 374(1995)607-616.
- [13] R. Lüthi, E. Meyer, H. Haefke, L. Howald and H.-J. Güntherodt, "Nanotribology: an UHV-SFM study on thin films on AgBr(001)", Tribology letters 1(1995)23-33.
- [14] M. Radmacher, R.W. Tillmann, and H.E. Gaub, "Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope", Biophys. J. 64(1993)735-742.

- [15] N.A. Burnham, A.J. Kulik, G. Gremaud, P.-J. Gallo, and F. Oulevey, "Scanning local-acceleration microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* 14(2)(1996) 794-799.
- [16] F. Creuzet, G. Ryschenkow, and H. Arribart, "A new tool for adhesion science: the atomic force microscope", *J. Adhesion*, 40(1992)15.
- [17] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, "Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution", *Appl. Phys. Lett.*50(20) (1987)1455.
- [18] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, "Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media", *J. Appl. Phys.* 68(3) (1990) 1169.
- [19] H.J. Hug, A. Moser, Th. Jung, O. Fritz, A. Wadas, I. Parashikov, and H. -J. Güntherodt, "Low temperature magnetic force microscopy", *Rev. Sci. Instrum.* 64(10)(1993) 2920-2925.
- [20] H.K. Wickramasinghe, "Scanned-probe microscopes", *Sci. Am.* (1989)74.
- [21] B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S.A.C. Gould, T.R. Albrecht, C.F. Quate, D.S. Cannell, H.G. Hansma, and P.K. Hansma, "Imaging crystals, polymers and processes in water with the atomic force microscope", *Science* 243 (1989) 1586.
- [22] C. Jai. Nanomécanique aux interfaces : Applications à l'étude de couches de phospholipides et à l'interface air-liquide. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.
- [23] Veeco Metrology (Santa Barbara, United States), <http://www.veeco.com/>.
- [24] Landau L.D., Lifchitz E.M., Théorie de l'Élasticité, Physique Théorique, tome 7, Éditions MIR, Moscou, 2ème édition (1990).
- [25] C. Bernard. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules . PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.
- [26] Polesel Jérôme, Modélisations et Experiments en Microscopie à Force Atomique dynamique en Ultra Vide, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III (2005).
- [27] Nony Laurent, Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'ADN, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2000).
- [28] London F.W., *Phys. Chem. (B)* 11, 222-251 (1931).
- [29] Hamaker H.C., *Physica* 4 1058-1072 (1937).
- [30] Israelachvili J., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, Second Edition (1992)

- [31] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., Mécanique Quantique, Tome II. Hermann (1966).
- [32] Landau L., Lifchitz E.M., Electrodynamique des milieux continus, tome VII. Mir (1969).
- [33] Derjaguin B.V., Muller V.M. and Toporov Y.P., Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.* 53: 314-326 (1975).
- [34] Johnson K.L., Kendall K. and Roberts A.D., Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 324 : 301-313 (1971).
- [35] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*, edited by Cambridge University Press(1994). 167
- [36] N.A. Burnham and R.J. Colton , "Force Microscopy" in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, pages 191-249. edited by D.A. Bonnell (VCH Publishers, New York, 1993).
- [37] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *J. Appl. Phys.* 69, 668 (1991)
- [38] Aimé J.P., Boisgard R., Couturier G., *Microscopie de force dynamique : Parties A et B*, Cours de l'école Nanosciences (2003).
- [39] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* 61, 4723 (1987).
- [40] Y. Martin, C.C. Williams, and H.K. Wickramasinghe, "Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100 Å scale", *J. Appl. Phys.* 61(10), (1987) 4723-4729.
- [41] R. Lüthi, E. Meyer, L. Howald, H. Haefke, D. Anselmetti, M. Dreier, M. Rüetschi, "Progress in noncontact dynamic force microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* 12(3), 1673-1676(1994).
- [42] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscopy sensitivity", *J. Appl. Phys.* 69(2) (1991) 668.
- [43] G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, *Rev. Prog. Quant. Nondestruct. Eval.* 6(1987)1307.
- [44] T.R. Albrecht and C.F. Quate, "Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy ", *J. Appl. Phys.* 62(1987)2599.
- [45] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, "Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface", *Phys. Rev. Lett.* 59(17) (1987) 1942.

- [46] F. Ohnesorge and G. Binnig, "True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces", *Science* 260(1993)1451.
- [47] F.J. Giessibl, "Atomic resolution of the silicon(111)-(7×7) surface by atomic force microscopy", *Science* 267(1995)68-71.
- [48] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita, F. Osaka, S. Ohkouchi, M. Suzuki, and S. Mishima, "Atomic resolution imaging of InP(110) surface observed with 170 ultrahigh vacuum atomic force microscope in noncontact mode", *J. Vac. Sci. Technol. B*14 (2) (1996) 953.
- [49] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 87, 034101 (2005).
- [50] D. Rugar and P. Hansma, "Atomic force microscopy", *Physics Today* (1990) 23.SC
- [51] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver and C.F. Quate, "Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope", *J. Vac. Sci. Technol.*, A8(1990)3386.
- [52] P.K Hansma, V.B. Elings, O. Marti, C.E. Bracker, "Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: Application to biology and technology", *Science* 242 (1988) 209.
- [53] J.P. Cleveland, and S. Manne, "A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy", *Rev. Sci. Instrum.* 64(2), 403-405(1993).
- [54] S.J. O'Shea, M.E. Welland and T.M.H. Wong, "Influence of frictional forces on atomic forces images", *Ultramicroscopy* 52(1993) 55-64.
- [55] Feynman R. P. et al., *Les cours de physique de Feynman (1) : Mécanique*, Dunod Paris, 1999.
- [56] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscopy sensitivity", *J. Appl. Phys.* 69(2) (1991) 668.
- [57] Landau L. D. et al., *Physique théorique (1) : Mécanique*, éditions MIR Moscou, 1982.
- [58] G.Y. Chen, R.J. Warmack, T. Thundat, and D.P. Allison, "Resonance response of scanning force microscopy cantilevers", *Rev. Sci. Instrum.* 65(8) (1994) 2532.
- [59] F.J. Giessibl, "Atomic resolution of the silicon(111)-(7x7) surface by atomic force microscopy", *Science* 267(1995)68-71.

- [60] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita, F. Osaka, S. Ohkouchi, M. Suzuki, and S. Mishima, "Atomic resolution imaging of InP(110) surface observed with ultrahigh vacuum atomic force microscope in noncontact mode", *J. Vac. Sci. Technol. B*14(2) (1996) 953.
- [61] G. Meyer and N. M. Amer, "Novel optical approach to atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 53(12) (1988)1045-1047.

Chapitre IV :

*Etude de l'écoulement d'un liquide confiné
proche d'une paroi solide par AFM
modifié*

La possibilité d'un glissement à l'interface liquide-solide a été suggérée dès les premiers temps de la mécanique des fluides, et ce sont les échelles mises en jeu, submicrométriques, qui ont rendu son investigation expérimentale tardive. Le développement d'outils numériques et expérimentaux aptes à sonder ces tailles et le manque d'une théorie pour justifier ou infirmer un postulat fort de l'hydrodynamique, ont provoqué un renouveau de l'étude du glissement, et de nombreuses caractérisations.

IV.1. Hydrodynamique d'un microlevier oscillant.

Lorsqu'on étudie des échantillons du vivant, la pertinence biologique veut que le système soit placé en environnement liquide. Pour comprendre l'interaction de la pointe avec l'échantillon, il faut d'abord comprendre l'interaction de l'oscillateur avec le fluide environnant, qui correspondra au "bruit de fond" de l'interaction, c'est à dire à la perturbation mesurée de l'oscillateur mais inintéressante du point de vue de la mesure en elle-même. On commence par décrire l'oscillation du système pointe-levier d'un AFM en milieu liquide. Puis, l'hydrodynamique associée à la vibration d'un ruban (levier dont la longueur est très grande par rapport à sa largeur, elle même très grande devant son épaisseur) loin de toute surface. Ensuite, l'hydrodynamique proche d'une surface. Enfin, comment minimiser l'action du fluide sur le levier quand on rapproche un levier d'une surface.

IV.1.1. Oscillation du système pointe-levier d'un AFM en milieu liquide.

Le schéma de la figure 4.1 représente le système d'excitation¹ d'un levier utilisé dans un milieu liquide.

En AFM, la sonde est un levier encastré à une extrémité et dont l'autre extrémité, munie d'une pointe, est libre. Ainsi la sonde peut-être représentée par un ressort de raideur k ($10^{-3} - 40 \text{ N.m}^{-1}$) et la pointe par une sphère de rayon R ($2 - 100 \text{ nm}$) (figure 4.2). Lorsqu'on excite la sonde (levier-pointe) au voisinage d'une surface, celle-ci peut-être assimilée à un oscillateur harmonique qui entre en interaction avec la surface sous l'effet des forces de Van de Waals ou d'adhésion. Les forces mises en jeu sont de l'ordre du nanonewtons (nN).

Quand les expériences sont effectuées à l'air, les forces visqueuses agissant sur le levier sont négligeables et par conséquent on ne tient pas compte des paramètres géométriques du levier (figure 4.2. a). Par contre, quand on fait osciller le levier en milieu liquide, les forces

¹ Maali et al. ont effectué des développements améliorant ainsi les systèmes d'excitation du levier en milieu liquide au laboratoire CPMOH de l'université de Bordeaux 1 (France) [1]

visqueuses deviennent significatives et fortement dépendantes des paramètres géométriques du levier (figure 4.2. b).

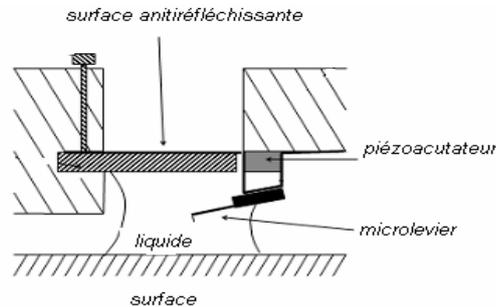


Figure 4.1 : Schéma d'un levier dans un milieu liquide.

