



**HAL**  
open science

# Nanomécanique et dynamique des polymères par microscopie de force en contact intermittent

Fabien Dubourg

► **To cite this version:**

Fabien Dubourg. Nanomécanique et dynamique des polymères par microscopie de force en contact intermittent. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00007198

**HAL Id: tel-00007198**

**<https://theses.hal.science/tel-00007198>**

Submitted on 25 Oct 2004

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

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

N° d'ordre : 2630

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES  
ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Fabien DUBOURG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : LASERS ET MATIÈRE DENSE  
OPTION NANOPHYSIQUE

\*\*\*\*\*

**NANOMÉCANIQUE ET DYNAMIQUE DES POLYMÈRES PAR  
MICROSCOPIE DE FORCE  
EN CONTACT INTERMITTENT**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : **13 décembre 2002**

Après avis de :

**MM.      Élisabeth CHARLAIX  
            Günter REITER**

**Rapporteurs**

Devant la commission d'examen formée de :

**MM.      Yves LEROYER  
            Jean-Pierre AIMÉ  
            Élisabeth CHARLAIX  
            Philippe LECLÈRE  
            Gustavo LUENGO  
            Sophie MARSAUDON  
            Günter REITER**

Professeur, Université Bordeaux I  
Directeur de Recherche CNRS, CPMOH  
Professeur, Université Lyon I  
Docteur en Sciences Physiques  
Docteur en physico-chimie  
Maître de Conférences, Université Bordeaux I  
Directeur de Recherche CNRS, ICSI Mulhouse

**Président  
Examineurs**



À ma mère.



# AVANT-PROPOS

Ce mémoire ponctue un peu plus de trois ans de nano-investigations quasi- quotidiennes au sous-sol et au quatrième étage du CPMOH.

Je dois dire que ces trois années, et toutes les journées de travail qu'elles ont contenues, m'ont semblé très courtes (aussi surprenant que cela puisse paraître). Merci à toutes les personnes qui y ont contribué.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et en particulier Elisabeth Charlaix et Günter Reiter pour s'être chargés de rapporter cet assez long texte en respectant un délai raccourci par une rédaction élastique.

Je tiens à remercier toute l'équipe « Nanophysique des matériaux mous par sonde locale de force » pour son accueil et son « savoir-vivre ».

Je sais gré à Jean-Pierre d'avoir dirigé cette thèse avec un entrain certain et une grande disponibilité non seulement physique (digne du don d'ubiquité, mais d'aucuns ne seront peut-être pas de cet avis...) mais surtout d'esprit.

Je suis reconnaissant envers Sophie à bien des égards, notamment pour avoir « tout » noté lorsque parfois les expériences devenaient trop prenantes manuellement pour me le permettre (pardon pour cette excuse facile), mais surtout pour les effets maïeutiques de ses questions.

Je remercie Jean de m'avoir décrit de manière inspirée les origines physiques du comportement versatile des pompes ioniques.

Merci à Laurent pour les innombrables services rendus.

Merci à Gérard pour ses « rappels » d'électronique.

Merci à Touria pour avoir su remédier à certains oublis de dernière minute...

Merci à Rodolphe pour avoir rétabli les bonnes bornes et pour son sens critique.

Enfin, je remercie Anne et Sylvie pour avoir su, à tour de rôle, m'apercevoir au bord d'une route et me prendre spontanément en stop, ce qui n'est pas rien.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Microscopie à Force Atomique</b>	<b>7</b>
1.1	Principe . . . . .	7
1.2	Modes dynamiques Tapping et NCR . . . . .	9
1.2.1	Principe commun à ces deux modes . . . . .	9
1.2.2	Appareillages utilisés . . . . .	10
1.2.3	Le système pointe-levier sans interaction: un oscillateur harmonique	11
1.3	Description des modes dynamiques . . . . .	15
1.3.1	Mode Tapping ou Modulation d'Amplitude . . . . .	15
1.3.2	Le mode Non-Contact Résonant (NC AFM ou modulation de fréquence)	24
1.3.3	Contenu physique des signaux . . . . .	30
1.3.4	Relation entre dissipation et signal de Damping . . . . .	31
1.3.5	Effets du facteur de qualité $Q$ et du gain $K$ . . . . .	32
1.4	Synthèse . . . . .	33
<b>2</b>	<b>Modèles de polymères et polymères modèles</b>	<b>35</b>
2.1	Modèles <i>microscopiques</i> de la dynamique des polymères enchevêtrés . . . .	35
2.1.1	Description des mouvements moléculaires . . . . .	35
2.1.2	Lois d'échelles dynamiques . . . . .	40
2.1.3	Effets pseudo-plastiques . . . . .	43
2.2	Copolymères triséquencés . . . . .	47
2.2.1	Choix des copolymères comme objets modèles pour l'AFM . . . . .	47
2.2.2	Transition ordre-désordre . . . . .	48
2.2.3	Caractéristiques des copolymères étudiés . . . . .	50
2.2.4	Préparation des films de copolymères . . . . .	53
2.3	Polyisoprène . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Modélisation de l'oscillateur pointe-levier en interaction.</b>	<b>58</b>
3.1	Introduction . . . . .	58
3.2	Définition du temps de résidence . . . . .	61
3.3	Principe de moindre action . . . . .	61
3.3.1	Prérequis: hypothèse d'oscillation harmonique . . . . .	61
3.3.2	Définition du Lagrangien de l'oscillateur en interaction et calcul de l'action . . . . .	63



3.4	Contact intermittent entre une pointe AFM et un matériau mou: adhésion et élasticité . . . . .	65
3.4.1	Calcul du potentiel molécule-sphère . . . . .	66
3.4.2	Calcul de l'interaction entre une sphère et une surface présentant une concavité . . . . .	67
3.4.3	Interactions conservatives: équations du mouvement . . . . .	68
3.5	Interactions non conservatives . . . . .	72
3.5.1	Préalable . . . . .	73
3.5.2	Echantillon viscoélastique de temps de relaxation court . . . . .	74
3.5.3	Echantillon viscoélastique de temps de relaxation quelconque: équation de Maxwell . . . . .	87
3.6	Conclusion . . . . .	94
<b>4</b>	<b>Détermination quantitative des origines du contraste.</b>	<b>96</b>
4.1	Position du problème . . . . .	96
4.2	Origines possibles du contraste . . . . .	97
4.3	Autres études . . . . .	101
4.4	Résultats . . . . .	104
4.4.1	Obtention d'un contraste optimal . . . . .	104
4.4.2	Reconstruction d'une section d'image par les courbes d'approche-retrait	108
4.5	Etude en mode <b>NCR</b> . . . . .	114
4.5.1	Conditions expérimentales . . . . .	115
4.5.2	Contraste viscoélastique . . . . .	115
4.5.3	Sensibilité de l'oscillateur . . . . .	118
4.6	Conclusion . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Nanomécanique d'un copolymère triséquencé.</b>	<b>123</b>
5.1	Expérience . . . . .	124
5.2	Aspects techniques des ajustements . . . . .	124
5.3	Dissipation et ajustement de la phase: viscosité locale . . . . .	127
5.3.1	Courbes expérimentales . . . . .	127
5.3.2	Ajustement sans dissipation . . . . .	128
5.3.3	Ajustement avec une force dissipative indépendante de l'indentation	129
5.3.4	Ajustement avec une force dissipative proportionnelle au carré de l'indentation . . . . .	130
5.3.5	Ajustement avec une force dissipative proportionnelle à l'indentation	132
5.3.6	Comparaison entre le contraste de l'image de phase et les valeurs locales de viscosité déduites de l'ajustement des courbes . . . . .	135
5.4	Effet des forces conservatives sur l'oscillateur: module d'Young et constante de Hamaker . . . . .	136
5.4.1	Ajustement analytique de la phase . . . . .	137
5.4.2	Ajustement numérique de la phase et de l'amplitude . . . . .	139
5.4.3	Forces conservatives: autre expérience . . . . .	140
5.4.4	Expérience d'indentation maximale . . . . .	143
5.5	Conclusion . . . . .	146

<b>6 Lois d'échelles dynamiques.</b>	<b>149</b>
6.1 Raideur effective de l'échantillon et facteur de qualité . . . . .	149
6.2 Expérience en NCR . . . . .	152
6.2.1 Protocole expérimental et traitement des données . . . . .	152
6.2.2 Description des courbes . . . . .	155
6.3 Analyse des courbes de dissipation: relation temps-échelle spatiale . . . . .	159
6.4 Transitoires du réseau et rajeunissement de l'échantillon . . . . .	165
6.5 Sélection spatio-temporelle des modes de relaxation: tentative d'insertion d'une dépendance d'échelle de la réponse viscoélastique . . . . .	167
6.6 Discussion . . . . .	174
6.7 Conclusion . . . . .	177
<b>Bibliographie</b>	<b>182</b>
<b>A L'oscillateur en interaction conservative.</b>	<b>190</b>
A.1 Forces attractives: cas des forces de Van der Waals . . . . .	190
A.2 Elasticité de l'échantillon . . . . .	195
A.3 Equations du mouvement de l'oscillateur pour une interaction purement élas- tique . . . . .	198
<b>B Dissipation en non-contact.</b>	<b>202</b>
B.1 Temps de résidence en non-contact . . . . .	203
B.2 Calcul de l'énergie dissipée par période . . . . .	203
B.3 Calcul du coefficient d'amortissement . . . . .	204
<b>C Dissipation en non contact: application (cf chapitre 5) .</b>	<b>207</b>
<b>D Calcul de la force de traînée sur une portion d'ovoïde.</b>	<b>211</b>

# Introduction

Ce travail est dédié à l'étude des propriétés physiques de matériaux mous à l'échelle du nanomètre. La machine privilégiée pour cette étude est le microscope de force dynamique ou MFD, qui fait partie de la famille des microscopes à champ proche.

L'histoire des microscopies à champ proche commence en 1981 avec l'invention du microscope à effet tunnel ou STM par Binnig et Rohrer. Il permet alors d'accéder à la résolution atomique de surfaces conductrices et de déterminer leur structure à cette échelle. Suivent les microscopes à champ proche optique (D. Pohl [1] et D. Courjon [2] ) puis en 1986, après l'obtention avec Rohrer du prix Nobel pour la création du microscope à effet tunnel, Binnig met au point avec Quate et Gerber le microscope à force atomique (MFA), capable d'analyser des matériaux autres que les semi-conducteurs et les métaux. La variété des interactions détectables (répulsives stériques, de Van der Waals, magnétiques, électrostatiques...) rend cette microscopie applicable à toutes sortes de surfaces ou d'objets.

Les microscopes à champ proche ont d'abord été utilisés pour la détermination des structures dans l'espace direct (structure atomique ou moléculaire en surface, topographie) révélées par les images qu'ils produisent. L'accès aux propriétés physico-chimiques et la manipulation de la matière à l'échelle nano ou sub-nano sont des tâches plus complexes. La MFA en mode contact, par exemple, est d'abord exploitée comme un profilomètre permettant d'obtenir aisément des images avec des contrastes de quelques nanomètres.

Cependant, il apparaît rapidement que les difficultés rencontrées pour décrire le contact entre la pointe et la surface ainsi que les contraintes locales appliquées (souvent de l'ordre du gigaPascal) rendent l'analyse des images beaucoup plus difficile que ce que suggère la simplicité apparente de la machine. De plus, de par les contraintes locales mises en jeu, la MFA en mode contact n'est pas adaptée à une étude non-destructrice des matériaux mous.

Le développement des modes dynamiques, proposés dans leur article par Binnig et al. [3], et mis au point au début des années 90: NC-AFM en 91 (Albrecht et al.[4]) et Tapping en 93 (Gleyzes et al. [5], Zhong et al. [6]) avait pour vocation initiale de diminuer les forces de cisaillement du mode contact.

Pour cela il suffisait de concevoir ces modes de façon à obtenir une image soit avec une pointe touchant de façon intermittente la surface, typiquement avec des durées de contact inférieure à la microseconde, soit sans que la pointe touche la surface. Les deux apports principaux de ces modes furent d'une part l'obtention de contrastes à l'échelle atom-

ique, d'autre part la possibilité d'étudier les matériaux mous sans introduire de dommages irréversibles. Dès lors, à partir des années 95, de nombreux travaux se sont orientés vers l'étude de matériaux à faibles modules élastiques tels que les polymères synthétiques et les systèmes biologiques, ainsi qu'à la modélisation de l'oscillateur MFA en interaction avec une surface ou un objet.

C'est dans ce contexte que se situent les présents travaux, sachant que lors du début de cette thèse (1999), il était généralement admis qu'une image de MFD était constituée de nombreuses informations autres que celles issues d'un relief.

Un préalable nécessaire à l'utilisation du microscope pour l'analyse des propriétés physiques à petite échelle est une compréhension de ses réactions dans des situations simples d'interaction pointe-surface. Dans cette optique, une modélisation analytique et numérique de la réponse du microscope à différents types d'interaction a été accomplie pour les modes dynamiques de fonctionnement du microscope. Pour les modes dynamiques le système pointe-levier est mis en oscillation à des fréquences typiques de plusieurs centaines de  $kHz$  et les variations des propriétés de l'oscillateur sont détectées en réponse à l'interaction pointe-surface. Un résumé des résultats antérieurs sur la dynamique non-linéaire de l'oscillateur en interaction est donné en annexe A. Notre apport a consisté en une modélisation plus spécifiquement dédiée à l'interaction avec une surface de polymère. Cette modélisation, avec un intérêt particulier porté à l'exploitation des pertes d'énergie de l'oscillateur et de ses relations aux propriétés viscoélastiques sera présentée au chapitre III.

D'un point de vue heuristique, l'utilisation de systèmes physiques modèles, objets ou surfaces présentant une relative facilité d'étude, est un préalable permettant de guider et de faciliter l'analyse de systèmes plus complexes. Les échantillons que nous avons utilisés, copolymères et polymère fondu enchevêtré, satisfont à cette condition. Ces échantillons présentent en effet des variations de propriétés physiques non ambiguës aux échelles spatio-temporelles de l'oscillateur AFM et permettent de tester la capacité de l'instrument à les détecter.

Nous présenterons ces échantillons de manière succincte dans le second chapitre, avec une sélection d'éléments théoriques et expérimentaux essentiels pour l'interprétation de nos résultats.

L'exposé des résultats suivra l'ordre chronologique de leur obtention, qui se trouve être un ordre logique.

Au chapitre 4, comme préalable à l'analyse des phénomènes physiques sous-jacents

et des propriétés locales de nos échantillons nous nous intéresserons à la formation du contraste des images. Depuis la mise au point des modes de MFA dynamique (et plus généralement pour toutes les microscopies à champ proche) les questions concernant la résolution spatiale et les mécanismes physiques à l'origine du contraste ont été au centre des débats. Sur les matériaux mous la question de la part topographique et mécanique dans la formation du contraste se pose systématiquement. Pour y répondre une méthode permettant l'élucidation de l'origine du contraste sera mise en pratique sur un copolymère triséquencé. Cette analyse sera recoupée par l'utilisation du mode NCR.

Après avoir vu et procédé à l'analyse des images, l'étape suivante (chapitre 5) sera une tentative d'accéder aux constantes physiques locales des deux nanophases du copolymère triséquencé grâce aux modèles décrits au chapitre 3. L'exploitation de ces modèles nécessite quelques précautions décrites en début de chapitre.

Le sixième et dernier chapitre concerne l'étude du polyisoprène avec l'idée d'analyser les lois d'échelles dynamiques dans un polymère enchevêtré. Il commence par une expérience montrant l'impossibilité d'indenter un matériau mou en Tapping avec un facteur de qualité élevé.