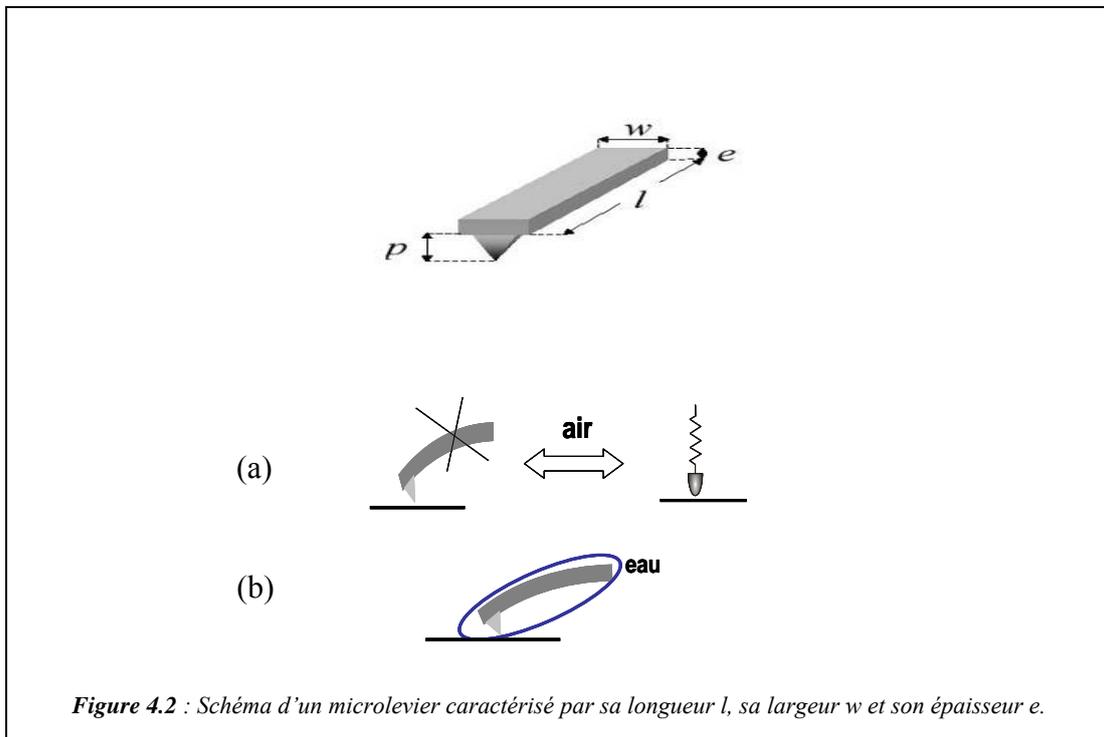


Figure 4.2 : Schéma d'un microlevier caractérisé par sa longueur l , sa largeur w et son épaisseur e .

IV.1.2. Hydrodynamique loin de la surface : Vibration d'un ruban.

Lorsqu'un objet oscille dans un fluide, si les dimensions caractéristiques sont inférieures au libre parcours moyen des molécules du milieu, la force hydrodynamique se calcule à l'aide de la mécanique des fluides (milieu continu). La résolution des équations de Navier Stokes pour des géométries simples (plaque oscillant dans un milieu semi infini [2] ou sphère oscillant dans un milieu infini [3]) montre qu'il existe deux contributions de la force : l'une en phase avec l'oscillation, se ramenant à un terme inertiel que l'on traitera comme une masse ajoutée ; l'autre en quadrature avec l'oscillation, se réduisant à un amortissement supplémentaire.

La force hydrodynamique est donnée par l'expression :

$$F_{hydro} = -(m_{ajoutée} \ddot{Z} + \gamma_{Hydro} \dot{Z}) \quad (4.1)$$

Afin de quantifier expérimentalement les forces hydrodynamiques, on enregistre les spectres de bruit thermique d'un levier dont 8 modes étaient accessibles dans l'air et l'eau figure 4.3 [4] (la longueur, la largeur et l'épaisseur sont pour le levier respectivement $l = 529,6 \mu m$, $w = 47,2 \mu m$, $t = 1,17 \mu m$). Les réponses spectrales ont été mesurées à l'aide d'une détection synchrone (Signal Recovery Modèle 7280) fonctionnant en mode bruit.

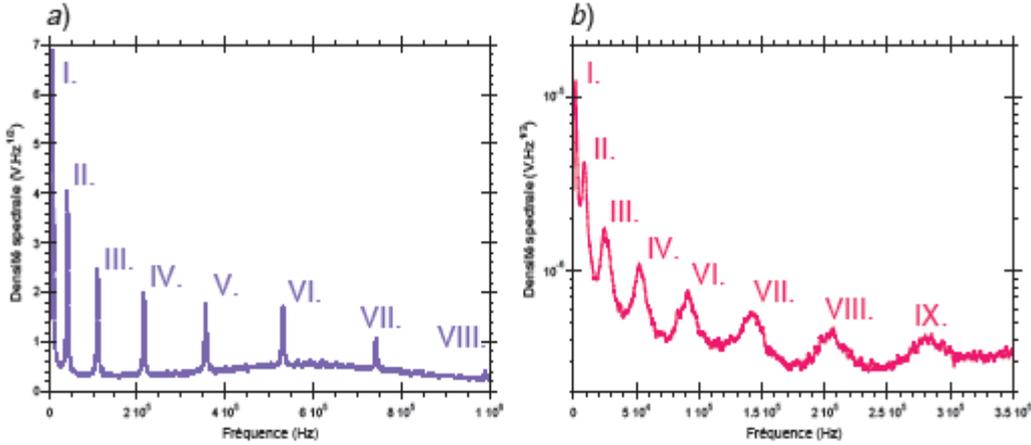


Figure 4.3 : Réponse spectrale d'un levier long de section rectangulaire dans l'air (a) et dans l'eau pure (b). Dans l'air, les fréquences (en kHz) et les facteurs de qualité Q sont, du premier au huitième mode, 6,23 ($Q=16$), 38,57 ($Q=53,4$), 108,11 ($Q=99,2$), 213,05 ($Q=154,3$), 353,47 ($Q=219,8$), 529,52 ($Q=307,9$), 741,33 ($Q=424,1$), et 988,83 ($Q=455,2$). Dans l'eau, ces paramètres atteignent 1,08 ($Q=1,5$), 8,34 ($Q=3,0$), 25,16 ($Q=5,1$), 52,87 ($Q=7,5$), 91,02 ($Q=9,6$), 141,65 ($Q=11,8$), 204,89 ($Q=14,8$), et 283,83 ($Q=21,4$) [4].

Les résonances de la densité spectrale ont été modélisées par un ensemble d'oscillateurs harmoniques vibrant aux fréquences de résonance de la poutre [4] :

$$G(\omega) = \sum_{i=1}^8 \frac{G_i}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_i^2}\right)^2 + \frac{1}{Q_i^2} \frac{\omega^2}{\omega_i^2}}} \quad (4.2)$$

où G_i est le coefficient de bruit thermique associé au mode i .

La comparaison entre les fréquences de résonance dans l'air et l'expression analytique donnée par l'équation d'Euler-Bernoulli [4]:

$$f_i = \frac{\alpha_i^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho \omega t}}, i = 1, 2, \dots, \text{et} \dots \frac{\alpha_i}{\alpha_1} = \sqrt{\frac{\omega_n}{\omega_1}} \quad (4.3)$$

donne un accord à moins de 0,7 % en valeur relative ; ce qui montre que la masse ajoutée par l'air est négligeable par rapport à la masse du levier. En revanche, pour l'eau, il existe un écart en fréquence dû à la masse ajoutée par l'oscillation du fluide ; cette différence notable est due à la viscosité dynamique du milieu ainsi qu'à la masse volumique du milieu

($\eta_{eau} = 10^{-3}$ Pa.s ; $\eta_{air} = 1,85 \times 10^{-5}$ Pa.s ; $\rho_{air} = 1,29$ kg.m⁻³ ; $\rho_{eau} = 1 \times 10^3$ kg.m⁻³). De plus, les facteurs de qualité chutent d'un ordre de grandeur par rapport à ceux obtenus dans l'air.

Connaissant les dimensions du levier, il est alors possible d'extraire la masse ajoutée de l'oscillation dans l'eau ainsi que les dissipations supplémentaires dans l'air et l'eau [4].

$$m_{ajoutée,eau,i} = \left[\left(\frac{\omega_{air,i}}{\omega_{eau,i}} \right)^2 - 1 \right] m_{levier,i} \quad 4.4 \text{ a}$$

$$\gamma_{air,i} = \frac{m_{levier,i} \omega_{air,i}}{Q_{air,i}} \quad 4.4 \text{ b}$$

$$\gamma_{eau,i} = \frac{(m_{levier,i} + m_{ajoutée,eau,i}) \omega_{eau,i}}{Q_{eau,i}} \quad 4.4 \text{ c}$$

Les indices i indiquent qu'il faut prendre la masse effective du levier de l'oscillateur égale à $m/4$.

IV.1.3. Hydrodynamique proche d'une surface.

Dans la section précédente, nous avons considéré la vibration d'un levier dans un milieu infini, ce qui constituait un cas idéal pour commencer cette étude, cependant, lors de l'utilisation d'un microscope à force atomique, le levier oscille au voisinage d'une surface où se trouve l'échantillon. Ainsi, il nous faut calculer la force hydrodynamique s'exerçant sur le levier proche d'une surface.

Comme précédemment, l'enregistrement des spectres de bruit thermique d'un levier dont la distance avec la surface d varie, dans l'air et dans l'eau, ont été faites. Les expériences ont été effectuées avec un AFM commercial (Nanoscope III - Multimode, Veeco instruments) sans excitation appliquée à la cellule liquide (figure 3.1). Les différents leviers utilisés sont approchés de la surface en utilisant le mode contact permettant au mieux de s'approcher de la surface. Le signal des photodiodes est enregistré par une détection synchrone (Signal Recovery Modèle 7280) en mode bruit pour les expériences à l'air ou par un analyseur de spectre, qui permet un enregistrement plus rapide des spectres, pour les expériences dans l'eau.