# Chapitre 1

## Microscopie à Force Atomique

Ce chapitre introduit le principe de base de la microscopie à force atomique en décrivant les principaux éléments de l'appareil, communs à tous les modes de fonctionnement. Puis nous exposerons le fonctionnement des modes qui ont été utilisés pour notre étude: le Tapping et le non-contact résonant.

### 1.1 Principe

La microscopie de force exploite l'interaction entre l'apex nanométrique d'une micro-pointe et un échantillon sur les déplacements d'un levier de dimensions micrométriques pour obtenir des informations à l'échelle locale. Comme pour toutes les microscopies à champ proche pour que l'interaction soit détectable, l'apex de la pointe doit se trouver à proximité de la surface, c'est-à-dire à des distances de l'échantillon le plus souvent inférieures au nanomètre pour l'AFM et la STM.

Suivant le mode de fonctionnement utilisé on mesurera des déplacements du levier, déflexions ou torsions, ou les variations des propriétés d'un oscillateur lorsque le levier est mis en oscillation. Le but final étant souvent d'accéder aux propriétés physico-chimiques d'un objet ou d'une surface à l'échelle de l'extrémité de la pointe.

Pour détecter les déplacements du levier on utilise le plus souvent le faisceau d'une diode laser dirigé sur l'extrémité libre du levier, où il est réfléchi sur un groupe de photodiodes (quatre quadrants). Les variations de position de la tache laser sur les photodiodes reflètent les mouvements du levier en produisant des différences de potentiel de l'ordre de quelques *Volts*. En déflexion, un minimum de  $10^{-6}$  *rad* de variation d'angle

d'inclinaison du levier est détectable. L'échantillon est déposé sur un tube piézo-électrique qui permet de le déplacer dans les 3 directions  $x, y, z$  (figure 1.1). Les déplacements maxima de ce tube varient entre quelques centaines de nanomètres et plusieurs dizaines de microns. Pour l'approche grossière de la pointe par la surface, on utilise des vis micrométriques (entre quelques  $mm$  de la surface et quelques dizaines de  $\mu m$ ) puis un moteur pas à pas de quelques dizaines de nanomètres par pas (d'une distance de quelques  $\mu m$  à l'entrée en champ proche).

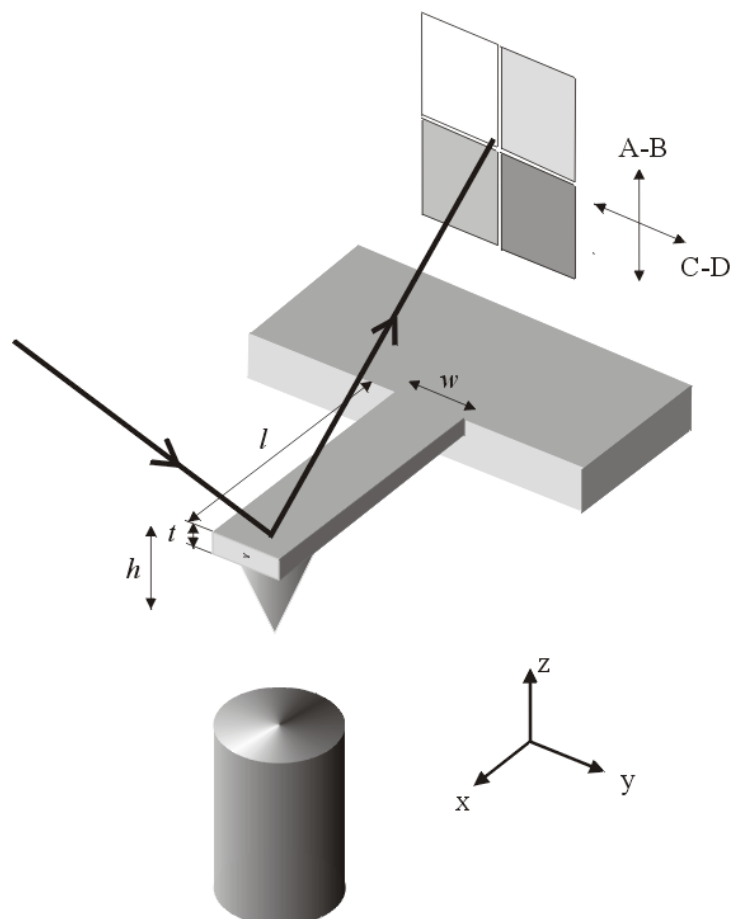


Figure 1.1: Schéma de principe commun aux différents modes de fonctionnement de la MFA. Les dimensions du levier représentée sont  $l \sim 200\mu m$ ,  $t \sim 3\mu m$ ,  $w \sim 10\mu m$ ,  $h \sim 3\mu m$ . La tache du faisceau laser étant positionnée au centre des quatre photodiodes le signal A-B mesure les déflexions du levier et le C - D les torsions.

## 1.2 Modes dynamiques Tapping et NCR

Les modes dynamiques présentés ici sont les deux seuls fonctionnant en contact intermittent ou en non-contact: la pointe n'entre en interaction avec l'échantillon que pendant une fraction de la période de l'oscillation. Les autres modes dynamiques, par exemple ceux utilisant une modulation latérale ou normale de la surface, fonctionnent avec une pointe en contact permanent avec la surface. La référence [7] donne une revue des applications et des propriétés de ces modes.

### 1.2.1 Principe commun à ces deux modes

La *MFA* dynamique exploite les variations des propriétés de l'oscillation du levier lorsque celui-ci est en interaction avec un objet ou une surface. La figure 1.2 est une représentation du système pointe-levier et de son excitation, qui s'applique aux modes dynamiques Tapping et non-contact résonant. L'excitation du système pointe-levier se fait au moyen d'un bimorphe piézo-électrique situé à l'extrémité encastrée du levier et soumis à une tension alternative.

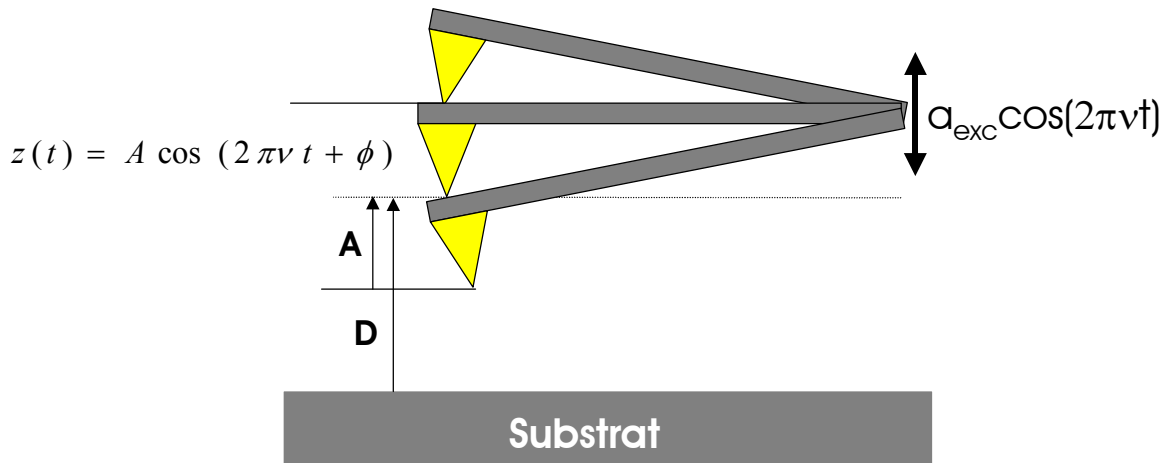


Figure 1.2: Le système pointe-levier et son excitation.  $a_{exc}(t)$  est le déplacement du cristal piézoélectrique exciteur.  $A$  est l'amplitude de l'oscillation.  $D$ , que nous nommerons distance pointe-surface, est la distance entre la surface et la position d'équilibre de l'extrémité de la pointe.

Le système pointe-levier sans interaction avec la surface est considéré comme un



oscillateur harmonique (section 1.2.3). Cette condition d’harmonicité, nécessaire pour une comparaison avec les modélisations, conduit à rejeter une partie non-négligeable des leviers ne permettant pas de l’obtenir.

La différence entre les deux modes résident dans la forme du signal excitateur  $a_{exc}(t)$  et dans les paramètres de l’oscillation que l’on maintient constants. En mode Tapping le signal excitateur est de la forme  $f_{exc} \cos(2\pi\nu t)$  avec  $f_{exc}$  et  $\nu$  constants et les signaux enregistrés sont le retard de phase  $\varphi$  du système pointe-levier et son amplitude d’oscillation  $A$ . Le mode non-contact résonant a un fonctionnement contraire au mode Tapping au sens où les signaux maintenus constants sont la phase  $\varphi$  et l’amplitude  $A$  et les paramètres variables détectés sont la fréquence d’oscillation  $\nu$  et un signal appelé damping ou  $D_{amp}$ , proportionnel à la force excitatrice  $f_{exc}(t)$  nécessaire pour maintenir l’amplitude  $A$  constante.

## 1.2.2 Appareillages utilisés

### Microscope en atmosphère contrôlée

Il s’agit d’un modèle *Nanoscope IIIa* de la marque *Digital Instruments* avec détection de phase, il fonctionne en mode contact et Tapping. Le microscope est placé dans une boîte à gants sous atmosphère d’azote, permettant de contrôler les teneurs en eau et oxygène.

$H_2O$  et  $O_2$  sont présents avec des concentrations respectives de l’ordre du p.p.m. et de quelques dizaines de p.p.m. dans le meilleur des cas. Ces conditions d’atmosphère contrôlée améliorent la stabilité des éléments du microscope et préservent les échantillons sensibles à l’humidité. Les variations d’humidité peuvent avoir une influence sur l’oscillateur par l’adsorption d’eau sur le levier, qui provoquent des dérives du facteur de qualité  $Q$  et de la fréquence de résonance  $\nu_0$  nuisibles à la comparaison des mesures réalisées à plusieurs jours d’intervalle.

### Microscope hybride

La particularité de ce microscope est d’être capable de basculer du mode Tapping au mode non-contact résonant. Il s’agit d’un microscope ”hybride” :

Un *Nanoscope II*, fonctionnant originellement en mode contact et un contrôleur (*Nanoscope E*) *Digital Instruments* sont couplés soit à une électronique *Omicron* pour le

Non-Contact résonant soit à un détecteur synchrone *Perkin-Elmer* pour le mode Tapping.

L'installation comporte une enceinte permettant de travailler sous vide, entre la pression atmosphérique et  $7mBar$  (grâce à une pompe à palettes), et entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7}Torr$  (grâce à une pompe ionique).

Pour passer de  $7mBar$  à  $10^{-6}Torr$  une pompe à zéolite travaille en parallèle avec la pompe ionique qui fonctionne ensuite de manière autonome. Les pressions comprises entre  $1mBar$  et  $0.1mBar$  ne permettent pas de faire fonctionner le microscope, le risque d'arcs électriques créés par la pompe ionique étant trop important. La pompe ionique ne peut maintenir le vide de manière autonome qu'en dessous de  $10^{-6}Torr$ .

### Systèmes pointe-levier

La pointe est l'élément clef du microscope et le plus fragile. Les pointes MFA ont la forme de cônes d'environ  $30^\circ$  d'ouverture et de 3 à  $10\mu m$  de longueur en silicium ou en nitrure de silicium. Leur extrémité, ou apex, responsable de l'interaction avec la surface a une taille caractéristique comprise entre 2 et 50nm. La géométrie de cet apex peut être déduite de la topographie d'images MFA comportant des objets durs calibrés, ces objets permettent de former une image de la pointe [8, 9, 10, 11].

Les systèmes pointe-levier que nous avons utilisés sont de 3 types, leurs caractéristiques nominales sont les suivantes:

<i>référence</i>	rayon de l'apex	raideur	fréquence de résonance
<i>Pointprobe</i> <sup>R</sup> [12]	10 à 15nm	45N/m	180kHz
<i>Supersharpsilicon</i> <sup>TM</sup> [12]	< 5nm	45N/m	185 – 190kHz
<i>Nanoprobe</i> [13]	10 à 15nm	45N/m	300kHz

Le dernier type de système-pointe levier conduisant à des pics de résonance souvent anharmoniques, il a rapidement été abandonné.

### 1.2.3 Le système pointe-levier sans interaction: un oscillateur harmonique

Les systèmes pointes-leviers utilisés pour les modes dynamiques sont constitués d'une poutre de quelques centaines de micron fixée à une extrémité, l'extrémité libre comportant la pointe. Sa mécanique est assimilable à celle d'une poutre encastree [14]. Les déplacements de l'extrémité du levier ont un ordre de grandeur compris entre quelques

nanomètres et quelques dizaines de nanomètres. En comparant ces déplacements à la longueur du levier, on voit que l'on peut se placer dans l'approximation des petites déformations, avec des déflexions de l'ordre de  $10^{-5}rad$ .

Ce levier vibrant dans le vide ou dans un milieu visqueux subit des pertes d'énergie. Dans l'air, à des pressions comprises entre la pression atmosphérique et  $10^{-6}Torr$ , ces pertes sont principalement dues au frottements de l'air sur le levier. A des pressions plus basses on atteint un régime où les pertes internes au levier deviennent plus grandes que les frottements externes et l'augmentation du vide ne permet pas de diminuer les pertes. Dans tous les cas on décrira ces pertes par une force de type  $-\gamma_0 \overset{\circ}{z}$ , où  $\gamma_0$  est le coefficient d'amortissement de l'oscillateur harmonique équivalent.

Par conséquent le système pointe-levier sans interaction pointe-surface peut être assimilé à un oscillateur harmonique amorti en régime forcé.

Soumis à une force  $f(t)$ , l'équation du mouvement de l'oscillateur est donc avec  $2m\beta_0 \overset{\circ}{z} = \gamma_0 \overset{\circ}{z}$

$$m \overset{\circ\circ}{z} + 2m\beta_0 \overset{\circ}{z} + kz = f(t) \quad (1.1)$$

En mode Tapping  $f(t) = f_{exc} \cos(\omega t)$  la force est sinusoïdale, d'amplitude  $f_{exc}$  et de fréquence  $\omega$  fixées. En mode non-contact résonant le système pointe levier est placé dans une boucle électronique auto-oscillante.

La solution stationnaire de cette équation peut être recherchée sous forme complexe  $z_s^*(t) = A(\omega)e^{i\omega t}$  avec une force  $f_{exc}e^{i\omega t}$ :

$$A(\omega) = \frac{f_{exc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\beta_0\omega)} \quad (1.2)$$

Posant  $A(\omega) = a(\omega)e^{i\varphi}$ , on obtient

$$a(\omega) = \frac{f_{exc}}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta_0^2\omega^2}} \quad (1.3)$$

et

$$\tan(\varphi) = \frac{-2\beta_0\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1.4)$$

$\varphi$  est le retard de phase des oscillations du levier par rapport à l'excitation. La partie réelle  $z_s(t)$  de  $z_s^*(t) = a(\omega)e^{i(\omega t + \varphi)}$ , décrit le régime stationnaire de l'oscillateur  $z_s(t) =$

$a(\omega) \cos(\omega t + \varphi)$ . Un oscillateur harmonique amorti [15] est caractérisé par sa pulsation propre  $\omega_0$  et son temps de relaxation  $\tau_s = \frac{1}{\beta_0}$ . A partir de ces deux paramètres on forme un nombre sans dimension appelé facteur de qualité  $Q$  de l'oscillateur

$$2Q = \frac{\omega_0}{\beta_0} \quad (1.5)$$

Il permet de caractériser les pertes d'énergie. Il est égal à  $2\pi$  fois l'énergie mécanique (énergie cinétique et énergie potentielle élastique) stockée dans l'oscillateur sur l'énergie dissipée par période. Il est inversement proportionnel à la largeur du pic de résonance représenté figure 1.3 pour une amplitude  $\frac{A_0}{\sqrt{2}}$ .

La pulsation de résonance  $\omega_r$  pour laquelle l'amplitude d'oscillation  $a(\omega_r)$  est maximale est donnée par

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$$

$\omega_0$  étant la pulsation propre. Pour nos leviers dont les facteurs de qualité  $Q$  sont compris entre 350 et 23000 on a  $10^{-10} < 1 - \frac{\omega_r}{\omega_0} < 10^{-6}$  ce qui permet d'approximer  $\omega_r \simeq \omega_0$  et  $A_r \simeq A_0$ .

La figure 1.3 représente les réponses en fréquence de l'amplitude et de la phase de l'oscillateur dans son état stationnaire

En ajoutant  $z_s(t)$  à la solution de l'équation 1.1 sans second membre on obtient la solution générale de l'équation 1.1 qui décrit le régime transitoire d'oscillation apparaissant lors d'un changement de la force extérieure.

$$z(t) = be^{-\beta_0 t} \cos\left(\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\beta_0^2}{4}}t + \Phi\right) + a(\omega) \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.6)$$

Le terme transitoire est une oscillation d'enveloppe  $e^{-\beta_0 t}$ , il disparaît d'autant plus vite que l'amortissement est grand.  $b$  et  $\Phi$  sont ajustés pour satisfaire les conditions aux limites.

Un oscillateur de fort facteur de qualité est un oscillateur faiblement amorti dont le temps de relaxation  $\tau_s$  est long devant la période d'oscillation propre  $\frac{2\pi}{\omega_0}$ . Nous verrons dans les sections décrivant les modes dynamiques l'effet de  $Q$  sur les signaux mesurés.

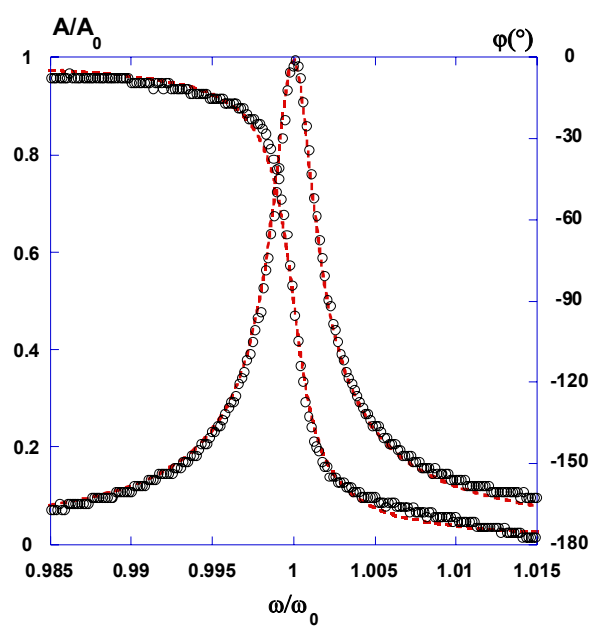


Figure 1.3: Courbes de résonance  $\frac{a(\frac{\omega}{\omega_0})}{a(\omega_0)}$  et phase  $\phi(\frac{\omega}{\omega_0})$  : réponses en fréquence réduite

de l'amplitude normée  $\frac{A}{A_0}$  et de la phase. Courbes expérimentales (cercles) et ajustement (tirets) par les expressions précédentes de  $a(\omega)$  et  $\tan(\phi)$ .

## 1.3 Description des modes dynamiques

### 1.3.1 Mode Tapping ou Modulation d'Amplitude

Ce mode fut initialement utilisé lors d'expériences de microscopie optique en champ proche [5], afin de contrôler l'approche de la surface par la pointe pour détecter des ondes évanescentes.

La faiblesse des forces de cisaillement qu'il occasionne entre la pointe et l'échantillon lors du balayage de la surface lui a par la suite valu d'être abondamment utilisé pour l'étude de matériaux biologiques [16, 17] ou polymères [18, 19] risquant d'être endommagés par la pointe en mode contact [20, 21, 22]. La relative facilité avec laquelle ce mode permet d'obtenir des images, lui permet d'être exploité dans des domaines variés allant des semi-conducteurs à la biologie. Cependant l'interprétation de l'origine de leur contraste n'est pas toujours immédiate. Les contributions des variations de propriétés mécaniques, d'adhésion et de topographie peuvent parfois être difficiles à séparer. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4.16, en montrant comment l'on peut reconstruire le contraste d'une image et quantifier les différentes contributions dans la formation du contraste.

#### **Le principe: mise en oscillation et signaux détectés**

Le système pointe-levier est excité par un bimorphe piézo-électrique situé à la base du levier. Ce bimorphe impose un déplacement  $a_{exc} \cos(\omega t)$ . La réponse du système pointe levier à cette excitation, de la forme  $A \cos(\omega t + \varphi)$ , produit une tension de même forme en sortie des photodiodes détectrices. La tension sinusoïdale excitant le bimorphe sert de signal de référence pour la détection synchrone du signal de sortie des photodiodes.

Dans ce mode on utilise une amplitude et une fréquence d'excitation  $a_{exc}$  et  $\nu$  constantes lors d'une courbe d'approche-retrait ou d'une image. Les signaux recueillis par détection synchrone sont l'amplitude d'oscillation  $A$  et le retard de phase  $\varphi$  de l'oscillateur pointe-levier par rapport à la force excitatrice  $f_{exc} \cos(2\pi\nu t)$  ( $f_{exc} = k a_{exc}$ ,  $k$  étant la raideur normale du levier).

Pour mesurer l'amplitude et le retard de phase, la détection synchrone effectue les opérations suivantes:

- multiplication de la tension de sortie des photodiodes par des tensions en phase et en

quadrature de phase avec le signal exciteur  $a_{exc} \cos(\omega t)$ :

$$\begin{cases} Z_0 = \frac{A}{2} \cos(\varphi) = \frac{1}{T_{éch}} \int_t^{t+T_{éch}} z(t') \times \cos(\omega t') dt' \\ Z_{\pi/2} = \frac{A}{2} \sin(\varphi) = \frac{1}{T_{éch}} \int_t^{t+T_{éch}} z(t') \times \sin(\omega t') dt' \end{cases} \quad (1.7)$$

- Calcul de l'amplitude et de la phase:

$$A = 2\sqrt{(Z_0^2 + Z_{\pi/2}^2)} \quad \varphi = \arctan\left(\frac{Z_{\pi/2}}{Z_0}\right) \quad (1.8)$$

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 imagée, la hauteur  $h$  du tube piézo-électrique permettant d'obtenir  $A = A_c$  et le retard de phase  $\varphi$  de l'oscillateur. On obtient ainsi deux images dites respectivement "en hauteur" et "de contraste de phase". Le contraste des deux images est formé par les variations de  $h$  et  $\varphi$ . La question de l'origine du contraste est matière à débat sur des matériaux susceptibles de comporter à l'échelle du nanomètre à la fois une topographie et des variations de propriétés mécaniques, la part de ces deux contributions dans la formation des images est une question récurrente que nous allons aborder au chapitre 4.

### Courbes d'approche-retrait

Les courbes d'approche-retrait sont l'outil indispensable à notre analyse des surfaces. Elles permettent d'accéder aux propriétés physiques locales de l'échantillon et contiennent l'information permettant de déterminer les origines physiques du contraste des images.

Une courbe d'approche-retrait représente l'évolution de l'amplitude  $A$  et de la phase  $\varphi$  de l'oscillateur en fonction de la position  $z$  lors d'un aller-retour selon l'axe  $z$  en un

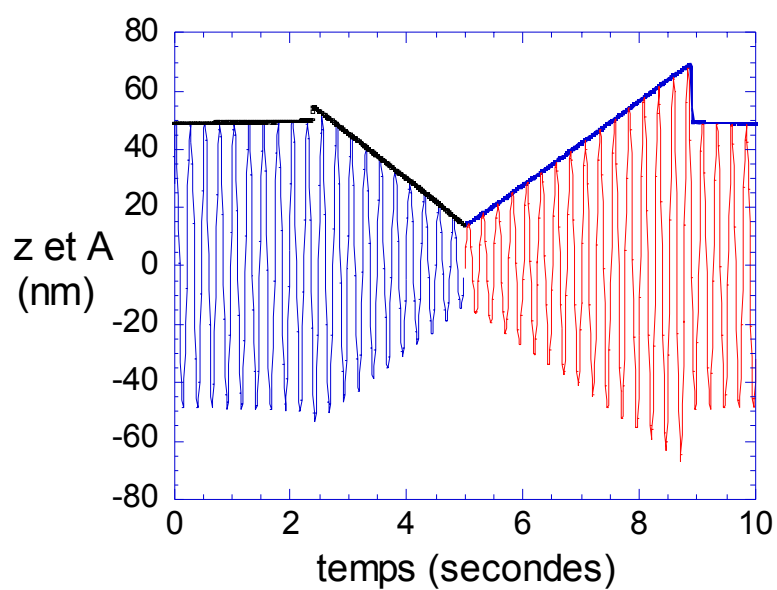


Figure 1.4: Représentation des oscillations  $z$  du système pointe-levier et de leur enveloppe ou amplitude  $A$  en fonction du temps lors d'un cycle d'approche-retrait de la surface, pour une fréquence inférieure à celle de résonance. L'enveloppe constitue la courbe d'approche- retrait proprement dite. La période d'oscillation représentée ne correspond pas aux fréquences réelles typiques d'environ  $200\text{kHz}$ .



point  $x, y$  de la surface. On mesure l'enveloppe des oscillations en fonction de la hauteur du tube piézo-électrique, comme cela est représenté sur la figure 1.4.

Le déplacement vertical du tube piézo-électrique choisi pour mesurer la réponse de l'oscillateur en interaction varie typiquement entre 10 et 100nm, pour des fréquences de balayage (nombre de cycles approche-retrait par seconde) de 0.1Hz à 2Hz. Les fréquences de balayage choisies doivent être suffisamment lentes pour mesurer l'état stationnaire de l'oscillateur et suffisamment rapides pour que les dérives (dues au tube piézoélectrique ou à l'échantillon) soient négligeables.

Les vitesses de déplacement vertical de l'échantillon sont de quelques dizaines de nanomètres par seconde, des vitesses très faibles comparées à la vitesse d'oscillation  $A\omega \sin(\omega t) \simeq 0.01 \sin(\omega t) \text{ ms}^{-1}$ . En général la position de rétraction maximale du tube piézo est choisie telle que la pointe ne soit plus en interaction avec l'échantillon, de façon à pouvoir mesurer le régime libre de l'oscillateur.

Ce balayage doit être réalisé très près de la surface, en champ proche, si l'on veut obtenir une information sur l'échantillon. Typiquement, pour des facteurs de qualité de 500 les forces de Van der Waals dispersives produisent un effet détectable sur l'oscillateur pour des distances  $D - A$  de l'ordre de 2nm.

Une courbe d'approche-retrait comprend entre  $2 \times 256$  et  $2 \times 4096$  points de mesure pour chacun des signaux  $A$  et  $\varphi$  (approche+retrait). Pour une fréquence de balayage de 0.5Hz, ceci correspond à un temps d'échantillonnage  $T_{ech}$  compris entre  $2.4 \cdot 10^{-4}s$  et  $4 \cdot 10^{-3}s$ . La mesure de  $A$  et  $\varphi$  est donc une moyenne sur 50 à 400 périodes d'oscillation  $T$  avec  $1/T = 200kHz$ .

La figure 1.5 décrit une courbe d'approche-retrait expérimentale ( $A$  et  $\varphi$ ) obtenue sur une surface de silice. Elle donne les variations de la différence entre l'amplitude  $A$  et l'amplitude libre  $A_l$  et du retard de phase en fonction de la hauteur du tube piézoélectrique. Loin de la surface **(1)** l'interaction pointe-échantillon est trop faible pour influencer l'amplitude. L'amplitude et la phase restent à leur valeur libre. L'approche de l'échantillon entraîne un saut d'amplitude **(2)** dû aux forces de Van der Waals. La pointe entre alors en contact intermittent avec la surface. Le contact de l'échantillon **(3)** réduit l'amplitude par l'augmentation des forces répulsives et le retard de phase diminue. Lors du retrait de l'échantillon on constate une hystérésis d'amplitude **(4)**. Le contact intermittent avec la surface est mis en évidence par la valeur de phase (voir annexe A). La modélisation de ces courbes est présentée au chapitre 3 et dans l'annexe A.

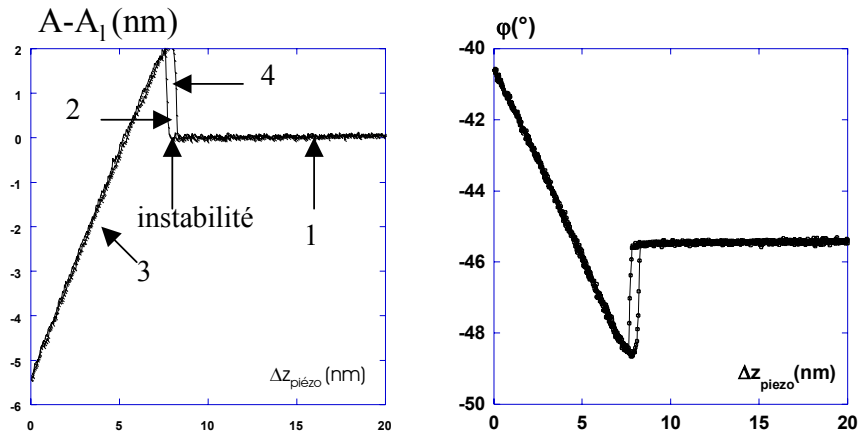


Figure 1.5: Courbes d'approche-retrait en amplitude et en phase dans le cas d'une fréquence  $\nu < \nu_{exc}$ .

Pour une comparaison des courbes d'approche-retrait avec les modélisations, il nous faudra fixer une origine pour les variations de position relative de l'oscillateur et de l'échantillon. Pour cela les variations de hauteur du tube piézo-électrique devront être transformées en distance pointe-surface, définie comme la distance entre la position d'équilibre de l'oscillateur et la surface (figure 1.6).

### Contrôle des effets de l'interaction pointe-surface et choix des paramètres de l'oscillation

En mode Tapping, l'expérimentateur a à sa disposition trois paramètres principaux sur lesquels jouer pour contrôler l'effet des interactions pointe-surface sur l'oscillateur. Il s'agit de la fréquence  $\nu_{exc}$ , de l'amplitude d'oscillation  $A$ , et éventuellement du facteur de qualité  $Q$ .

La fréquence et l'amplitude sont celles de l'oscillateur libre, elles sont donc choisies alors que l'oscillateur n'interagit pas avec l'échantillon, en s'assurant que l'éloignement est assez grand pour qu'une augmentation d'amplitude n'amène pas la pointe au contact.

Le facteur de qualité peut être modifié en changeant le milieu dans lequel oscille le levier, par exemple en travaillant sous vide ou en utilisant un composant électronique dénommé Q-BOX [23, 24, 25, 26] qui compense les forces de frottement par l'injection d'un signal en quadrature de phase.