Pour enregistrer les spectres, les expériences se déroulent de la façon suivante : Une surface de mica fraîchement clivée est collée sur une pastille en acier est placée dans la tête AFM. Le levier est placé, quel que soit le milieu dans lequel l'expérience est effectuée, dans une cellule liquide dont les contacts de l'actionneur ont été isolés. En second lieu, la position de la surface est trouvée en mode contact puis, pour des raisons instrumentales, l'échantillon est retiré de 5,2 μm avec une résolution de 100 nm; ensuite, suivant la distance à laquelle on

veut enregistrer le spectre de résonance, on utilise un moteur pas à pas pour des distances de plusieurs microns ou une céramique piézoélectrique dans la direction verticale pour des distances de quelques nanomètres.

La distance entre le levier et la surface est enfin corrigée en post traitement pour tenir compte d'une part de la hauteur de la pointe ($\approx 3 \mu\text{m}$ pour les leviers choisis) mais aussi de l'inclinaison du levier ($\approx 12^\circ$ dans le dispositif expérimental). Les spectres obtenus sont alors approchés par des fonctions lorentziennes correspondantes aux oscillateurs harmoniques équivalents. Cette méthode, identique à celle du paragraphe précédent, nous permet de mesurer la masse ajoutée et le coefficient de friction équivalent en fonction de la distance d .

La figure 4.4 [5] montre, en se focalisant uniquement sur le déplacement de fréquence à l'approche de la surface, que la masse ajoutée dans l'air dépend peu de la distance de travail contrairement à celle dans l'eau. En revanche, on observe une nette dégradation du facteur de qualité avec l'approche d'une surface, dans l'air comme dans l'eau, qui est due à une force hydrodynamique supplémentaire dite de pincement.

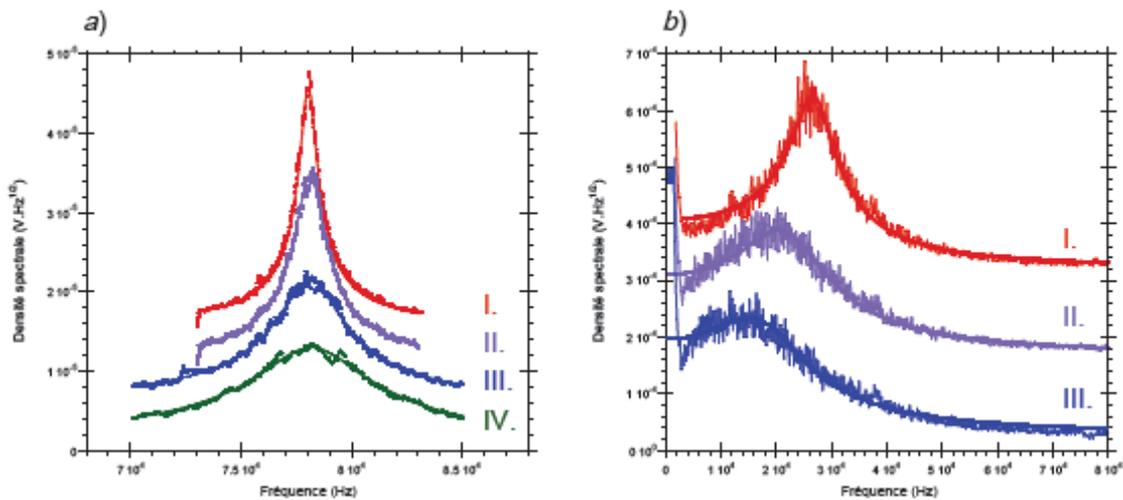


Figure 4.4 : Courbes de résonance à l'air (gauche) et dans l'eau (droite) obtenue par enregistrement du bruit thermique à différentes distances de la surface et les ajustements lorentziennes correspondants. Les fréquences de résonance, les facteurs de qualité et les distances sont respectivement à l'air : $f_0=78,04$ kHz, $Q=93,9$ pour $d=5,2 \cdot 10^{-6}$ m (I), $f_0=78,131$ kHz, $Q=58,9$ pour $d=3,8 \cdot 10^{-6}$ m (II), $f_0=78,154$ kHz, $Q=15,4$ pour $d=2,5 \cdot 10^{-6}$ m (III), $f_0=78,257$ kHz, $Q=15,4$ pour $d=2,1 \cdot 10^{-6}$ m (IV) et dans l'eau $f_0=27,134$ kHz, $Q=3,45$ pour $d=43,6 \cdot 10^{-6}$ m (I), $f_0=23,506$ kHz, $Q=1,4$ pour $d=3,2 \cdot 10^{-6}$ m (II), $f_0=19,967$ kHz, $Q=1,09$ pour $d=2,025 \cdot 10^{-6}$ m (III). Les spectres ont été décalés pour une meilleure lisibilité [5].

IV.1.4. Réduction des forces hydrodynamiques.

Afin de réduire les forces hydrodynamiques calculées précédemment s'exerçant sur le levier, une stratégie consiste à miniaturiser le résonateur [6,7] dont le mouvement doit être détecté avec un dispositif optique adéquat [8,9]. Une autre est de conserver le dispositif commercial en réduisant la largeur des leviers, seule dimension facilement usinable [10].

Une série de leviers commerciaux en Nitrure de Silicium recouvert d'or (Olympus OMCL RC800PSA) de dimensions $l = 100 \mu\text{m}$, $w = 20 \mu\text{m}$, $t = 0,8 \mu\text{m}$, ont été usinés par un faisceau d'ions focalisés (Ga^+ à 30 keV). Plusieurs géométries ont été retenues pour obtenir une réflexion optique suffisante nécessaire pour une bonne détection [11] : La première est une simple réduction de la largeur de façon uniforme ($w = 4 \mu\text{m}$), la seconde est une réduction plus prononcée de la largeur ($w = 2 \mu\text{m}$) en laissant une palette pour la réflexion optique, figure (4.5) [5].

Les caractéristiques de ces leviers sont résumées dans le Tableau 4.1 [5].

Levier	Forme	Largeur	$f_{0,\infty}^{\text{air}}$	Q_{∞}^{air}	$f_{0,\infty}^{\text{eau}}$	Q_{∞}^{eau}
1	rectangulaire	$20 \mu\text{m}$	78 kHz	96	27.3 kHz	3.4
2	rectangulaire	$4 \mu\text{m}$	78 kHz	58	37.3 kHz	2
3	palette	$2 \mu\text{m}$	60.5 kHz	40	26 kHz	1.6

Tableau 4.1 : Caractéristiques expérimentales des leviers utilisés pour la réduction des forces hydrodynamiques. Les indices indiquent les fréquences de résonance et les facteurs de qualité loin de la surface

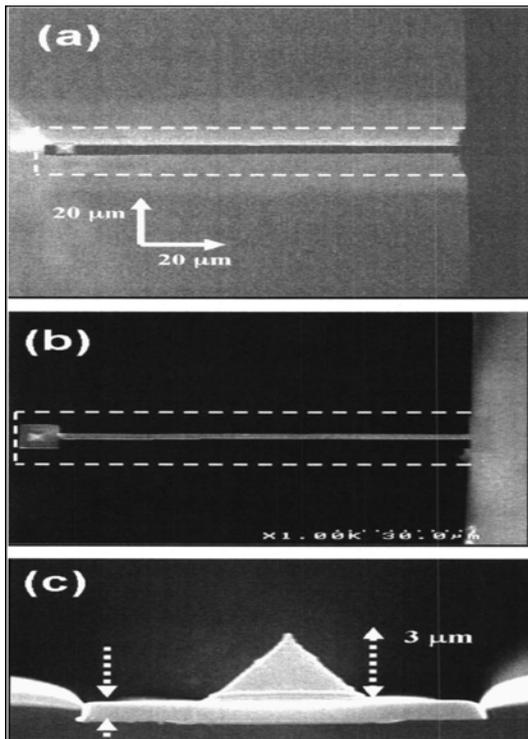


Figure 4.5 : Images obtenues en MEB de leviers modifiés par FIB milling. (a) levier 2, (b) levier 3, (c) épaisseur et hauteur de la pointe du levier [5].

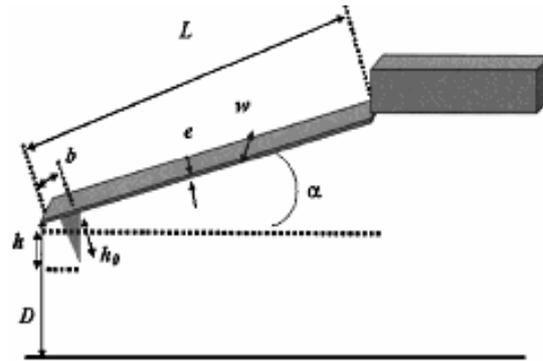


Figure 4.6 : Représentation schématique des dimensions et la position spatiale du levier [5]

La figure 4.7 montre que les forces hydrodynamiques dissipatives sont bien réduites par usinage d'un facteur 3 dans l'air et 4 dans l'eau pour le levier $n^{\circ}2$ loin de la surface, et d'un facteur 4,5 dans l'air et 5,5 dans l'eau pour le levier $n^{\circ}3$ loin de la surface. En revanche, proche de la surface, les leviers 2 et 3 obtiennent le même gain sur les forces d'un facteur 10

dans l'air et l'eau. Or pour une réduction de la largeur du levier, on s'attend à une diminution notable de celle-ci : cette force hydrodynamique résiduelle est en fait due, pour le levier de 2 μm , à la force hydrodynamique de pincement de la palette.