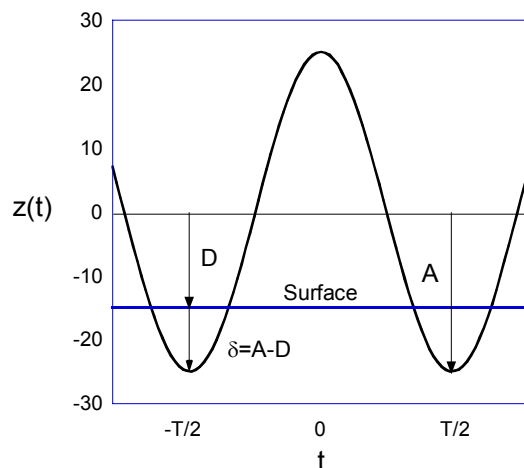


Figure 1.6: Définitions de la distance pointe-surface  $D$  et de l'indentation  $\delta$  (quantités positives ou nulles). L'axe des positions est orienté négativement vers la surface.

**Amplitude libre** L'amplitude d'oscillation libre ou sans interaction pointe-surface dépend de la fréquence de travail  $\nu_{exc}$  et de l'amplitude d'excitation  $a_{exc}$ . Le choix de cette amplitude détermine le régime d'interaction et modifie la sensibilité des paramètres de l'oscillateur aux interactions.

Contrairement à ce que peut laisser penser la dénomination commerciale "Tapping", ce mode permet également à la pointe d'interagir avec un échantillon et de l'analyser sans contact avec la surface. Une transition entre un régime où la pointe oscille en entrant en contact de manière intermittente avec la surface et un régime de non-contact a lieu lorsque l'amplitude d'oscillation libre diminue, l'effet de l'interaction attractive pointe-surface sur l'oscillateur étant d'autant plus important que l'amplitude est faible.

Qualitativement, ceci peut se comprendre en remarquant qu'à petite amplitude, la pointe se trouve à des distances auxquelles l'interaction de Van der Waals pointe-surface est non négligeable pendant une fraction de la période d'oscillation plus importante qu'à grande amplitude. Ainsi l'effet de ces forces est intégré sur un temps plus long lors d'une période qu'à grande amplitude [27]. Cet effet est illustré figure 1.7 (voir annexe A pour une modélisation de son effet sur l'oscillateur).

Si la pointe oscille avec une distance minimale  $A - D$  comprise entre environ  $2nm$  et la distance de contact, on mesure des variations des propriétés de l'oscillateur sans contact entre la pointe et l'échantillon (Annexe A). On peut donc avoir accès à une information

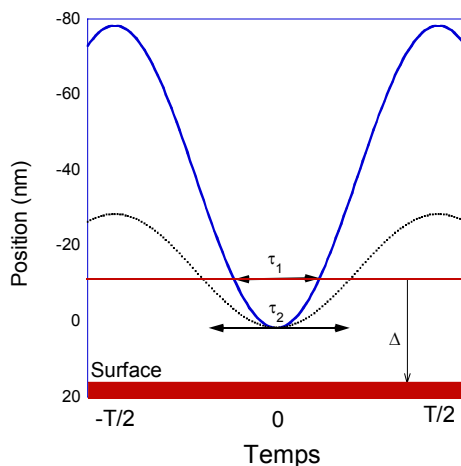


Figure 1.7: Temps d'interaction  $\tau_1, \tau_2$  pour deux amplitudes d'oscillation  $A_1, A_2$  à distance minimale oscillateur-surface fixe.  $\Delta$  est une distance à la surface au delà de laquelle les forces de Van der Waals sont nulles. Le temps d'interaction est une fraction de période plus importante à petite amplitude:  $\tau_2 > \tau_1$ .

différente en changeant l'amplitude d'oscillation [17]. Pour des amplitudes suffisamment grandes, dans un régime que nous appellerons "répulsif dominant" l'oscillateur est en contact intermittent avec l'échantillon, il devient sensible aux propriétés mécaniques et adhésives.

Le rôle de l'amplitude pour le contrôle de l'effet des forces sur l'oscillateur et pour l'analyse des processus dissipatifs est également important en contact intermittent Nous reviendrons plusieurs fois sur ce point par la suite (Chapitres 3 et 2.1.2).

**Fréquence de travail** Le choix de la fréquence d'oscillation est restreint par la nécessité de se trouver à proximité de la résonance principale de l'oscillateur. A l'intérieur de ce domaine de fréquence, d'autant plus étroit que le facteur de qualité est élevé, la position initiale sur le pic de résonance libre, loin de la surface, peut modifier la réponse de l'oscillateur en interaction. Une fréquence d'oscillation supérieure à la fréquence de résonance  $\nu_{exc} > \nu_r$  provoque, sous l'effet des forces de VdW, une chute d'amplitude qui empêche le contact intermittent avec l'échantillon.

Aux fréquences  $\nu_{exc} < \nu_r$  les forces de VdW provoquent au contraire un saut d'amplitude ou bifurcation qui peut amener la pointe au contact (figure 1.5). Nous utiliserons ce saut pour déterminer la position de la surface (chapitre V). La fréquence d'oscillation

choisie sera donc souvent inférieure à la fréquence de résonance avec  $\nu_{exc}$  tel que  $A = A_0/\sqrt{2}$  et  $\varphi = -45^\circ$ . Ces comportements sont modélisés dans l'annexe A.

**Effets du facteur de qualité** La figure 1.8 montre l'effet sur l'amplitude d'oscillation d'un décalage en fréquence  $\Delta\nu_0$  du pic de résonance pour deux facteurs de qualité  $Q = 500$  et  $Q = 5000$ . Cette représentation schématique suppose un comportement linéaire de l'oscillateur, pour lequel la courbe garde un comportement harmonique en interaction (voir annexe A pour le cas d'un comportement non-linéaire).

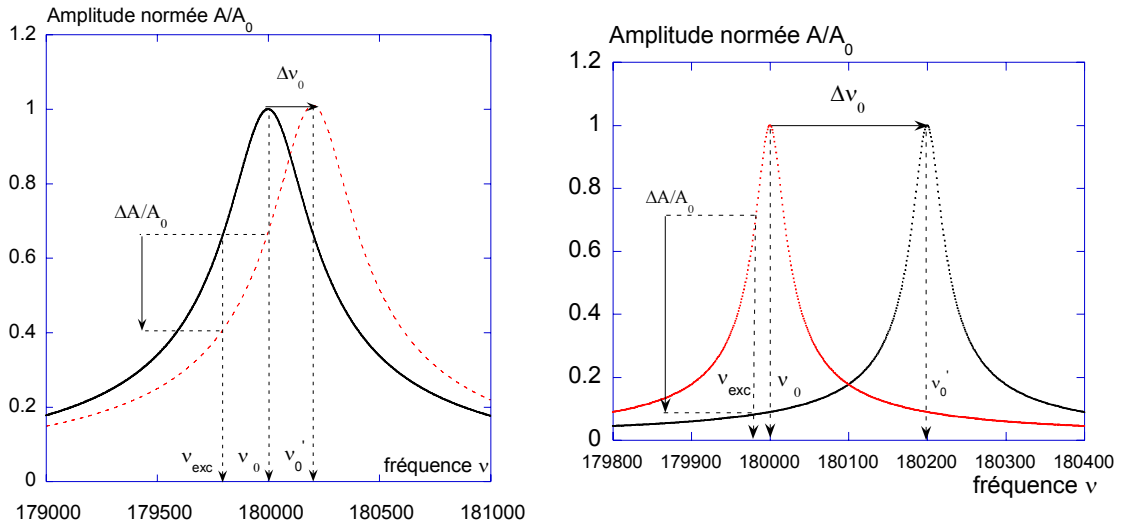


Figure 1.8: *Effet sur l'amplitude d'oscillation réduite  $\frac{A}{A_0}$  d'un décalage de fréquence de résonance  $\Delta\nu_0 = 200Hz$  pour 2 facteurs de qualité.*

Le pic subit un décalage de sa fréquence de résonance de  $\nu_0$  à  $\nu'_0 = \nu_0 + 200Hz$ . Cette situation correspond à une augmentation de force répulsive. La fréquence d'excitation étant fixe et égale à  $\nu_{exc} < \nu_0$ , ce décalage entraîne une diminution d'amplitude  $\frac{\Delta A}{A_0} \cong 0.26$  pour  $Q = 500$  contre  $\frac{\Delta A}{A_0} \cong 0.6$  pour  $Q = 5000$ .

Les décalages du pic étant la conséquence de variations de force, la sensibilité aux forces des signaux de phase et d'amplitude est contrôlée par le facteur de qualité.

En mode Tapping, un facteur de qualité élevé permet d'augmenter la sensibilité de la réponse de l'oscillateur aux interactions. Mais son augmentation à des valeurs trop

élevées peut également apparaître comme un effet gênant. Cette augmentation de  $Q$  a en effet plusieurs conséquences pas nécessairement souhaitables:

- l'impossibilité d'accéder aux propriétés mécaniques de l'échantillon reliée au gain de sensibilité, nous en donnerons l'illustration expérimentale au chapitre 6.1.
- l'augmentation du temps de réponse de l'oscillateur.

La mise en cellule liquide d'échantillons nécessaire par exemple pour l'étude d'échantillons biologiques in-vitro entraîne une diminution du facteur de qualité de l'oscillateur due aux forces hydrodynamiques sur le levier, les facteurs de qualité ne dépassant pas 10, et donc une perte de sensibilité.

Pour pallier cette chute un signal en quadrature de phase  $a \dot{z}$  peut être introduit pour compenser les forces de friction  $-\gamma_0 \dot{z}$  et obtenir des facteurs  $Q$  de quelques centaines.

### Temps de réponse en Tapping

Le terme transitoire de la réponse de l'oscillateur (voir équation 1.6), a pour enveloppe  $be^{-\beta_0 t}$ , son temps caractéristique d'amortissement est donné par  $\tau_t = \frac{1}{\beta_0}$

En considérant que les fréquences d'oscillation  $\omega$  en Tapping vérifient toujours  $\frac{|\omega - \omega_0|}{\omega_0} \ll 1$  si l'on se trouve sur le pic de la résonance, on peut poser  $\omega \simeq \omega_0$  dans 1.5, on obtient  $Q \simeq \frac{\omega}{2\beta_0}$ . Les leviers utilisés ont des fréquences de l'ordre de  $200kHz$  et des facteurs de qualité compris entre 500 à la pression atmosphérique et 20000 en vide secondaire ( $10^{-7}Torr$ ). Avec les valeurs précédentes  $\tau_t = \frac{1}{\beta_0}$  varie entre 0.5 et 17ms.

Le rétablissement de l'état stationnaire après cette variation d'amplitude d'oscillation prend un temps  $\tau_s = n \frac{2}{\beta_0}$ , avec  $n$  tel que  $be^{-n}$  soit inférieur à l'amplitude moyenne du bruit sur  $z(t)$ . Pour mesurer le régime stationnaire de l'oscillateur on voit que le balayage en mode image ou courbe d'approche-retrait doit être suffisamment lent pour que les changements d'interaction aient lieu sur des temps beaucoup plus longs que  $\tau_s$ . Donc, en Tapping, l'augmentation du facteur de qualité  $Q$  et de la sensibilité s'accompagne d'une augmentation du temps de réponse de l'oscillateur aux variations d'interaction.

Par conséquent, si l'on veut mesurer la réponse stationnaire de l'oscillateur, les variations de position  $x, y$  lors du balayage en mode image ou  $z$  pour les courbes d'approche-retrait doivent être effectuées à des vitesses d'autant plus basses que le facteur de qualité est élevé.

En mode **CAR** la lenteur du balayage a pour effet une intégration de la dérive de la position de l'échantillon sur des temps plus longs, pouvant fausser les mesures. En mode image l'asservissement permet de compenser l'effet des dérives verticales dans les limites imposées par l'extension maximale du tube piézoélectrique.

### 1.3.2 Le mode Non-Contact Résonant (NC AFM ou modulation de fréquence)

Initialement le **NCR** a été développé comme un mode capable de fonctionner en détectant des variations de fréquence de résonance  $\nu$  sans qu'il y ait contact entre la pointe et la surface [4], d'où son nom. Dans le dernier chapitre nous montrerons que ce mode est utilisable de manière inverse, c'est-à-dire en contact intermittent. Par conséquent l'appellation consacrée par l'usage **NCR**, que nous continuerons à utiliser, n'est pas adaptée à tous les résultats présentés ici.

Après la STM, ce mode a permis d'observer les détails à l'échelle atomique de surfaces ou de molécules à température de l'hélium liquide sous ultra-vide, montrant que la résolution d'objets non-conducteurs est possible à cette échelle. Sur ces derniers la haute sensibilité de l'oscillateur liée à sa réponse non-linéaire en interaction de Van der Waals est la clé de l'obtention du contraste à l'échelle atomique [28, 29, 30, 31],

Des résolutions de quelques dizaines de picomètres en Ultra Haut Vide ont pu être obtenues par Giessibl [32] et Kitamura et al. [28, 29] sur la surface Si(111) reconstruite, par Sugarawa et al. [33] sur InP(110), ainsi que d'autres groupes ([34][35] [36]).

Depuis ce mode est appliqué à l'étude de surfaces de matériaux durs isolants, semi-conducteurs, métalliques ou supraconducteurs ainsi qu'à l'étude de molécules uniques et de couches auto-assemblées [37, 38, 39].

Nous allons présenter les éléments essentiels à une compréhension du fonctionnement de ce mode, des informations plus détaillées sont données dans les références [4, 40, 41, 42].

Comme en mode Tapping on peut former des images et des courbes d'approche-retrait. Les courbes d'approche-retrait montrent les variations de la fréquence de résonance  $\nu$  et du  $D_{amp}$  lors de cycles de montée-descente du tube piézoélectrique. Les images sont généralement formées en asservissant la position de la surface sur une fréquence de résonance  $\nu_c$ . L'asservissement sur le signal de *Damping* est également possible, il est indiqué si on veut imager avec une indentation et une interaction majoritairement répulsive.

Nous commençons par étudier le fonctionnement du mode **NCR**. Cette étude préalable nous permettra notamment de voir dans quelles conditions on peut obtenir une séparation des interactions conservatives et dissipatives. Dans ces conditions la fréquence  $\nu$  ne contient que l'information sur les interactions conservatives telles qu'élasticité et adhésion et le signal  $D_{amp}$  réagit uniquement aux variations des pertes d'énergie de l'oscillateur.

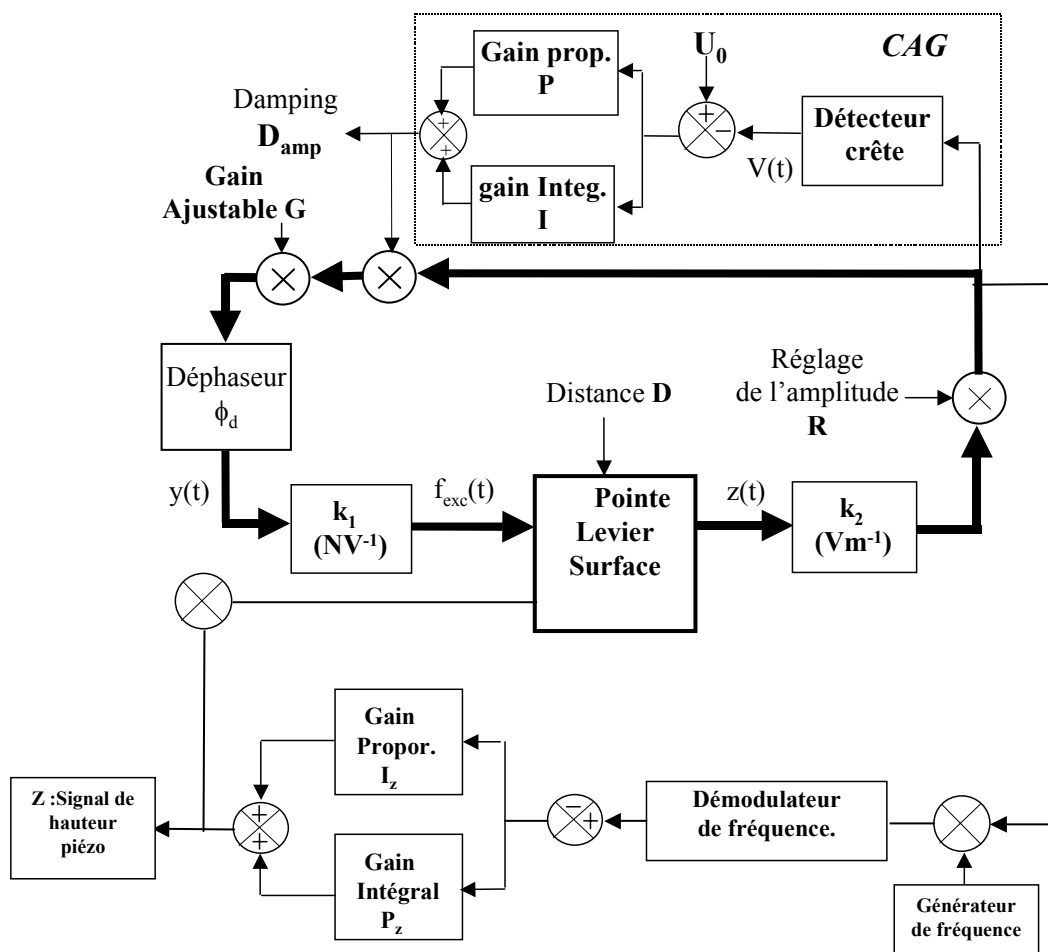


Figure 1.9: *Synoptique de l'appareillage utilisé pour le mode Non-contact résonant.*

La figure 1.9 représente le montage utilisé pour le fonctionnement en mode non-contact résonant. La sonde ou système pointe-levier  $y$  devient un élément d'une boucle auto-



oscillante, représentée par les flèches épaisses. Un contrôle automatique de gain (**C.A.G.**) assure le maintien de l'amplitude d'oscillation du levier à une valeur  $A$  fixe, par l'injection d'un signal appelé  $D_{amp}$ , qui dépend lui même de l'amplitude d'oscillation. Les variations du signal  $D_{amp}(t)$ , abréviation de Damping (amortissement), proportionnel à l'amplitude d'excitation  $a_{exc}(t)$  nécessaire pour maintenir l'amplitude  $A$  constante, sont enregistrées.

Un démodulateur permet d'enregistrer en parallèle avec le  $D_{amp}$  les variations de la fréquence d'oscillation de la boucle, notamment sous l'effet des interactions pointe-surface.

En général, l'asservissement de la surface en mode image se fait sur la fréquence. Le démodulateur de fréquence fournit une tension proportionnelle aux variations de fréquence, qui est envoyée sur le contrôleur du microscope pour l'asservissement de la position de la surface.

### Condition d'oscillation de la boucle

Le système ne pourra entrer en auto-oscillation que si le gain complexe en boucle ouverte est égal à 1, autrement dit si le produit  $G_0 e^{i\Phi}$  des fonctions de transfert de tous les éléments de la boucle est tel que  $G_0 = 1$  et  $\Phi = 2\pi m$ , avec  $m$  entier. La condition d'auto-oscillation de la boucle s'écrit par conséquent.

$$G_0 e^{i\Phi_b} = 1 \quad (1.9)$$

Un élément déphaseur introduisant un retard  $\varphi_d$  dans la boucle permet grâce à la condition  $\Phi = 2\pi m$  de régler le retard de phase  $\varphi$  du système pointe-levier par rapport à l'excitation. Le retard de phase total comprenant celui du déphaseur  $\varphi_d$ , le retard de phase  $\varphi(\omega)$  du levier et celui du reste de la boucle que nous appellerons  $\varphi_c(\omega)$  doit vérifier

$$\varphi_c(\omega) + \varphi_d(\omega) + \varphi(\omega) = \Phi_b = 2\pi m \quad (1.10)$$

Si  $\varphi_d$  est modifié de  $\Delta\varphi_d$ , le système bouclé doit changer sa fréquence d'oscillation  $\frac{\omega}{2\pi}$  pour continuer à vérifier l'équation 1.10.  $\varphi_c(\omega)$  variant lentement par rapport à  $\omega$ , la compensation de la variation  $\Delta\varphi_d$  est assurée en quasi-totalité par  $\varphi(\omega)$ . Ainsi on règle la position sur le pic de résonance du levier en changeant le retard de phase  $\varphi_d(\omega)$ .

Le gain  $G_0$  est le produit des gains de tous les éléments de la boucle:

$$G_0 = \chi G D_{amp} k_1 k_2 R \quad (1.11)$$

$k_1$  ( $NV^{-1}$ ),  $k_2$  ( $Vm^{-1}$ ) sont des gains non-réglables,  $R$  est un gain permettant le réglage de l'amplitude d'oscillation,  $\chi$  est le module de la fonction de transfert du système pointe-levier,  $G$  est un gain réglable, enfin  $D_{amp}$  est le signal de sortie du contrôle automatique de gain.

### Les signaux mesurés en NCR

**La fréquence** La mesure de fréquence est réalisée par un démodulateur en quadrature travaillant autour d'une fréquence  $\nu_d = 455kHz$ . Le signal de sortie des photodiodes, de fréquence  $\nu$  est donc soumis à une multiplication par un signal de fréquence  $\nu_o = \nu_d - \nu$ , avant d'être démodulé. Le temps de montée du signal de sortie du démodulateur est relié à la largeur de bande de la mesure par la relation

$$\tau_r = \frac{1}{2\pi B} \approx 1ms \quad (1.12)$$

**Damping: Contrôle Automatique de Gain (C.A.G.)** Le contrôle automatique de gain corrige les variations de l'amplitude des oscillations de manière à ce que celle-ci reste constante. L'asservissement sur  $A = cte$  est réalisé par contre-réaction, grâce à l'injection dans la boucle d'une tension appelée  $D_{amp}$ , fonction de  $A$ .

A l'entrée du **C.A.G.**, on trouve une tension proportionnelle à la tension de sortie des photodiodes. Pour détecter l'amplitude ou enveloppe des oscillations, l'électronique OMICRON utilise un détecteur crête composé d'une diode rectificatrice et d'un circuit R-C.

Le signal  $D_{amp}(t)$  est le signal de sortie du contrôle automatique de gain, il est le résultat de l'intégration et de la multiplication du signal d'erreur  $U_0 - V(t)$

$$D_{amp}(t) = P(U_0 - V(t)) + \int_0^t I(U_0 - V(u))du \quad (1.13)$$

La tension  $V(t)$  est la tension de sortie du détecteur crête et mesure l'enveloppe des oscillations du levier.  $P$  et  $I$  sont les gains proportionnel et intégral, réglables par un module déporté, et  $U_0$  est la tension de référence. On voit qu'une décroissance de la tension  $V(t)$ , produit une augmentation du signal  $D_{amp}(t)$ , qui, réinjecté dans la boucle, va contribuer à corriger cette décroissance. En régime stationnaire, c'est-à-dire quand  $D_{amp}(t) = cte$  on doit avoir  $U_0 = V(t)$ .

Pour mesurer l'état stationnaire de l'oscillateur le temps d'acquisition d'un point de mesure doit être supérieur au temps de réponse transitoire du  $D_{amp}$ , ce qui se traduit par des contraintes en termes de vitesse de balayage en mode image ou courbe d'approche-retrait. La durée typique des réponses transitoires est de l'ordre de la  $ms$  (figure 1.10).

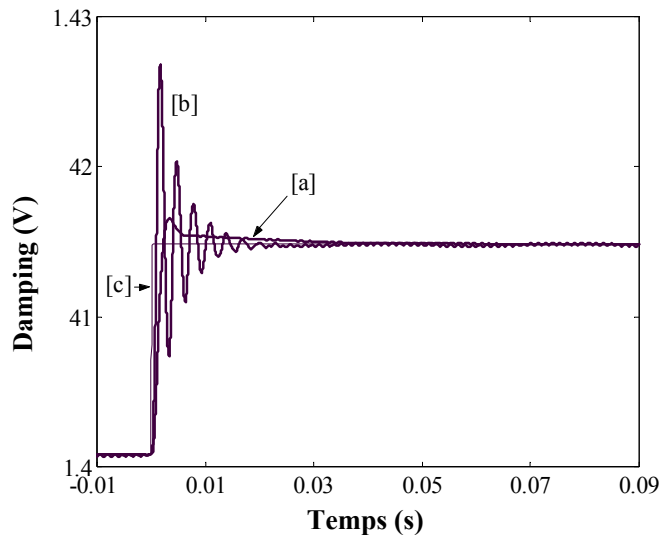


Figure 1.10: Réponses transitoires du signal de  $D_{amping}$  à un échelon de coefficient d'amortissement  $\gamma$  pour 3 couples de valeurs de gains  $(P, I)$ . La courbe [a] est obtenue pour  $P = 20$  et  $I = 1000$ , la [b] pour  $P = 60$  et  $I = 35000$ . La courbe [c] représente le cas idéal d'une réponse instantanée. Extrait de [41].

Il existe des conditions sur les valeurs des gains  $P$  et  $I$  permettant d'obtenir un signal de  $D_{amp}$  et une oscillation stable, elles ont fait l'objet d'une étude analytique et numérique [41]. Elles peuvent être représentées par un domaine (simplement connexe) de stabilité dans le plan  $(P, I)$ .

A l'intérieur du domaine de stabilité dans le plan  $(P, I)$ , les valeurs des gains ne modifient pas l'état stationnaire de l'oscillateur, par contre sa réponse transitoire dépend de la position à l'intérieur de ce domaine (figure 1.10).

Comme le montre la figure 1.11 le domaine de stabilité évolue lors d'une variation d'interaction pointe-surface, c'est pourquoi un choix de gains  $P$  et  $I$  assurant la stabilité loin de la surface ne permet pas de la garantir lorsque la pointe interagit. L'apparition d'oscillations sur les courbes de Damping et de fréquence en est une conséquence. Ce

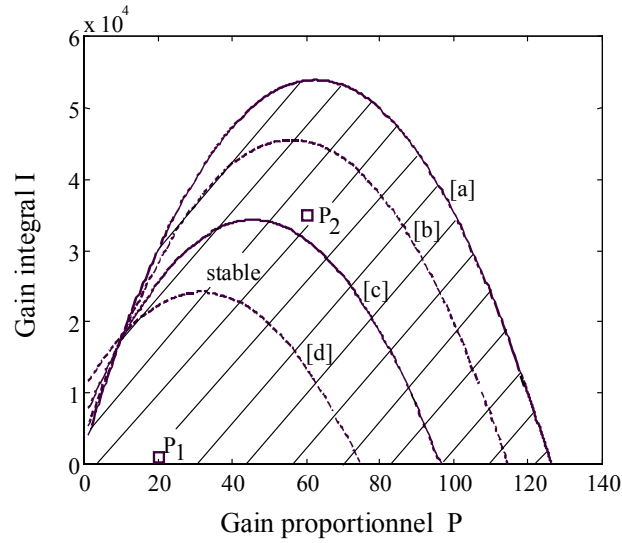


Figure 1.11: Evolution en fonction de la distance pointe-surface du domaine de stabilité de l'oscillateur dans le plan  $(P, I)$  des gains proportionnels et intégraux avec une interaction de Van der Waals. Le domaine de stabilité pour une distance pointe-surface  $D$  infinie et une fréquence d'oscillation  $\nu = \nu_0$  est délimité par la courbe [a] et l'axe des abscisses. Les courbes [b], [c], [d] donnent les domaines de stabilité pour des distances pointe-surface décroissantes ( $D = 15.18, 15.167$  et  $15.16nm$ ). Les paramètres de l'oscillateur pointe-levier sont  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 147305Hz$ ,  $Q = 4750$ ,  $k_l = 40Nm^{-1}$ ,  $A_0 = 15.1nm$ . Extrait de [41].

domaine a toujours pour frontière le point  $(I, P) = (0, 0)$ . Dans ces conditions le choix de valeurs de  $P$  et  $I$  les plus faibles possibles peut sembler indiqué. Cependant le temps de réponse du  $D_{amp}$  est également d'autant plus grand que les valeurs de  $P$  et  $I$  sont faibles, entraînant un retard à la correction de l'amplitude. Cette variation d'amplitude entraîne une variation de la fréquence d'oscillation  $\omega$  nécessaire pour maintenir une phase constante.

Les courbes [b],[c] et [d] de la figure 1.12 montrent les réponses en fréquence de la phase pour 3 amplitudes d'oscillation, avec C.A.G.. La droite  $\Delta$  marque l'ordonnée  $\varphi = -\pi/2$ .

On voit que si l'amplitude est modifiée, la fréquence  $\omega$  doit changer pour maintenir le retard de phase imposé par la boucle d'auto-oscillation. Ceci signifie qu'une variation de l'amortissement peut produire un effet sur la fréquence. Pratiquement, le réglage des gains se fait sans interaction avec la surface en les choisissant les plus faibles possibles avec  $P \neq 0$  et  $I \neq 0$ . La précision du réglage est néanmoins limitée par des potentiomètres conçus pour une gamme de gains beaucoup plus large que celle sur laquelle nous travaillons.

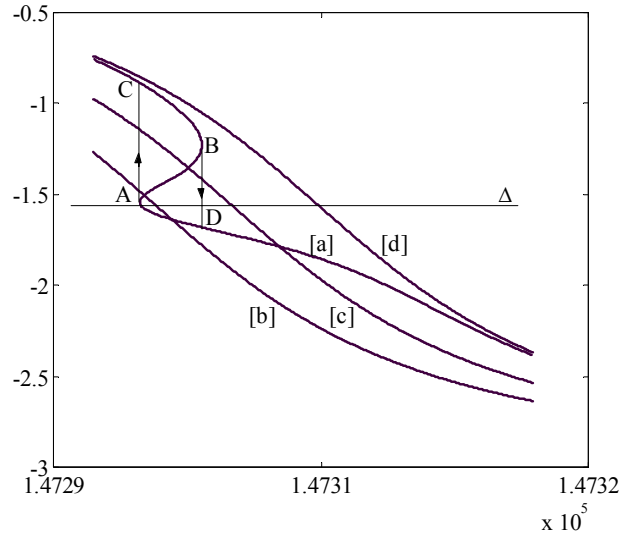


Figure 1.12: Simulations des réponses en fréquence de la phase avec et sans C.A.G.. La droite  $\Delta$  donne la phase imposée par la boucle d'auto-oscillation. La courbe de phase [a] sans C.A.G. présente un cycle d'hystérésis suivant le sens de balayage en fréquence. Les courbes [b] et [c] sont les courbes avec C.A.G. pour  $A = 16.35nm$  et  $A = 16nm$  avec  $D = 17nm$ . On note la disparition de l'hystérésis. La courbe [d] est obtenue avec  $D \rightarrow \infty$  et ne dépend pas de l'amplitude. Autres paramètres:  $Q = 4750$ ,  $\frac{\omega_0}{2\pi} = 147305Hz$ ,  $\frac{HR.}{k_c} = 510^{-29}m^3$ . Cette figure est extraite de l'article [43].

### 1.3.3 Contenu physique des signaux

Le mode non-contact résonant permet une mesure séparée des interactions conservatives et dissipatives. Cette séparation est soumise à certaines conditions sur le temps de mesure, l'oscillateur devant se trouver dans un état quasi-stationnaire, et sur le choix de la valeur de retard de phase du système pointe-levier.