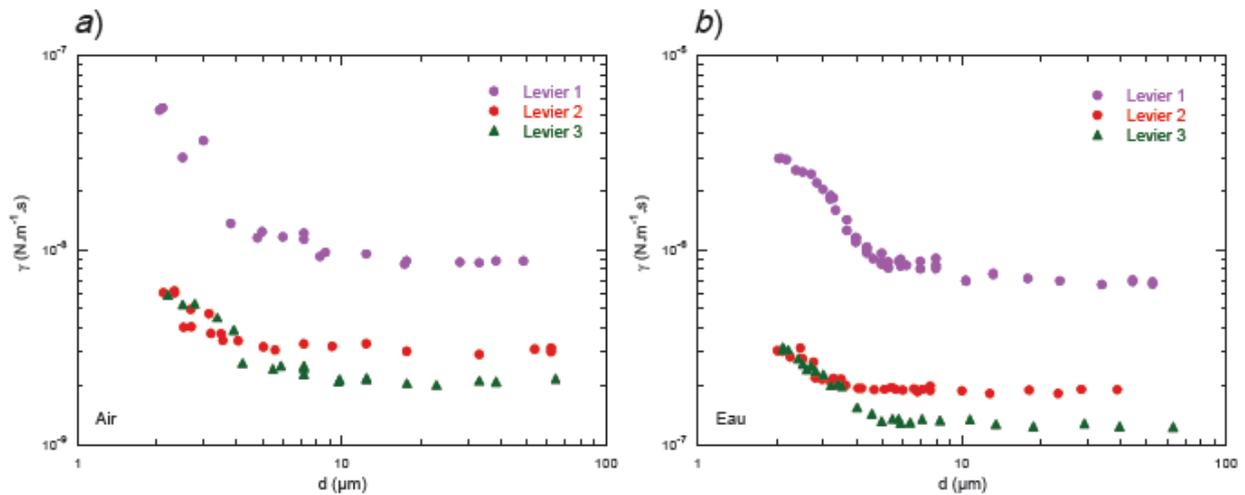


Figure 4.7: Coefficient de friction des leviers en fonction de la distance à la surface (corrégée de l'angle d'inclinaison) dans l'air a) et dans l'eau b) [5].

IV.2. Liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM modifié.

L'étude de la structure et des propriétés mécaniques des fluides sur des surfaces solides est important dans plusieurs domaines tel que la lubrification, l'adhésion, le mouillage, l'hydrodynamique des colloïdes et la microfluidique. Dans la mécanique des fluides, quand un liquide coule sur une surface solide, les molécules adjacentes au solide sont relativement stationnaires au solide (pas de conditions aux limites de glissement) et que la viscosité est égale à la viscosité du volume. Cela peut être une bonne approximation pour les systèmes macroscopiques. Mais la question que l'on peut se poser est : qu'en est-il à l'échelle microscopique (moléculaire). Donc, on commence par décrire les propriétés physiques d'un liquide confiné par AFM. Ensuite, on étudie le glissement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide (surface du verre et du verre silanisé) par AFM dynamique modifié en milieu liquide.

IV.2.1. Propriétés physiques d'un liquide confiné par AFM à des échelles nanométriques.

Les propriétés physiques des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent être complètement différentes de celles du volume. Un bon exemple de cela est fourni par un liquide à l'interface d'un solide dans lequel le liquide subit une certaine structuration due à la présence des interactions avec le solide. La structuration des liquides aux interfaces est un phénomène d'importance fondamentale qui a intéressé plusieurs domaines de recherche tels que la tribologie [12], la nanofluidique [13] et la biologie [14]. Elle a été intensivement

étudiée en utilisant l'appareillage de force de surface (SFA) [13] et la microscopie à force atomique (AFM) [15].

La figure 4.8 présente le schéma de l'expérience (a), l'Amplitude (b) et la phase (c) enregistrées quand la pointe d'un levier AFM approche la surface [16]. On voit clairement plusieurs oscillations dans les deux courbes. La période d'oscillation est presque indépendante de l'amplitude de vibration du système pointe-levier. La période d'oscillation mesurée sur environ 20 cycles d'approche-retrait est de 7.8 \AA [figure. 4.8 (d)], qui correspond à la valeur retrouvée en utilisant la technique SFA pour le OMCTS sur la surface du mica [17] et l'AFM pour le OMCTS sur la surface du graphite [18].

Le mouvement d'un levier AFM confinant un fluide entre la pointe d'un levier AFM et la surface est décrite par l'équation suivante (Equation 4.5) :

$$m^* \ddot{z} + (\gamma_0 + \gamma_{\text{int}}) \dot{z} + (k_l + k_{\text{int}})z = F_0 \exp(j\omega t). \quad (4.5)$$

La solution stationnaire $z = A \exp(j(\omega t + \Phi))$ de l'équation (3.5) donne la raideur effective d'interaction (effective interaction stiffness) et le coefficient d'amortissement (damping coefficient) :

$$k_{\text{int}} = k_l \left(\frac{A_0 \cos(\Phi)}{AQ} - 1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \quad (4.6)$$

$$1 + \gamma_{\text{int}}/\gamma_0 = -\frac{\omega_0 A_0}{\omega A} \sin(\Phi). \quad (4.7)$$

où A et Φ sont respectivement l'amplitude et la phase d'oscillations mesurées, ω_0 la fréquence de résonance, γ_0 la dissipation hydrodynamique loin de la surface, Q le facteur de qualité définie par $Q = m^* \omega_0 / \gamma_0$, m^* la masse effective du levier, ω la fréquence de driving, A_0 l'amplitude d'oscillation du levier loin de la surface (loin de la région d'interaction), k_{int} et γ_{int} sont respectivement la raideur effective d'interaction et le coefficient d'amortissement.

Les expériences ont été réalisées en mode Tapping et proche de la fréquence de résonance afin d'augmenter la sensibilité. Les données ont été obtenues en utilisant un levier MikroMasch avec une fréquence de résonance dans le liquide de 32.3 kHz et un facteur de qualité Q de 3.7. Le rayon de la pointe est de 10 nm et la raideur du levier est $k_l = 0.95 \text{ N/m}$. l'amplitude de vibration (driving) est dans l'intervalle $0.8\text{-}3.2 \text{ angströms}$.

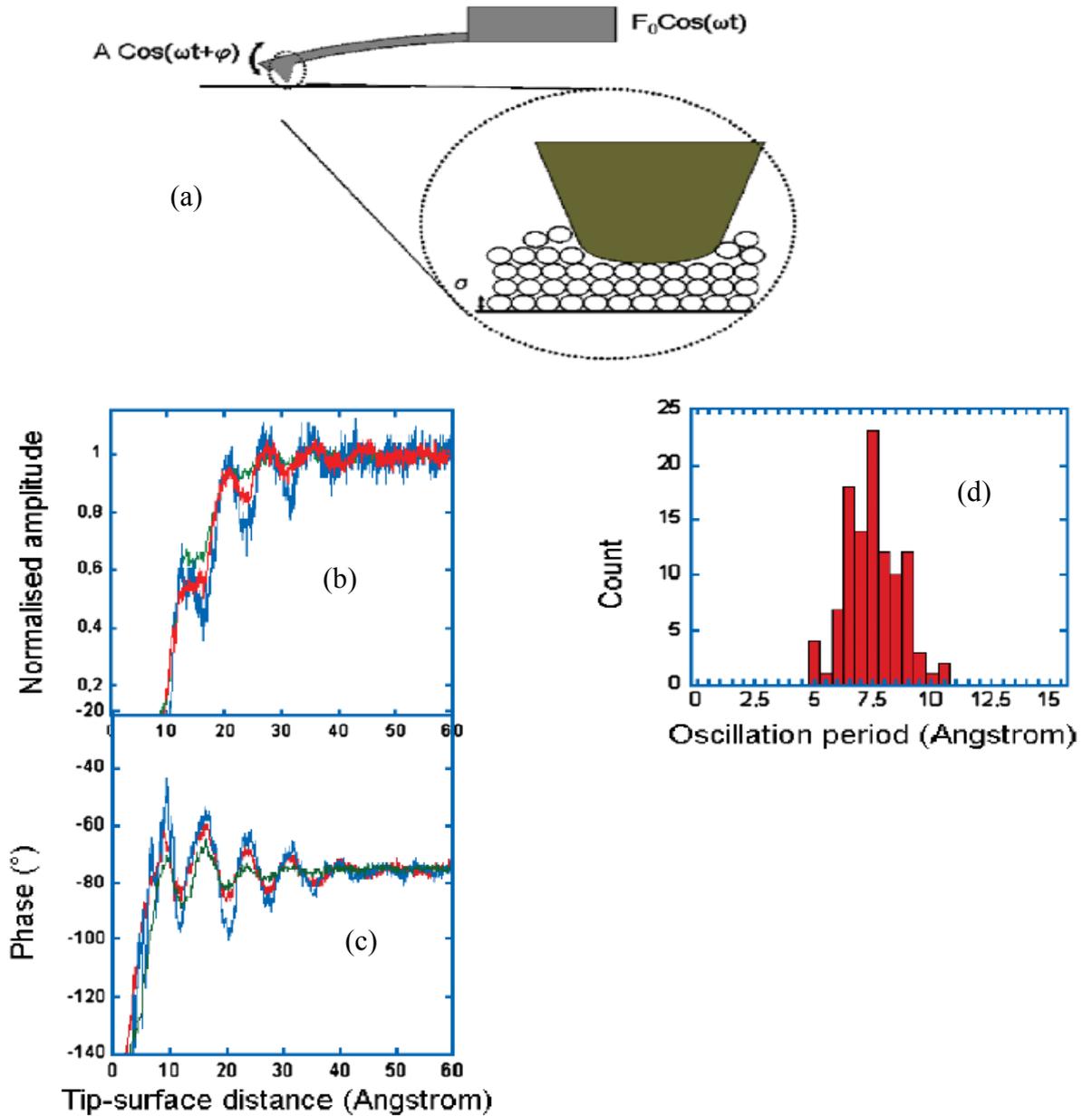


Figure 4.8 : (a) représentation schématique de l'expérience : le levier est excité par une force F_0 constante. L'amplitude et la phase du levier sont mesurées simultanément quand le levier approche la surface.