- L'état quasi-stationnaire de l'oscillation est nécessaire: une variation du coefficient d'amortissement peut par exemple produire une variation de fréquence dans le régime transitoire du  $D_{amp}$  (figure 1.12).
- La valeur de retard de phase  $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ , correspondant à la fréquence propre du système pointe-levier sans interaction permet à une variation d'interaction purement dissipative de ne pas influencer sur la fréquence d'oscillation du système. Ce résultat peut se

comprendre par la relation phase-fréquence avant et après une variation du coefficient d'amortissement  $\gamma_0$  ou de manière équivalente une variation du facteur de qualité  $Q$ , telle que celle représentée sur la figure 1.13.

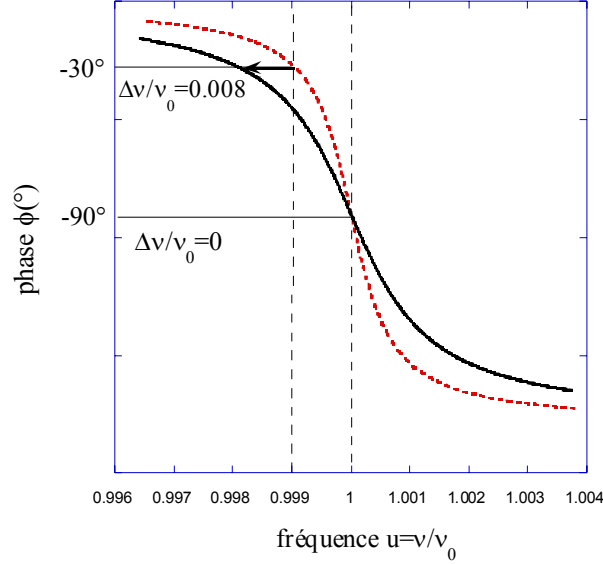


Figure 1.13: Relations phase-fréquence pour 2 facteurs de qualité  $Q = 500$  (trait plein) et  $Q = 1000$  (pointillés). Pour  $(u = 1, \phi = -\frac{\pi}{2})$  le passage de  $Q = 500$  à  $Q = 1000$  ne nécessite aucune variation de fréquence pour maintenir la phase  $\phi = -\frac{\pi}{2}$ . Pour  $(u = 0.999, \phi = -\frac{\pi}{6})$ , la même variation de  $Q$  oblige le système à changer de fréquence pour maintenir le retard de phase de  $-\frac{\pi}{6}$  imposé par la boucle.

### 1.3.4 Relation entre dissipation et signal de Damping

Lorsque l'oscillateur est dans son état quasi-stationnaire on peut utiliser la relation suivante [44][45][46], unifiant les modes NCR et Tapping

$$\sin(\varphi) = -\frac{\nu}{\nu_0} \frac{A}{A_0} \left(1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}\right) \quad (1.14)$$

$\gamma_{int}$  et  $\gamma_0$  sont respectivement les coefficients d'amortissement de l'oscillateur avec et sans interaction.  $A_0$  et  $\nu_0$  sont l'amplitude et la fréquence propre de l'oscillateur harmonique i.e. sans interaction,  $A$  et  $\nu$  sont l'amplitude et la fréquence d'oscillation.

Plaçons nous dans la situation d'une courbe d'approche-retrait du mode NCR où sont détectées les variations de la fréquence d'oscillation  $\nu$  et du signal  $D_{amp}$ .

Sans interaction avec la surface on se place à la résonance en choisissant un retard de phase  $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ . Dans cette situation où la distance pointe surface est grande on a  $\omega(D = \infty) = \omega_0$  et  $A(D = \infty) = A_0$ .

Lorsque l'oscillateur interagit on détecte les variations des signaux de fréquence  $\nu(D) = \nu_0 + \Delta\nu(D)$  et d'amortissement  $D_{amp}(D)$ . Ce dernier est proportionnel à  $a_{exc}(D) = \frac{A_0(D)}{Q}$ , qui varie pour maintenir  $A$  constante. Pour chaque distance pointe-surface l'amplitude propre est donnée par  $A_0(D) = Qa_{exc}(D) = QKD_{amp}(D)$ .

On peut donc écrire avec  $\sin(\varphi) = -1$  dans la relation 1.14

$$D_{amp} = \frac{\nu}{\nu_0} \frac{A}{QK} \left(1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}\right) \quad (1.15)$$

La constante  $K = \frac{Ak_2RGk_1}{k_l}$  ( $mV^{-1}$ ) dépend des gains de la boucle d'auto-oscillation (voir figure 1.9). Avec des déplacements de la fréquence  $\Delta\nu(D)$  inférieurs à la centaine de Hertz et  $\nu_0$  de l'ordre de  $200kHz$ , on obtient  $\frac{\Delta\nu(D)}{\nu_0} < 10^{-3}$ . Les variations du facteur  $\frac{\nu(D)}{\nu_0} \frac{A}{QK}$  sont négligeables devant celles de  $\gamma_{int}(D)$ , d'où finalement

$$D_{amp} = D_{amp0} \left(1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}\right) \text{ en Volts}$$

avec  $D_{amp0} \cong cte$  une fois le réglage des gains de la boucle d'auto-oscillation effectué.

On en conclut que les variations du signal de Damping sont dues à  $\gamma_{int}$ , coefficient de friction décrivant la dissipation due aux interactions avec l'échantillon. Le signal de Damping est une mesure fiable des variations d'interaction non-conservatives.

### 1.3.5 Effets du facteur de qualité $Q$ et du gain $K$

Le signal  $D_{amp0}$ , en Volts, correspondant au coefficient d'amortissement  $\gamma_0$  de l'oscillateur sans interaction pointe-surface est inversement proportionnel au facteur de qualité  $Q$  et au gain  $K$ . Comme  $\frac{1}{Q} = \frac{\gamma_0}{m\omega_0}$  on peut réécrire 1.15 en utilisant  $k_l = m\omega_0^2$

$$D_{amp} = \frac{\omega}{k_l} \frac{A}{K} (\gamma_0 + \gamma_{int}),$$

ce qui permet de voir que pour un gain  $K$  constant l'effet de l'augmentation de  $Q$  est de diminuer le signal en *Volts* correspondant à la dissipation sans interaction pointe-surface. Pour notre machine le  $D_{amp}$  peut varier entre 0 et 11 *Volts*. L'effet d'une variation du facteur de qualité est donc un décalage de la courbe d'amortissement sur l'échelle 0–11V et celui du gain  $K$  une dilatation ou un rétrécissement sur cette même échelle. En pratique il est nécessaire de choisir un gain  $K$  qui permette pour un  $Q$  donné d'insérer l'ensemble de la variation de  $\gamma_{int}$  que l'on veut observer dans la fenêtre 0 – 11V.

Nous en verrons les conséquences sur le contraste des images d'amortissement page 118 et sur les mesures du coefficient d'amortissement au chapitre 2.1.2.

## 1.4 Synthèse

Ce chapitre a permis d'introduire les éléments indispensables à la compréhension des modes dynamiques Tapping et NCR. Ces deux modes utilisent le même type de système pointe-levier vibrant sinusoïdalement. Leur différence réside dans les paramètres de l'oscillation détectés et dans la façon d'atteindre l'état stationnaire i.e. dans leurs régimes d'oscillation transitoires:

- En Tapping la fréquence  $\nu$  et l'amplitude d'excitation  $a_{exc}$  sont constantes et fixées par le piézo-excitateur, le retard de phase  $\varphi$  et l'amplitude d'oscillation  $A$  sont détectées. En NCR l'amplitude d'oscillation  $A$  et le retard de phase  $\varphi$  sont maintenus constants tandis que  $a_{exc}$  et  $\nu$  sont détectés.
- En Tapping le régime d'oscillation transitoire est contrôlé par le facteur de qualité, son temps d'amortissement est donné par  $\tau_s = \frac{2Q}{\omega_0}$ . Par conséquent en Tapping un facteur  $Q$  élevé implique des contraintes importantes sur le temps d'acquisition des signaux. En NCR le régime d'oscillation transitoire dépend uniquement des gains proportionnel et intégral du **C.A.G.**. Le temps de mesure de l'état stationnaire doit donc être supérieur au temps  $\tau_r$  (expression 1.12) et au temps de réponse du **C.A.G.**. L'augmentation du facteur de qualité  $Q$  élevé ne s'accompagne pas dans ce mode d'une augmentation du temps de mesure.

La question de leurs domaines d'utilisation préférentiels et de leurs avantages et inconvénients respectifs sera abordée au fil des chapitres au travers des résultats expérimentaux.



Pour finir rappelons le contenu physique des signaux enregistrés dans l'état stationnaire des deux modes.

mode	<i>forces conservatives</i>	<i>forces dissipatives</i>
<i>NCR</i>	fréquence de résonance $\nu$	signal d'amortissement $D_{amp}$
<i>Tapping</i>	amplitude $A$ , phase $\varphi$	amplitude $A$ , phase $\varphi$

## Chapitre 2

# Modèles de polymères et polymères modèles

Ce chapitre commence par quelques éléments de théories classiques concernant la dynamique des polymères (modèle de Rouse, modèle du tube pour les polymères fondus enchevêtrés), nous décrivons ensuite les effets non-newtoniens, ou de dépendance spatio-temporelle de la viscosité:

Puis on présentera les polymères que nous étudions (copolymères et polyisoprène) et les raisons de leur choix.

### 2.1 Modèles *microscopiques* de la dynamique des polymères enchevêtrés

L'AFM donne accès à la dynamique des polymères à l'échelle des modèles microscopiques qui les décrivent. Ces quelques éléments théoriques nous serviront dans le choix des expériences à réaliser et nous fourniront une grille de lecture pour leur interprétation.

#### 2.1.1 Description des mouvements moléculaires

##### Modèle de Rouse

Le modèle de Rouse [47, 48, 49] décrit la macromolécule comme un enchainement de sous-molécules, assimilées à des billes reliées par des ressorts, l'ensemble étant placé dans un milieu visqueux. C'est une chaîne dite fantôme, c'est-à-dire que l'influence des

croisements possibles, ou contacts, entre sous unités éloignées le long de la chaîne n'est pas prise en compte.

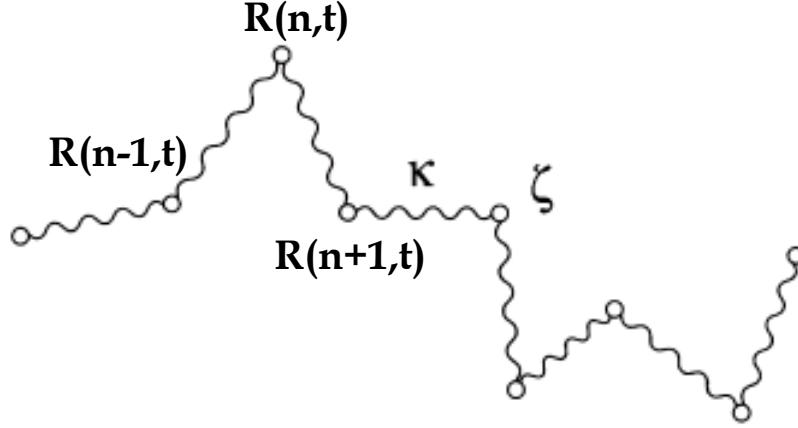


Figure 2.1: *Modèle de Rouse d'une macromolécule de polymère non enchevêtrée. La chaîne est décrite par une succession de  $N_R$  billes reliées par des ressorts de raideur  $\kappa$ . Chaque bille est soumise à une force de friction de coefficient  $\zeta$ . Extrait de [49].*

Les segments inter-billes ont une longueur  $b = \sqrt{g}a$ , avec  $g$  le nombre de monomères constituant la sous-molécule et  $a$  la taille d'un monomère. Sur ces billes agissent des forces de friction de coefficient  $\zeta = g\zeta_0$ . La raideur des ressorts gouvernée par un comportement élastique d'origine entropique est donnée par  $\kappa = \frac{3k_B T}{b^2}$ .

L'évolution temporelle du vecteur position  $R(n, t)$  de la bille numérotée  $n$  est gouvernée, pour  $n$  compris entre 0 et  $N_R$  par:

$$-\zeta \frac{\partial R(n, t)}{\partial t} + \kappa [(R(n+1, t) - R(n, t)) + (R(n-1, t) - R(n, t))] = 0 \quad (2.1)$$

L'équation exprime les forces agissant sur la bille  $n$ : forces de rappel élastiques dues à l'extension des ressorts la reliant aux billes numéro  $n+1$  et  $n-1$ , et force de frottement. L'hypothèse de localité de l'interaction permet de ne considérer que la ou les billes premières voisines de la bille  $n$ .

Dans la limite où  $n$  est une variable continue on peut écrire  $R(n+1, t) - R(n, t) = \frac{\partial R(n, t)}{\partial n}$  et l'équation devient

$$-\zeta \frac{\partial R(n, t)}{\partial t} + \kappa \frac{\partial^2 R(n, t)}{\partial n^2} = 0 \quad (2.2)$$

Les conditions aux limites imposées - pas de forces de rappel appliquées aux deux billes situées aux extrémités - impliquent

$$\frac{\partial R(0, t)}{\partial n} = \frac{\partial R(N_R, t)}{\partial n} = 0$$

Les solutions de l'équation 2.2 peuvent être exprimées en termes de modes propres d'ordre  $p$

$$R(n, t) = \sum_{p=0}^{N_R} \cos\left(\frac{\pi p n}{N_R}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) X_p \quad (2.3)$$

$X_p$  étant l'amplitude du mode  $p$ . Les temps  $\tau_p$  sont donnés par la relation

$$\tau_p = \frac{\zeta b^2}{6\pi^2 k_B T} \left(\frac{N_R}{p}\right)^2 \quad (2.4)$$

Le temps de relaxation  $\tau_p$  correspond au temps de retour à une conformation d'équilibre, après déformation d'une portion de chaîne contenant un nombre de billes  $\frac{N_R}{p}$ , le temps  $\tau_1$  étant le temps de relaxation de l'ensemble de la chaîne après déformation.

On peut également assimiler  $\tau_p$  au temps nécessaire pour qu'une portion de chaîne contenant un nombre de segments  $n_p = \frac{N_R}{p}$  diffuse sur sa longueur Gaussienne  $L = b\sqrt{\frac{N_R}{p}}$ . L'équation de la diffusion  $2D\tau_p = L^2$  et la relation d'Einstein  $D = \frac{k_B T}{\frac{N_R}{p}\zeta}$  permettent de

retrouver l'expression 2.4 au facteur  $\frac{1}{3\pi^2}$  près. Mais le choix du nombre de monomères par segment inter-billes est presque totalement arbitraire: il doit simplement être suffisamment grand pour que le segment puisse être considéré comme Gaussien et suffisamment petit pour que le nombre de segments par chaîne soit grand. Il nous paraît plus instructif d'exprimer le temps de relaxation en termes du nombre  $M$  de monomères contenus dans une portion de chaîne, quantité que nous pouvons relier à nos observables expérimentales.

Le temps de relaxation  $\tau_M$  d'un segment de  $M$  monomères s'obtient en utilisant l'équation de la diffusion avec  $L = a\sqrt{M}$  en supposant que la longueur de persistance est peu différente de la longueur  $a$  d'un monomère et  $D = \frac{k_B T}{M\zeta_0}$  ce qui revient à remplacer  $b = a\sqrt{g}$ ,  $\zeta = g\zeta_0$ ,  $\frac{N_R}{p} = \frac{M}{g}$  dans 2.4:

$$\tau_M = \frac{a^2 \zeta_0}{6\pi^2 k_B T} M^2 \quad (2.5)$$

Dans les deux paragraphes suivants nous exprimerons les temps de relaxation en termes de nombres de monomères  $M$ .

Le modèle de Rouse met en jeu des molécules non enchevêtrées, cependant la plupart des théories décrivant la dynamique de chaînes confinées dans un tube (telle que la théorie de Doi-Edwards) sont basées sur ce modèle. De plus on peut considérer que dans un domaine d'échelles spatiales ou de temps où les enchevêtrements ne sont pas "vus" la dynamique des chaînes peut être décrite par le modèle de Rouse. Ceci concerne les tailles de particules inférieures à la distance entre enchevêtrements et les perturbations de durées trop courtes pour que la relaxation de l'échantillon se fasse par un mouvement de reptation des chaînes. Néanmoins, pour des échelles spatiales inférieures à la taille d'un segment inter-billes, le modèle de Rouse n'est pas valide par construction [50, 51]. En d'autres termes la loi de puissance de Rouse pour les temps de relaxation n'est a priori exploitable que pour des échelles spatiales entre  $b$  et la distance bout à bout de la chaîne  $R \sim a\sqrt{N}$  pour la chaîne libre, ou entre  $b$  et la distance entre enchevêtrements pour un réseau de chaînes enchevêtrées.

### Mouvement de reptation

Un système concentré de chaînes suffisamment longues constitue, pour une chaîne test identique, un réseau temporaire dont la maille comporte  $N_e$  monomères, avec  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements. Le mouvement de l'ensemble de cette chaîne le long de son propre contour est supposé se faire avec un frottement proportionnel à la longueur de la chaîne. Les mouvements perpendiculaires à ce contour, dès que leur échelle dépasse la longueur d'enchevêtrement  $a\sqrt{N_e}$  nécessitent d'entraîner les chaînes environnantes et sont donc fortement inhibés, la chaîne test est donc contrainte à un mouvement évoquant la reptation [52]. Dans ces conditions l'image d'un tube aux parois infranchissables de diamètre  $d_t = a\sqrt{N_e}$  entourant la chaîne a été proposée, permettant de calculer des propriétés dynamiques variées pour un système de chaînes enchevêtrées à l'équilibre, sous forte contrainte ou écoulement rapide [53, 54, 55, 56, 57].

Dans son tube, la chaîne fluctue le long de son propre contour. Ces fluctuations produisent une diffusion unidimensionnelle de la chaîne le long du tube. Le coefficient de diffusion curvi-linéaire correspondant est inversement proportionnel à l'indice de polymérisation total  $N$  :

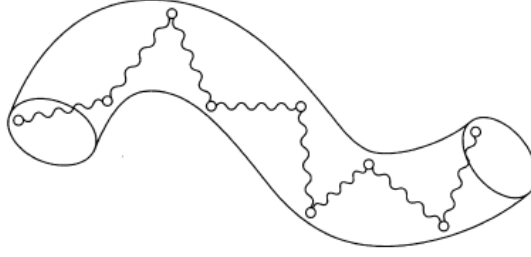


Figure 2.2: Chaîne contenue dans son tube d'Edwards. Extrait de [49].

$$D = \frac{k_B T}{N \zeta_0} \quad (2.6)$$

Le temps nécessaire à la chaîne pour diffuser sur la longueur du tube  $L_t$  et s'en échapper est appelé temps de reptation  $\tau_{rep}$ , d'où la relation

$$2D\tau_{rep} = L_t^2 \quad (2.7)$$

La longueur de contour du tube est égale au nombre de segments entre enchevêtrements multiplié par leur distance bout à bout  $L_t = a\sqrt{N_e} \frac{N}{N_e}$ . On en déduit le temps de reptation par les relations 2.6 et 2.7

$$\tau_{rep} = \frac{a^2 \zeta_0}{2k_B T} \frac{N^3}{N_e} \quad (2.8)$$

Expérimentalement  $\tau_{rep}$  s'avère proportionnel à  $N^\alpha$  avec  $\alpha$  entre 3.2 et 3.6 et une valeur typique de 3.4.

### Temps de relaxation et viscosité

Le temps de relaxation  $\tau_e$  d'un segment entre enchevêtrements est obtenu en prenant  $M = N_e$  dans l'expression 2.5

On a la relation suivante entre  $\tau_e$  et le temps de reptation  $\tau_{rep}$  :

$$\frac{\tau_{rep}}{\tau_e} \sim 3\pi^2 \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (2.9)$$

On peut donc évaluer le temps  $\tau_e$  en connaissant le temps de relaxation terminal  $\tau_{rep} \simeq 0.1s$  (voir page 56) et le nombre  $N$  de monomères par molécule. Pour un polyisoprène d'indice de polymérisation  $N = 3000$ , et pour  $N_e = 100$  (valeurs déduites pour un polyisoprène de masse  $M_w = 205KDa$ ) on en déduit avec  $\alpha = 3.6$ ,  $\tau_e \simeq 10^{-8}s$ . Pour des chaînes telles que  $N \gg 1$ ,  $\tau_{rep}$  est donc beaucoup plus long que  $\tau_e$ .

Mais  $\tau_{rep}$  est également plus long que le temps de relaxation le plus long de Rouse, obtenu en prenant  $M = N$  dans l'expression 2.5:  $\frac{\tau_{rep}}{\tau_N} = 3\pi^2 \frac{N}{N_e}$ .

Ce fossé entre temps de relaxation est à l'origine du plateau caoutchoutique observé dans la réponse temporelle ou fréquentielle des polymères enchevêtrés. La viscosité est donnée par  $\eta = E\tau_{rep}$  avec  $E = \frac{kT}{N_e a^3}$  le module élastique de plateau. La proportionnalité entre viscosité  $\eta$  et temps de relaxation amène également à prévoir une large différence pour  $\eta$  suivant que le déplacement d'un objet met en jeu des mouvements de type Rouse ou nécessite la reptation des chaînes. C'est ce que nous allons voir maintenant.

### 2.1.2 Lois d'échelles dynamiques

Le concept de viscosité est un concept à l'origine macroscopique. La force visqueuse  $F$  exercée sur une sphère de rayon  $R$  se déplaçant à la vitesse  $V$  dans un liquide visqueux Newtonien [58] dépend linéairement du rayon  $R$  pour les petits nombres de Reynolds (voir chap. III).

$$F = 6\pi\eta RV \tag{2.10}$$

Pour décrire le déplacement de particules microscopiques dans un polymère enchevêtré on ne peut supposer qu'il y ait proportionnalité entre la taille et la force.

Une particule de taille légèrement inférieure à la distance entre enchevêtrements ou diamètre du tube d'Edwards  $d_t$  ne "voit" pas les enchevêtrements. Elle peut se déplacer sans entraîner de mouvement d'ensemble, ou de reptation forcée, des chaînes avec lesquelles elle entre en contact. Les segments de chaînes situés à proximité de la sphère sont simplement écartés sur son passage. Ce déplacement de segments de chaînes ne nécessite qu'un changement de conformation à l'intérieur du tube, car la taille de la particule est inférieure à son diamètre et peut donc se faire sans désenchevêtrement.

Par contre une particule de taille légèrement supérieure à  $d_t$  entraîne des mouvements de chaînes à une échelle supérieure à ce diamètre. D'où la nécessité de désenchevêtrer

pour se déplacer.

La sphère se trouve donc piégée dans un réseau de chaînes dont elle doit défaire les nœuds pour se déplacer. Son déplacement va mettre en jeu un nombre de monomères beaucoup plus important et la force nécessaire à son mouvement à la vitesse  $V$  sera également beaucoup plus importante malgré une variation de taille faible.

L'augmentation de la force visqueuse n'est donc pas proportionnelle à la taille  $\phi$  de la particule. Si on veut décrire ce comportement en termes de viscosité il faut utiliser une viscosité dépendante d'échelle présentant un saut pour une taille  $d_t$  [59].

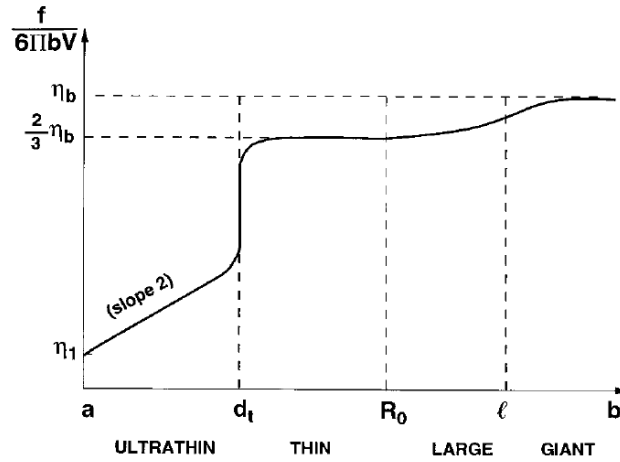


Figure 2.3: Prédiction [59] pour la viscosité  $\eta = \frac{f}{6\pi bV}$  d'un polymère fondu enchevêtré en fonction de la taille  $b$ , en échelle Log-Log. Les tailles caractéristiques considérées sont  $a$ , la taille d'une unité monomérique,  $d_t$  le diamètre du tube d'Edwards,  $R_0$  le rayon de giration et  $l \simeq a\eta_b/\eta_1$  la longueur d'extrapolation de Navier, avec  $\eta_1$  et  $\eta_b$  les viscosités monomérique et macroscopique. Quatre régimes sont distingués pour les particules "ultrafines" ( $\phi < d_t$ ), "fines" ( $d_t < \phi < R_0$ ), "larges" ( $R_0 < \phi < l$ ) et "géantes" ( $\phi > l$ ).

Sur la figure 2.3 sont résumées (en échelle  $Log - Log$ ) les prédictions pour la viscosité d'une particule sphérique se déplaçant dans un polymère fondu pour des échelles allant de  $a$  (taille d'un monomère) à une taille macroscopique. On peut distinguer trois régimes, et donc deux transitions.

Le premier régime correspond au déplacement de particules de tailles  $\phi$  inférieures au diamètre du tube  $d_t$ . Cette situation est supposée équivalente au déplacement dans un polymère non-enchevêtré d'indice de polymérisation  $N_\phi = \frac{\phi^2}{a^2}$ .

La viscosité  $\eta$  d'un liquide de chaînes de Rouse non enchevêtrées est proportionnelle



à leur indice de polymérisation  $N$ :

$$\eta = \eta_m N \quad (2.11)$$

En supposant donc que la viscosité à une échelle  $\phi < d_t$  est similaire à celle d'un liquide de chaînes de Rouse d'indice de polymérisation  $N_\phi$ , on en déduit:

$$\eta(\phi) = \eta_m \frac{\phi^2}{a^2} \quad (2.12)$$

Quand la taille  $\phi$  de la sphère devient supérieure à  $d_t$ , son mouvement nécessite un désenchevêtrement, ce qui va réduire considérablement sa mobilité si la longueur  $N$  des chaînes est grande. C'est l'origine de la première transition, sous la forme d'un saut vers une viscosité macroscopique pour une taille  $\phi = d_t$ .

- Pour  $\phi < d_t$  la dépendance spatiale est donnée par le modèle de Rouse  $\eta \approx \phi^2$ .
- Pour  $\phi > d_t$  apparaît un saut d'une viscosité moléculaire vers une viscosité de l'ordre de  $\eta_B$ , viscosité macroscopique (figure 2.3). Pour les échelles spatiales plus grandes, la dépendance en taille devient marginale, avec une augmentation d'un facteur  $\frac{3}{2}$  entre  $d_t \simeq 4nm$  et une taille  $l$  de l'ordre du  $\mu m$ .

### AFM et loi d'échelles dynamiques sur les polymères

Pour tester ces lois d'échelle des expériences de diffusion Rayleigh visant à mesurer les coefficients de diffusion de particules colloïdales ont été proposées. Mais la préparation d'échantillons comprenant des particules colloïdales incluses est difficile et la stabilité des particules doit être bonne [60]. Dans ces conditions l'utilisation de l'AFM semble être une alternative pour confronter ces prédictions à l'expérience. Lors d'une courbe d'approche-retrait, une indentation croissante de la pointe dans la surface entraîne une variation de taille et de forme de l'objet indenté. Si la pointe a une forme adéquate on aura une augmentation significative de sa section, passant d'une échelle inférieure à  $d_t$  à une échelle supérieure à  $d_t$  pour des variations d'indentation de l'ordre de la dizaine de nanomètre. On a donc la possibilité, en faisant varier l'indentation, de réaliser une expérience équivalant à une variation continue de la taille de l'objet. On dispose ainsi de "milliers" de tailles de billes différentes en faisant varier l'indentation de la pointe.

### 2.1.3 Effets pseudo-plastiques

Les lois d'échelles ont le mérite d'ordonner de façon simple les observations expérimentales a priori disparates de systèmes complexes. Cependant, dans nombre de cas, elles masquent des difficultés pour l'expérimentateur. Le problème principal est de s'affranchir des caractéristiques non universelles telles que l'influence de la constitution chimique des unités monomères.

Pour ce qui est de la description de la conformation statistique des chaînes la situation est bien établie. Dans la plupart des cas il suffit d'introduire la notion de longueur de persistance traduisant les effets de corrélation locale entre unités monomères. Une fois cette opération réalisée, c'est le rapport de la longueur totale de la chaîne sur la longueur de persistance qui détermine la description adéquate de la chaîne : bâtonnet, semi-flexible, chaîne en pelote décrite par une marche aléatoire ou à volume exclu si elle se trouve en bon solvant. A partir de ces descriptions nombre de propriétés peuvent être prédites : compacité de la chaîne, pression osmotique pour les chaînes en solution, élasticité.

Pour les propriétés dynamiques, la situation est moins claire surtout lorsqu'il s'agit de décrire le comportement d'un réseau de chaînes enchevêtrées. La difficulté majeure provient du fait que le système possède différents spectres de temps de relaxation. Les temps caractéristiques du réseau définis pour une densité d'enchevêtrement donnée pour laquelle la conformation des chaînes est à l'équilibre et les temps caractéristiques d'équilibre de la chaîne elle-même.

Lorsque le réseau est hors équilibre des effets non-linéaires apparaissent: outre la dépendance en fonction de l'échelle spatiale, les polymères présentent une dépendance de la viscosité en fonction d'un paramètre faisant intervenir à la fois l'espace et le temps, le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ .

La plupart d'entre eux (et c'est le cas de tous les polymères étudiés ici: voir figure 2.11 et la référence [61]) présentent un comportement pseudo-plastique ou rhéo-fluidifiant (shear-thinning behaviour en anglais) dont un exemple est donné sur la figure 2.4. A faible gradient de vitesse ( $\dot{\gamma} = \frac{\partial V}{\partial z}$  pour un écoulement de Couette plan) on observe une stricte proportionnalité entre la contrainte et le gradient de vitesse, autrement dit la viscosité a une valeur constante  $\eta_0$ . Puis une décroissance de  $\eta$  apparaît pour des gradients de vitesse  $\tau_\eta^{-1}$  de l'ordre de l'inverse du temps de reptation  $\tau_{rep}$ . Pour les gradients de vitesse élevés le

rapport  $\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_0}$  a un comportement universel [62][63][64] (solutions semi-diluées et polymères fondus):

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_0} \propto (\dot{\gamma} \tau_\eta)^{-0.8}. \quad (2.13)$$

La modélisation de ce comportement a donné lieu a de nombreux travaux théoriques, [65, 66, 67, 68], pour les polymères. Plus généralement on retrouve ce type de comportement pour les verres dits mous.(soft glassy materials).