(b) Amplitude, (c) Phase d'un levier confinant un liquide de OMCTS (octaméthylcyclotétrasiloxane) entre la pointe d'un levier AFM et une surface de HOPG (*freshly cleaved surface of highly oriented pyrolytic graphite*) est l'octaméthylcyclotétrasiloxane) pour différentes amplitudes : bleu ($A_0=0.8 \text{ \AA}$), rouge ($A_0=1.6 \text{ \AA}$) et verre ($A_0=3.2 \text{ \AA}$).

(d) Histogramme des périodes d'oscillations mesurées dans le signal d'amplitude [16].

Les équations (4.6) et (4.7) permettent de convertir les données de l'amplitude et de la phase pour obtenir la raideur effective d'interaction et le coefficient d'amortissement pour une amplitude du levier de $0,8 \text{ \AA}$. La figure 4.9 présente la raideur effective du levier (a) et l'amortissement (b) en fonction de la distance entre la pointe du levier et la surface [16].

Concernant la raideur effective d'interaction (figure 4.9 (a)), de même pour les courbes de phase et d'amplitude (figure 4.8 (c) et (b)), on peut clairement voir la modulation de la raideur effective avec une périodicité égale au diamètre moléculaire. Les maximums de

la raideur effective d'interaction correspondent aux situations dans lesquelles le liquide est plus dense (proche de la paroi) que dans le volume. Les valeurs nulles correspondent aux situations dans lesquelles la densité du liquide est semblable à celle du volume. Les minimums de la raideur effective correspondent aux situations dans lesquelles la densité du fluide au-dessous de la pointe est plus petite que la densité du volume. L'explication de la variation de la raideur effective par une variation de la densité est soutenue par des travaux récents [19], dans lesquels les fluctuations de la densité induite par le confinement ont été rapportées en utilisant la technique SFA.

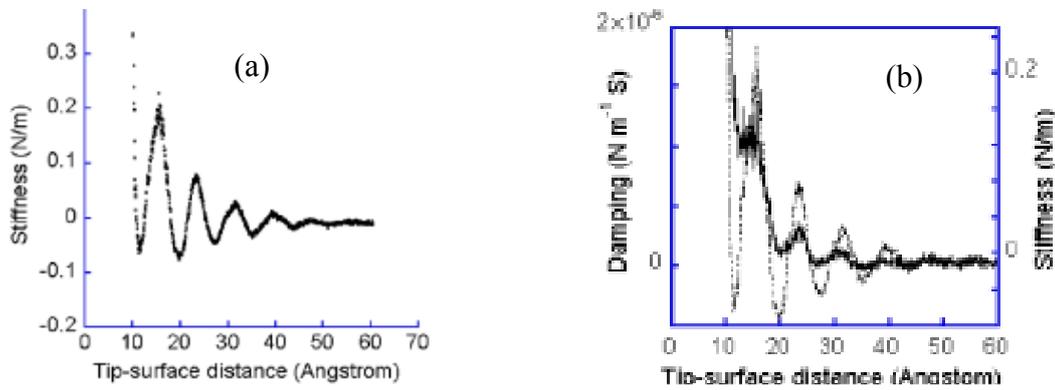


Figure 4.9 : (a) la rigidité d'interaction en fonction de la distance entre la pointe du levier et la surface. (b) l'amortissement mesuré (ligne continue) d'un liquide confiné en fonction de la distance pointe-surface [16].

Concernant l'amortissement (figure 4.9 (b)), pour des distances supérieures à 50 *angströms*, la dissipation d'interaction est nulle. Quand la pointe approche la surface, la dissipation met en évidence deux caractéristiques : une variation périodique et une augmentation. La modulation de la dissipation est égale au diamètre de la molécule. On note que la dissipation est en phase avec la courbe de raideur effective (ligne pointée). Quand la distance pointe-surface est égale à un multiple du diamètre moléculaire (distances correspondant aux maximums de la raideur effective), la dissipation est plus importante, et pour des distances correspondant à un multiple et demi du diamètre moléculaire, la dissipation est minimale [16].

Si on assume la constante de viscosité du liquide égale à la viscosité du volume, les conditions aux limites du non glissement [20] combinés avec l'équation de Navier-stocks donne la force de Reynolds agissant sur la pointe du levier, au premier ordre (équation 1.2).

Le coefficient de la dissipation hydrodynamique est donné par l'équation (1.4). On peut comparer cette dissipation hydrodynamique à celle mesurée. A 1 nm de la surface et avec un rayon de la pointe de $R=10$ nm, $\gamma_{hydro} = 4.2 \times 10^{-9} \text{ Nm}^{-1} \text{ s}$, $\gamma_{int} = 2 \times 10^{-6} \text{ Nm}^{-1} \text{ s}$. Si on

considère une valeur constante de la viscosité ($\eta = 0.022Ps$) on trouve une valeur petite de la dissipation ($\gamma_{Hydro}/\gamma_{int} = 0.002$). Donc l'augmentation de la dissipation ne peut pas être décrite par une force hydrodynamique agissant sur le déplacement de la pointe du levier dans le fluide, c'est à dire se comportant comme dans le volume (loin de la surface) avec une viscosité constante. Klein, Granick, et d'autres ont rapporté une augmentation de la viscosité de l'OMCTS confiné en utilisant la technique SFA [21-22].

Pour chaque distance pointe-surface, le liquide confiné peut être décrit par un fluide ayant une viscosité efficace [16] :

$$\eta_{eff} = \frac{\gamma_{int} D}{6\pi R^2} \quad (4.8)$$

La viscosité effective extraite à partir des données de la dissipation est montrée dans la (figure. 4.10). La viscosité augmente non seulement comme rapporté précédemment dans des expériences de SFA mais également modulée. La longueur de modulation de la viscosité est égale au diamètre moléculaire [16].

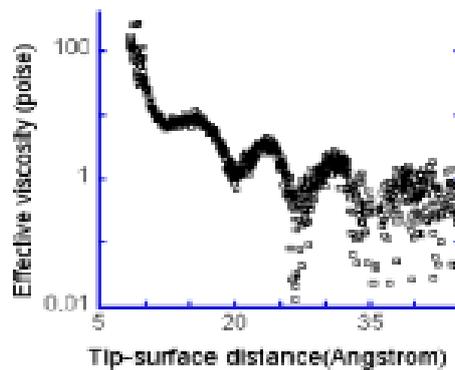


Figure 4.10 : la viscosité effective quand la pointe approche la surface extraite des données de la dissipation.

IV.2.2. Application : Etude du glissement d'un liquide confiné proche d'une paroi solide par AFM dynamique modifié en milieu liquide.

Les développements récents effectués en AFM dynamique en milieu liquide dans le groupe « nano-physique sur des matériaux mous » du CPMOH, (*Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne*) de l'université de Bordeaux1 en France, ont permis d'améliorer la sensibilité du microscope AFM et rendent possible la réalisation d'expériences d'écoulement telles que celles qui sont décrites dans le chapitre I.

IV.2.2.1. Surfaces étudiées.

Afin de mettre en évidence la longueur de glissement, les expériences d'écoulement ont été effectuées sur deux types de surfaces : hydrophobe et hydrophyle.

Les surfaces que nous avons étudié sont : le verre (figure 4.11) et le verre traité par silanisation (figure 4.12).

- **Surface du verre :** le système solide-liquide mouillant utilisé est : eau-verre. En effet, la surface du verre c'est une surface complètement mouillée par l'eau. La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 . Les atomes Si de surface conservent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène sous forme de groupes silanols -- Si-OH ou de ponts siloxanes -- Si - O - Si --. on a réalisé des images AFM de la surface du verre (figure 4.11). Pour vérifier l'état de surface du verre, on mesure l'angle de contact : une goutte d'eau est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface du verre, la valeur de l'angle de contact est de l'ordre de 5° ce qui signifie que la surface est hydrophyle qui ne favorise pas le glissement du liquide.

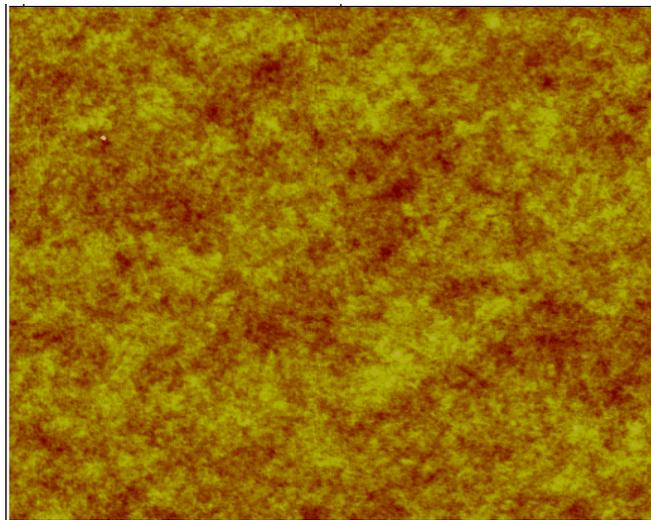


Figure 4.11 : Image de hauteur d'une surface de verre en mode AM-AFM

- **Surface du verre silanisée :** Afin de travailler avec un système solide-liquide non mouillant, on réalise des surfaces hydrophobes, obtenues par modification des surfaces de verre. La modification de surface se fait par silanisation. L'organosilane utilisé ici est l'octadecyltrichlorosilane (OTS) de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$. L'utilisation d'un silane trifonctionnel permet non seulement un greffage des molécules en surface mais également une polymérisation verticale par substitution de Cl, ce qui a pour effet d'augmenter la densité du greffage et de ce fait le caractère hydrophobe de la surface. Une chaîne de dix huit carbones (cas de l'OTS) correspond à une longueur de chaîne optimale pour obtenir un fort caractère hydrophobe.

Nous avons réalisé des images de hauteur en mode AM-AFM de la surface ainsi silanisée (figure 4.12) et des profils suivant l'axe z perpendiculairement à la surface. L'échelle de la rugosité varie de 0 nm à 10 nm sur l'image AM-AFM de la figure 4.12.

On a des pics qui atteignent même 10 nm (couleur rose). La rugosité varie de 3 à 10 nm et la valeur moyenne est estimée à 5 nm. Les tailles moyennes des grains sont d'environ 39 nm. On vérifie l'efficacité de la silanisation par une technique de mesure d'angle de contact : une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface traitée par silanisation, la valeur de l'angle de contact est supérieure à 90° ce qui signifie que la surface est hydrophobe permettant un glissement du liquide plus important.

Une observation de l'image nous permet de déterminer que la densité superficielle des grains est de l'ordre de $444/\mu\text{m}^2$ dont 104 de rugosité maximale (10 nm) par μm^2 .

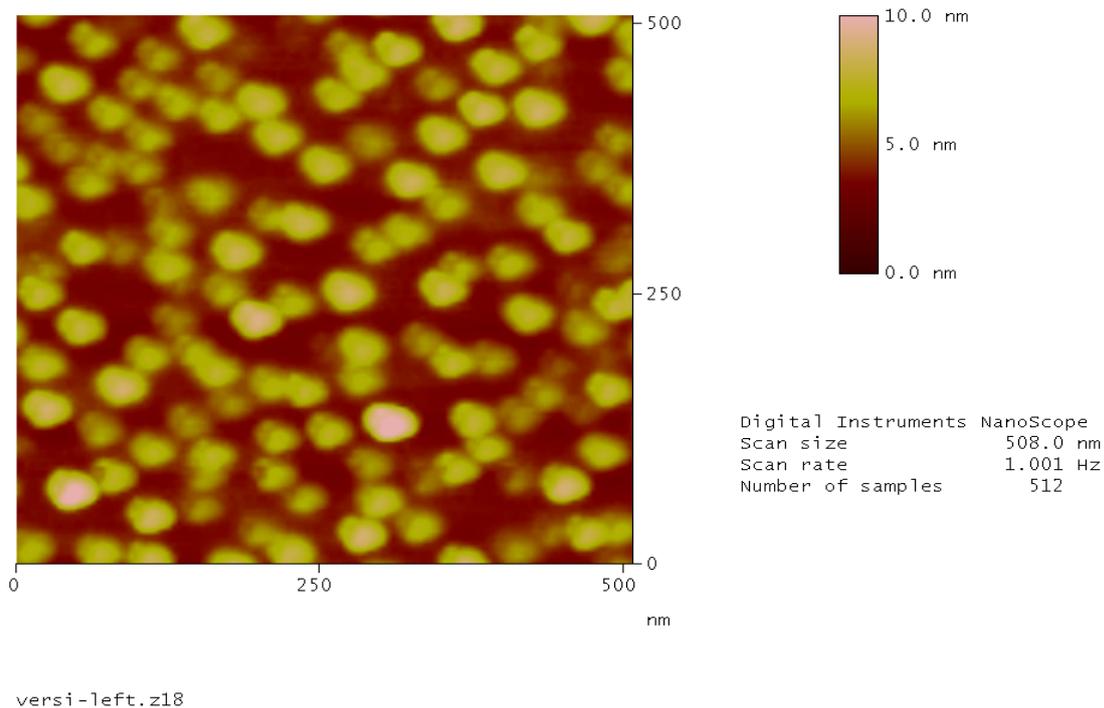


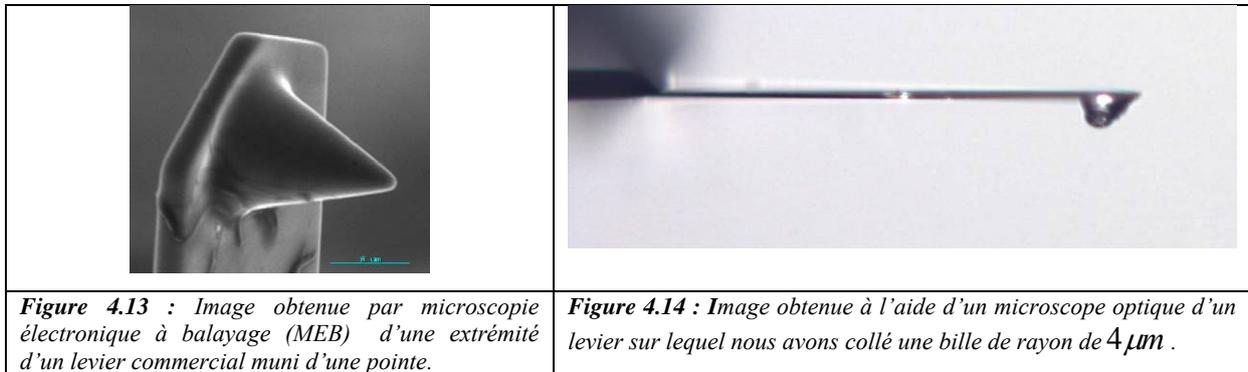
Figure 4.12 : Image de hauteur d'une surface de verre silanisé par à l'OTS en mode AM-AFM.

IV.2.2.2. Levier/Pointe utilisé.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un levier commercial de type (Olympus de nitrure de silicium Si_3N_4 , OMCL-RC800PSA) qui a les caractéristiques suivantes : longueur $l = 100 \mu\text{m}$, largeur $w = 20 \mu\text{m}$, épaisseur $t = 0.8 \mu\text{m}$, hauteur de la pointe $h = 3 \mu\text{m}$, raideur $k_l = 0.55 \text{ N/m}$, fréquence de résonance dans l'eau $f_0 = 22.8 \text{ KHz}$, un facteur de qualité $Q = 3.4$, et un amortissement visqueux du volume $\gamma_0 = (k_l/Q\omega_0) = 1.1 \times 10^{-6} \text{ Nm}^{-1}\text{s}$.

Sur ce levier nous avons collé une bille « sphérique » de $8 \mu\text{m}$ de diamètre. Pour déterminer la façon dont la bille est collée sur le levier ainsi que sa taille, nous avons effectué des mesures par MEB et par microscopie optique (figure 4.13 et figure 4.14).

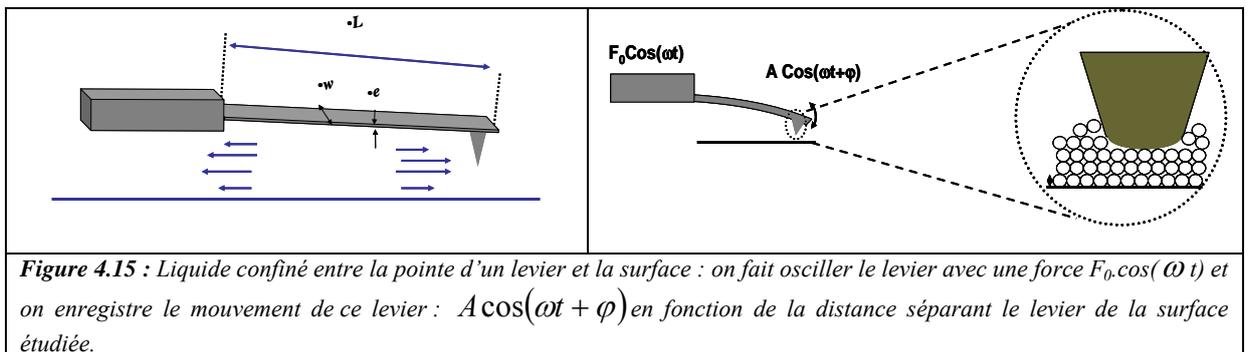
Augmenter la taille de la pointe en collant des billes micrométriques revient à accroître les forces visqueuses mesurées augmentant ainsi la sensibilité dans le cadre de ces expériences d'écoulement.



IV.2.2.3. Protocole expérimental.

Les expériences ont été réalisées avec un AFM commercial (NanoScope III-extended Multimode, Veeco Instruments).

La figure 4.15 montre le schéma d'une sonde AFM au voisinage d'une surface confinant un liquide.



A l'aide d'un piézo-excitateur, on fait osciller le levier avec une force $F_0 \cos(\omega t)$ et on enregistre le mouvement du levier $A \cos(\omega t + \Phi)$ en fonction de la distance séparant le levier de la surface étudiée. L'amplitude d'oscillation et la phase sont mesurées à l'aide d'un look-in amplifieur (Stanford RS830) et les données de sorties sont enregistrées à l'aide d'un oscilloscope digital TDS 3032 (10000 points/channel memory). La détection synchrone nous permet de récupérer les trois paramètres caractérisant le mouvement du levier de façon indépendante: son amplitude A , son déphasage φ ainsi que la déflexion correspondante du levier $déf$ (figure 4.16).

La figure 4.16 montre les courbes obtenues pour une amplitude et une fréquence d'excitation données : $A_{exc} = 200mV$ et $f_{exc} = 22.8kHz$.

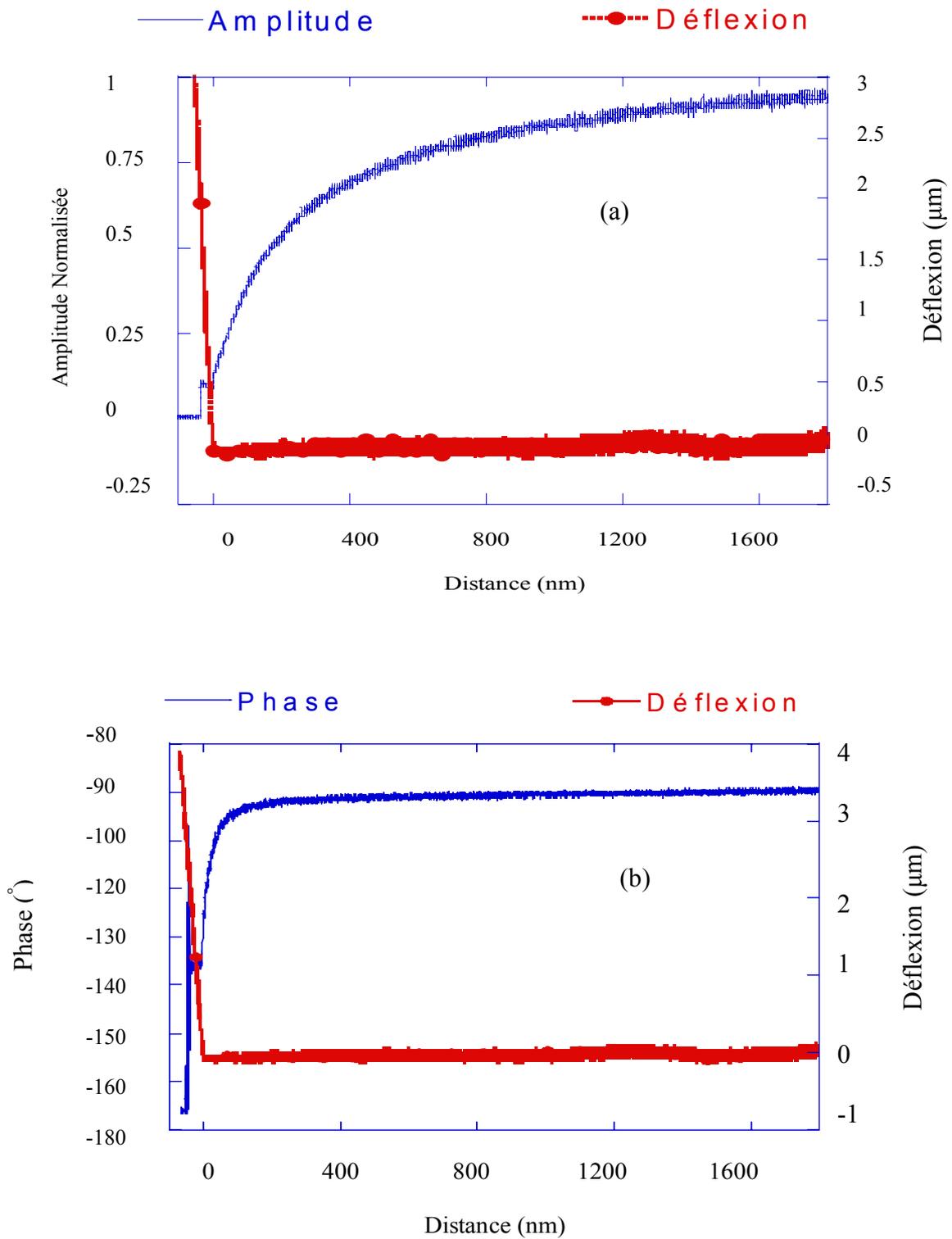


Figure 4.16 : (a) Amplitude (line bleu) et déflexion (ligne rouge) pour une amplitude d'excitation de $A_{exc} = 200mV$ et une fréquence d'excitation de $f_{exc} = 22.8kHz$.

(b) Phase (line bleu) et déflexion (ligne rouge) pour une amplitude d'excitation de $A_{exc} = 200mV$ et une fréquence d'excitation de $f_{exc} = 22.8kHz$.

IV.2.2.4. Amplitude en fonction de la distance bille-surface.

La figure 4.17 montre l'amplitude du verre (en rouge) et du verre silanisé (en bleu) du système pointe-levier quand il s'approche de la surface du verre et du verre silanisé.

L'amortissement hydrodynamique réduit l'amplitude d'oscillation quand la pointe se dirige vers la surface. Notons, cependant, que cette réduction est beaucoup plus importante pour le verre que pour le verre silanisé indiquant un coefficient d'amortissement hydrodynamique plus petit pour le verre silanisé que pour le verre pour la même distance pointe-surface.

La distance entre la bille et la surface du verre et du verre silanisé est de $2 \mu\text{m}$ (2000 nm) avant l'excitation du levier. La figure montre bien que l'amplitude normalisée après excitation reste presque constante loin des deux surfaces jusqu'à une distance de $1 \mu\text{m}$ (1000 nm) car la force hydrodynamique qui s'oppose au mouvement du levier n'a pas été influencée par le milieu liquide (eau) c'est à dire que la dissipation hydrodynamique γ_{Hydro} est négligeable devant la dissipation du volume γ_0 . Quand le levier approche la surface, l'amplitude diminue plus vite pour les deux surfaces mais elle est plus rapide pour le verre que pour le verre silanisé, car l'énergie de surface du verre est beaucoup plus grande que celle du verre silanisé. Ceci s'explique via le mouillage (angle de contact) : l'eau mouille complètement la surface du verre, donc le contact eau-verre augmente ce qui implique une grande énergie pour déplacer les molécules d'eau adjacentes de la surface du verre. Ces molécules d'après le paragraphe IV.2.1 sont rangées en chaînes moléculaires comme dans un solide à des échelles nanométriques : structuration en monocouche de l'eau entre la bille et les deux surfaces. En revanche, l'eau ne mouille pas la surface du verre silanisé, donc le contact eau-verre silanisé est minimal ce qui implique une faible énergie pour déplacer les molécules adjacentes de la surface du verre silanisé.

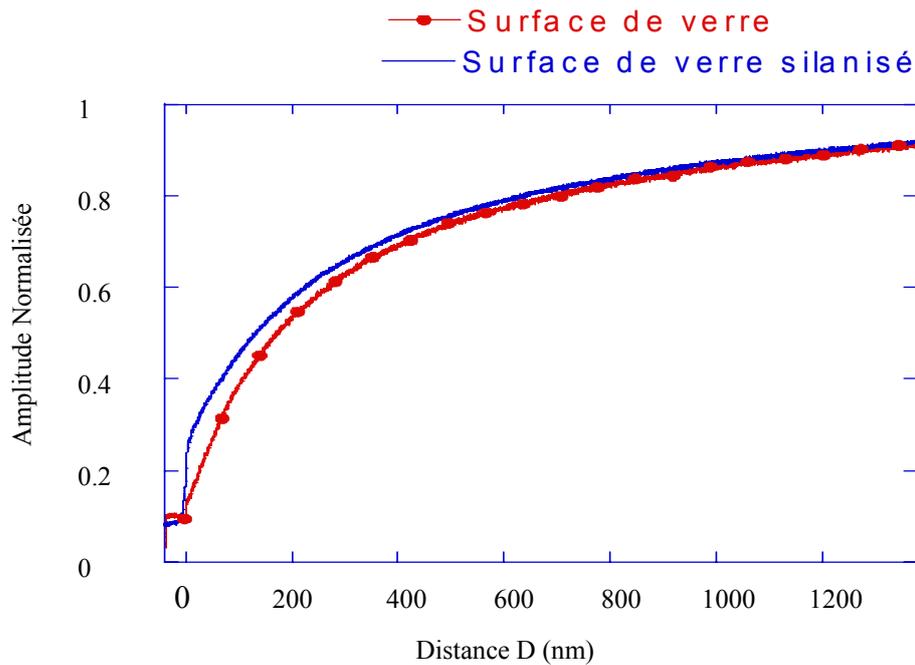


Figure 4.17 : courbes d'amplitudes pour les surface du verre (rouge) et du verre silanisé (bleue).

IV.2.2.5. Dissipation en fonction de la distance bille-surface.

La figure 4.18 montre la dissipation en fonction de la distance entre une pointe modifiée par collage d'une bille de $8\ \mu\text{m}$ de diamètre sur la pointe du levier AFM et les surfaces du verre (en bleu) et du verre silanisé (en rouge).

On constate que la dissipation hydrodynamique est presque nulle quand la bille est loin de la surface c'est-à-dire la distance bille-surface D est comprise entre 2000 et 1000 nm, car la force hydrodynamique qui s'oppose au mouvement du levier est négligeable. La dissipation hydrodynamique commence à augmenter quand le levier approche la surface (D comprise 1000 et 600 nm), mais cette augmentation est la même pour les deux surfaces car la force qui s'oppose au mouvement du levier augmente ce qui s'explique par une diminution de l'amplitude. A partir de 600 nm, on peut distinguer les deux courbes et on voit que la dissipation est plus importante pour le verre (grande énergie de surface, petit angle de contact) que pour le verre silanisé (faible énergie de surface, grand angle de contact) impliquant une force hydrodynamique qui s'oppose au mouvement du levier beaucoup plus importante pour le verre que pour le verre silanisé.

D'après le paragraphe IV.2.1, l'eau se structure en monocouches moléculaires à des distances nanométriques de la surface qu'on peut assimiler à un solide présentant des chaînes moléculaires se traduisant par une augmentation de la viscosité qui s'accompagne par une augmentation de la force hydrodynamique et donc de la dissipation hydrodynamique.

Ces courbes ont été obtenues de la façon suivante :

Quand le levier est émergé dans un milieu liquide, la dissipation totale du levier excité acoustiquement à la fréquence de résonance est donnée par l'expression suivante [23] :

$$\frac{\gamma_{tot}}{\gamma_0} = 1 + \frac{\gamma_{Hydro}}{\gamma_0} = -\frac{A_0}{A} \times \sin(\varphi) \times \left(\frac{Q_0}{\sqrt{1+Q_0^2} + 2\frac{A_0}{A} \cos(\varphi) + \frac{A_0^2}{A^2 \sqrt{1+Q_0^2}}} \right) \quad (4.9)$$

où $\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{Hydro}$

et A l'amplitude mesurée, A_0 l'amplitude d'oscillation loin de la région d'interaction, φ la phase, Q_0 le facteur de qualité, γ_0 la dissipation visqueuse du volume et γ_{Hydro} la dissipation hydrodynamique.

En utilisant l'équation 4.9, nous convertissons les données de l'amplitude et de la phase mesurée pour obtenir le coefficient d'amortissement en fonction de la distance pointe-surface.

Les données correspondantes à l'écoulement de l'eau sur la surface du verre ont été fitées en utilisant l'équation de Reynolds donnée dans le paragraphe I.2 avec les conditions aux limites du non glissement qui sont valides pour les surfaces hydrophyles (cas du verre) .

A partir du fit on trouve le coefficient $6\pi\eta R^2/\gamma_0 = 293$ qui est proche de la valeur calculée 274. On a utilisé cette valeur pour fiter la dissipation sur la surface du verre silanisé mais cette fois-ci avec le glissement du liquide en multipliant la formule de Reynolds sans glissement (équation 1.4) par la fonction de correction de glissement f^* (équation 1.3).

On trouve une valeur de glissement $b = 40\text{nm}$.

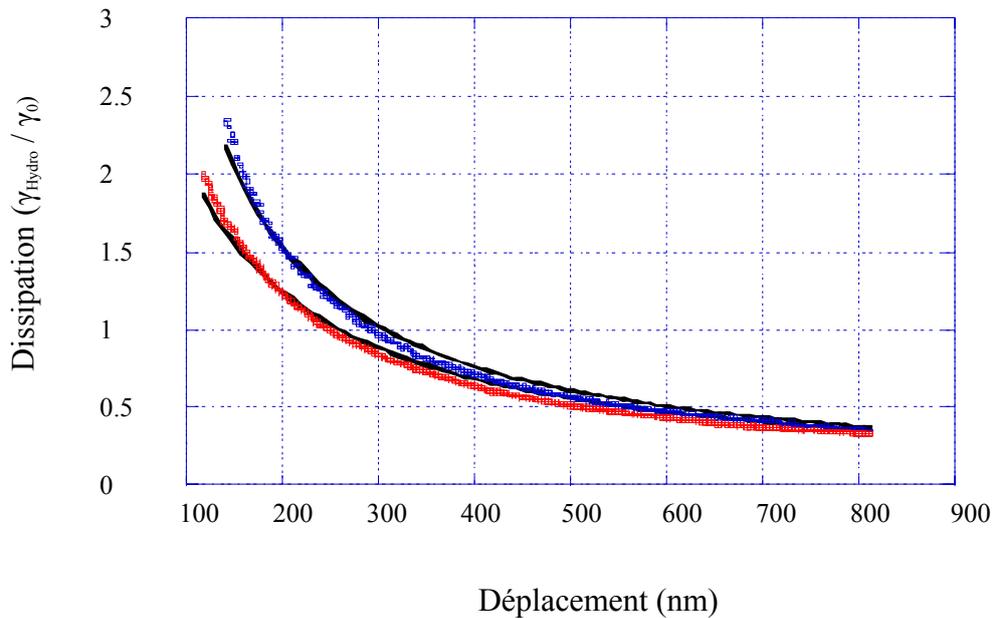


Figure 4.18 : courbe de dissipation en fonction de la distance pointe-surface pour les surfaces du verre (en bleu) et du verre silanisé (en rouge), les courbes en noir représentent le fit.

La valeur de b retrouvée pour l'écoulement de l'eau sur la surface du verre silanisé est en accord avec la théorie et les simulations de dynamique moléculaire (MD) qui donnent plusieurs prédictions :

- La longueur de glissement est beaucoup plus grande dans le cas hydrophobe qu'hydrophile
- Elle dépend essentiellement de l'angle de contact statique
- Elle dépend beaucoup de la couche de déplétion (de quelques angströms) à l'interface eau-surface.
- Du point de vue quantitatif elle reste dans la gamme de dizaines de nanomètres.

Cela permet donc de justifier la valeur de la longueur de glissement que nous obtenons de l'ordre de quelques dizaines de nm sur des surfaces silanisées.

Mais les méthodes MD et la théorie ne donnent pas une valeur plus précise, c'est à dire elles ne permettent pas de retrouver des valeurs de l'ordre de 20,30 ou 40nm.

IV.3. Références

- [1] Maali A, Hurth C, Cohen-Bouhacina T, Couturier G et Aimé J.P, Appl.Phys.Lett 88, 163504 (2006).
- [2] Guyon E. et al. Hydrodynamique physique, CNRS Éditions, Paris, 2001.
- [3] Landau L. D. et al. Mécanique des fluides, physique théorique vol.6, MIR, Moscou, 1971.
- [4] Maali A, Hurth C, Boisgard R, Jai C, Cohen-Bouhacina T, Aimé J.P. J. Appl. Phys. 97, 074907 (2005).
- [5] Maali A, Cohen-Bouhacina T, Jai C, Hurth C, Boisgard R, Aimé J.P, Mariolle D, Bertin F J. Appl. Phys. 99, 024908 (2006) .
- [6] Viani M. B. et al. J. Appl. Phys. (1999) 86 4, p.2258-2262.
- [7] Kawakatsu K. et al. Rev. Sci. Instrum. (2002) 73 3, p.1188-1192.
- [8] Viani M. B. et al. Rev. Sci. Instrum. (1999) 70 11, p.4300-4303.
- [9] Kawai S. et al. Rev. Sci. Instrum. (2005) 76 8, 083703.
- [10] Hodges A. R. et al. Rev. Sci. Instrum. (2001) 72 10, p.3880-3883.
- [11] Sarid D. Scanning Force Microscopy, Oxford University Press, New York, 1991.
- [12] B. N. J. Persson, Sliding Friction: Physical Principles and Applications (Springer, Heidelberg, 2000), 2nd ed.
- [13] T. Becker and F. Mugele, Phys. Rev. Lett. 91, 166104 (2003).
- [14] J. Israelachvili and H. Wnnerström, Nature (London) 379, 219 (1996).
- [15] S. J. O'Shea, W. E. Welland, and J. B. Pethica, Chem. Phys. Lett. 223, 336 (1994).
- [16] A.Maali, T.Cohen-Bouhacina, G. Couturier, J.P.Aimé, Oscillatory Dissipation of a Simple Confined Liquid, Phys. Rev. Lett. 96, 086105(2006).
- [17] J. Israelachvili, Intermolecular and Surfaces Forces (Academic, London, 1992).
- [18] R. Lim, S. F.Y. Li, and S. J. O'Shea, Langmuir 18, 6116 (2002).
- [19] M. Heuberger, M. Zäch, and N. D. Spencer, Science 292, 905 (2001).
- [20] O. I. Vinogradova, Langmuir 11, 2213 (1995).
- [21] J. Klein, E. Kumacheva and J. Chem. Phys. 108, 6996 (1998).
- [22] A. L. Demirel and S. Granick, Phys. Rev. Lett. 77, 2261 (1996).
- [23] C. Jai, T. Cohen-Bouhacina, and A. Maali, Appl. Phys. Lett. 90, 113512 (2007).

CONCLUSION

Conclusion

Après plus d'un siècle d'accord expérimental avec le postulat de non-glissement de l'hydrodynamique, l'étude de la condition limite liquide-solide a connu ces dernières années un intérêt renouvelé. Si les nombreuses études théoriques, numériques et expérimentales ne sont pas encore arrivées à une description complète des phénomènes mis en jeu, il ressort néanmoins l'influence du mouillage: une faible interaction liquide solide est favorable à une forte longueur de glissement.

Dans le cas particulier de l'écoulement de l'eau sur un substrat lisse hydrophobe, les résultats des différentes équipes sont cependant difficilement compatibles. Les longueurs de glissement mesurées varient de plusieurs ordres de grandeur, de quelques nanomètres à plusieurs microns. La présence éventuelle de structures sub-micrométriques gazeuses à l'interface solide hydrophobe-eau pourrait être à l'origine d'un glissement géant; leur existence n'est cependant pas démontrée et constitue une problématique active parallèle à la seule détermination du glissement.

Les expériences réalisées au cours de ce mémoire portent sur l'étude du glissement d'un liquide simple sur une paroi solide, phénomène caractérisé par la longueur de glissement. Nous avons à cet effet utilisé la méthode AFM modifiée (colloïdal probe) qui est une méthode de mesure de la force hydrodynamique exercée par un fluide confiné entre deux parois courbées que l'on déplace (une sphère et un plan), en fonction de la distance entre les parois.

Nous avons dans ce cadre déterminé la longueur de glissement de l'eau sur la surface du verre (hydrophyle, angle de contact d'environ 5°) et la surface du verre silanisée (hydrophobe, angle de contact supérieur à 90°). Nos résultats montrent une valeur de quelques dizaines de nanomètres sur la surface du verre silanisé par rapport à celle du verre, ceci est compatible avec une partie des observations expérimentales, les simulations de dynamique moléculaire et les estimations théoriques, sans qu'il soit nécessaire de supposer la présence de nanobulles.

Les simulations et la théorie donnent plusieurs prédictions:

- la longueur de glissement est beaucoup plus grande dans le cas hydrophobe que hydrophyle
- elle dépend essentiellement de l'angle de contact statique
- elle dépend beaucoup de la couche de déplétion (de qq's angstroms) à l'interface eau-surface
- du point de vue quantitatif elle reste dans la gamme de dizaines de nanomètres.

Conclusion

Mais les méthodes MD ou la théorie ne donnent pas une valeur plus précise, c'est-à-dire, elles ne permettent pas de retrouver exactement 20, 30 ou 40nm.

Perspectives

Hors l'intérêt fondamental du problème, un glissement substantiel, c'est-à-dire dont les effets en volume ne sont pas complètement négligeables, offrirait si on parvient à le maîtriser, voire l'amplifier, un paramètre de contrôle appréciable pour la réalisation de dispositifs microfluidiques,... Il ressort néanmoins des résultats que la longueur de glissement reste submicrométrique dans une très grande majorité de cas.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode AFM modifié où nous avons collé une bille de 8 micromètres de diamètre sur la pointe pour étudier le glissement sur une surface silanisée.

Afin de réduire le coût de fabrication de la pointe et de surmonter les difficultés de la construire, nous allons essayer de réaliser les mêmes expériences mais avec des pointes de taille beaucoup plus importantes et de mesurer la longueur de glissement et aussi de se placer dans l'approximation de lubrification qui suppose que l'épaisseur du film liquide confiné est très inférieur au rayon de la sphère collée sur la pointe AFM.

Aussi, il faut maîtriser les techniques de silanisation afin d'obtenir une surface super hydrophobe que possible pour minimiser l'énergie de surface et donc faciliter le déplacement des molécules adjacentes de la surface pour obtenir des longueur de glissement grandes.