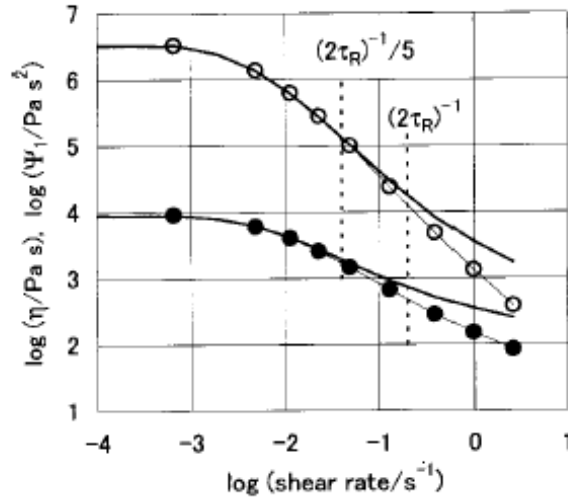


Figure 2.4: Tracé en échelle Log-Log de la viscosité réduite  $\eta$  et de la différence de contraintes normales  $\Psi_1$  en fonction du taux de cisaillement réduit  $\dot{\gamma}$ . Le temps  $\tau_\eta$  est proche du temps de reptation  $\tau_{rep}$ .  $\eta_0$  est la valeur limite de la viscosité pour les gradients de vitesse  $\dot{\gamma}$  faibles. Extrait de la référence [69].

Dans le cas d'une pointe MFA en mode oscillant on peut obtenir une évaluation de  $\dot{\gamma}$  en supposant que la pointe qui atteint une indentation de  $\delta$  dans la surface en un temps  $t = \frac{\tau_{rés}}{2}$  crée une perturbation de vitesse dans l'échantillon qui s'évanouit sur une distance  $d$  de l'ordre de la taille de l'objet, que nous prendrons égale à  $\delta$ . On obtient  $\dot{\gamma} = \frac{V}{d} = \frac{\delta}{t \delta} = \frac{2}{\tau_{rés}}$ . On peut donc encadrer le gradient de vitesse entre  $10^7 s^{-1}$  et  $2 \cdot 10^5 s^{-1}$ , limite inférieure où la pointe passe une demi-période dans l'échantillon. Ces valeurs très

élevées et la relation 2.13 permettent de prévoir qu'une nanopointe oscillant à  $200kHz$  rencontre des viscosités très inférieures à  $\eta_0$ , même lorsqu'un désenchevêtrement intervient.

Pour illustrer ces phénomènes de viscoélasticité non linéaire, nous avons choisi de présenter un travail récent d'Inoue et al [69] se situant dans la lignée des travaux initiaux de Menezes et Graessley [70]. Ces auteurs ont étudié l'évolution temporelle de la viscosité et de la différence des contraintes normales pour différentes valeurs du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et l'évolution temporelle du module de relaxation  $G(t, \gamma)$  pour différentes valeurs du gradient de déformation  $\gamma$ . L'échantillon qu'ils utilisent est une solution semi-diluée de polystyrène enchevêtré de masse  $5,4MDa$ , dont le temps de Rouse le plus long est  $\tau_R = 2,4s$ , le temps de reptation  $\tau_{rep} = 310s$  et la valeur du module du plateau caoutchoutique  $210Pa$ .

Dans la limite des faibles taux de cisaillement  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , la viscosité et la différence des contraintes normales croissent avec le temps jusqu'à atteindre un plateau (figure 2.5) indépendant de  $\dot{\gamma}$ . Les plateaux de la figure 2.5 correspondent aux points de mesure de la figure 2.4.

Aux forts taux de cisaillement un " overshoot " d'autant plus marqué que le gradient de vitesse est élevé est systématiquement observé. Pour la différence des contraintes normales, l'arrondi apparaît à partir d'un taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = (2\tau_R)^{-1}/5$ . Aux très forts taux de cisaillement, la position de ce maximum n'évolue plus pour se fixer aux valeurs  $2\tau_R$  et  $4\tau_R$  respectivement pour la viscosité et la différence de contraintes normales. D'après Inoue et al. ces mesures aux forts taux de cisaillement montrent que le temps de Rouse le plus long est celui qui déterminera la présence de cette bosse. A partir des mesures de relaxation de contrainte dont ils déduisent l'évolution du module de relaxation, les auteurs montrent que la fonction d'amortissement, fonction qui caractérise l'affaiblissement du réseau en fonction de la valeur du gradient de déformation, dépend explicitement du temps pour des temps inférieurs à  $100s$ , soit  $40\tau_R$ . Ce résultat amène à considérer que dans le cas de l'amortissement du module de relaxation des processus de relaxation moléculaire de durée beaucoup plus longue que  $\tau_R$  sont mis en jeu..

Ces comportements non-Newtoniens de la viscosité sont caractéristiques des fluides complexes pour lesquels des échelles spatiales grandes par rapport à l'échelle atomique contrôlent le comportement visqueux. On peut retrouver des comportements similaires dans les verres dits mous [71]. C'est par exemple le cas de la Laponite [72], assemblée de disques de  $25nm$  de diamètre et  $1nm$  de hauteur. L'arrangement de ces disques s'améliore avec le temps, et les disques sont de plus en plus enserrés dans une cage formée par leurs premiers

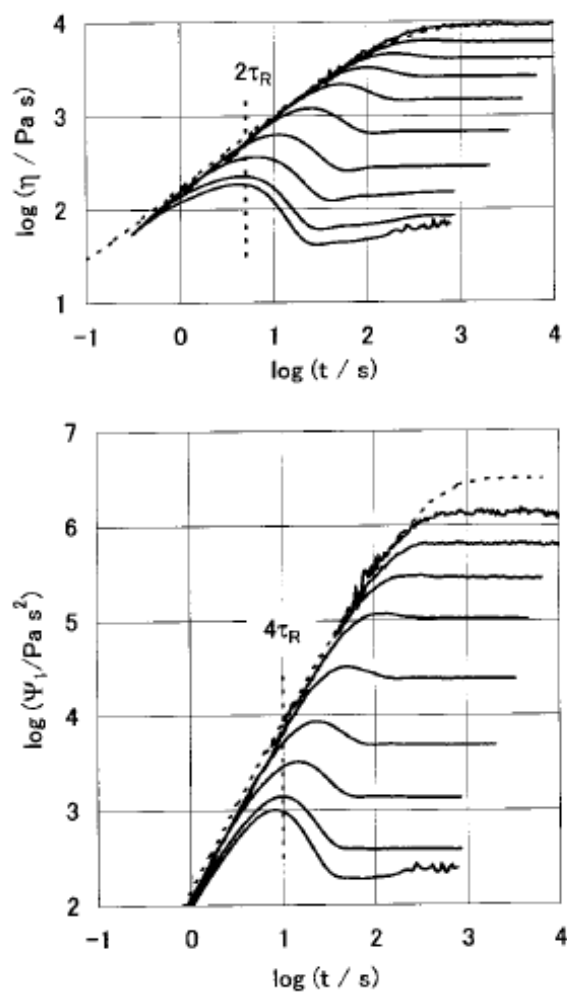


Figure 2.5: Démarrages d'écoulements de Couette plan (shear flows). Viscosité et différence de contrainte normale  $\Psi_1$  en fonction du temps pour différents gradients de vitesse. De haut en bas le faisceau de courbes correspond à une augmentation du gradient de vitesse. Extrait de [69].

voisins. En parallèle, la viscosité du milieu augmente ainsi que le temps caractéristique de diffusion d'une particule dans cette suspension colloïdale. Lorsque le taux de cisaillement augmente, la viscosité diminue, la loi est similaire à celle donnée par l'équation 2.13 avec un exposant  $n = 0,9$ . Le réseau se déstructure et il faut à nouveau laisser au système le temps de s'organiser pour augmenter la viscosité. La encore on a des interactions hydrodynamiques à longue portée reliées à la structure du réseau qui se met en place. Notons également que lors d'expériences de frottement on peut observer un affaiblissement des forces de cisaillement quand  $\dot{\gamma}$  augmente sur des fluides complexes [73][74][75].

## 2.2 Copolymères triséquencés

### 2.2.1 Choix des copolymères comme objets modèles pour l'AFM

Les copolymères multiséquencés sont des macromolécules formées de segments de compositions chimiques différentes reliés de manière covalente. Si le mélange des différents segments est défavorable énergétiquement, leur tendance à la séparation, inhibée par la liaison covalente qui les unit, va aboutir à une séparation de phase de taille nanométrique, la taille des nanodomains étant de l'ordre de celle des segments.

Notre étude porte sur des copolymères triséquencés symétriques vitreux-élastomère-vitreux, dont une macromolécule peut se représenter par la séquence **A-B-A** (fig.2.6). Les segments **A** extérieurs ont une température de transition vitreuse  $T_g$  très supérieure à l'ambiante, le segment central **B** a une  $T_g$  inférieure à la température ambiante. Les domaines vitreux dans lesquels sont ségréguées les parties rigides **A** appartenant à différentes macromolécules servent de nœuds pour les domaines élastomériques **B**.

Dans un polymère réticulé l'absence d'écoulement est due à la présence de liaisons covalentes reliant les chaînes, le pontage inter-chaînes empêchant les mouvements de reptation. Ces liaisons covalentes ne permettent pas de fondre l'élastomère pour le remodeler sans détruire également les liaisons constituant les macromolécules, d'où la difficulté de recyclage des élastomères. Une solution est d'utiliser des matériaux constitués de chaînes unies par des interactions secondaires ou non-covalentes, telles que les liaisons ioniques ou hydrogènes ou les interactions de Van der Waals. Les copolymères font partie de ces matériaux: un recuit à  $T > T_g$ , température de transition vitreuse des parties **A**, suivi d'un refroidissement permet de les remodeler, d'où l'appellation d'élastomères thermoplastiques.



Figure 2.6: *Macromolécule linéaire de copolymère triséquencé. Un segment central élastomère est lié de manière covalente à deux segment vitreux. Chaque segment contient un seul type de monomère.*

Dans le cadre de cette étude, dès lors que les copolymères présentent une structure quasi-périodique bien définie, ils deviennent des systèmes idéaux pour évaluer les capacités de l'AFM dynamique à détecter des variations de propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre.

Lorsque la synthèse est contrôlée avec des polydispersités proches de 1 la séparation de phase des copolymères triséquencés est quasi-périodique. La taille de cette "quasi-période" est de quelques dizaines de nanomètres ce qui convient particulièrement bien à notre appareil puisque le rayon de courbure de l'apex des pointes AFM dynamique est compris entre 2 et 30 nanomètres. Les deux phases ont des propriétés mécaniques différentes qui peuvent être détectées en mode image (figure 2.7) ou courbe d'approche-retrait.

Le gradient de propriétés viscoélastiques va bien entendu dépendre des propriétés intrinsèques des deux espèces chimiques constituant les séquences **A** et **B** mais également de leur ségrégation.

### 2.2.2 Transition ordre-désordre

Suivant les longueurs relatives des différentes séquences, la séparation de phase va avoir lieu sous forme de réseaux quasi-périodiques différents. La séparation de phase est le résultat de la compétition entre contributions enthalpique et entropique. Les interactions enthalpiques, par exemple les forces de Van der Waals dispersives, vont amener à la séparation de phase, entraînant une diminution de l'entropie du système, défavorable à cette séparation. Considérons un copolymère biséquencé d'indices de polymérisation respectifs  $N_A$  et  $N_B$  pour les segments vitreux et élastomères. Pour  $N_A \ll N_B$ , la séparation

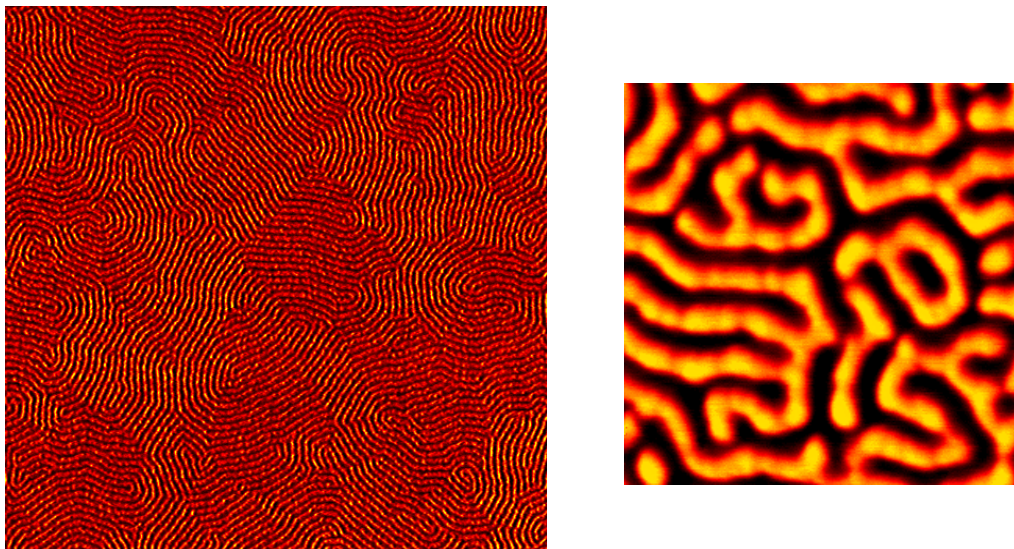


Figure 2.7: Surfaces de copolymères triblocs imagées en mode Tapping. A gauche image de  $2\mu m \times 2\mu m$  d'un copolymère PMMA-PnBuA-PMMA, 10 – 50 – 10KDa. A droite, image ( $\times 4$ ) de  $500nm \times 500nm$  d'un copolymère PMMA-PIOA-PMMA comportant 36.4% de PMMA.

de phase a lieu sous forme de sphères vitreuses dans une matrice élastomère, adoptant une structure cubique centrée. Pour des  $N_A$  plus grands, mais avec  $N_A < N_B$  apparaît une structure de cylindres vitreux dans une matrice élastomère, arrangés sous forme d'un réseau hexagonal. Puis, pour  $N_A \cong N_B$ , apparaît une phase lamellaire. Pour  $N_A > N_B$  les phases sont inversées et le rôle de matrice revient à la partie vitreuse.

La séparation de phase a lieu de façon d'autant plus complète que l'effet enthalpique domine par rapport à l'effet entropique.

Pour décrire l'effet enthalpique on utilise le paramètre de Flory-Huggins  $\chi$ :

$$\chi = \frac{2\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{k_B T}$$

où  $\varepsilon_{ij}$  est l'énergie d'interaction entre deux segments adjacents non liés chimiquement. Il représente le coût énergétique par rapport à  $k_B T$  du mélange et détermine la solubilité entre les deux espèces chimiques. Le paramètre  $\chi N$ , où  $N = N_A + N_B$  le nombre total de monomères par chaîne, quantifie la tendance à la séparation de phase d'un copolymère: plus il est élevé plus la ségrégation est favorisée. Les deux paramètres contrôlant la ségrégation sont donc le coût énergétique du mélange entre espèces et le nombre



de monomères par chaîne.

Le tableau suivant donne le degré de ségrégation en fonction du produit  $\chi N$  :

$\chi N \ll 10$	pas de séparation de phase
$\chi N \sim 10$	régime de faible ségrégation
$10 < \chi N < 100$	régime de ségrégation intermédiaire
$\chi N > 100$	régime de forte ségrégation

La transition ordre-désordre se produit pour  $\chi N \sim 10.5$  (figure 2.8).

La position des transitions en fonction des proportions des différentes séquences dépend du nombre de séquences biséquencé, triséquencé ou multiséquencé, et de la composition chimique [51]. Mais la succession de phases sphériques, cylindriques et lamellaires semble persister quel que soit le nombre de séquences, du moins pour les copolymères comportant deux espèces chimiques.

### 2.2.3 Caractéristiques des copolymères étudiés

Ce sont des copolymères triséquencés **PMMA**-élastomère-**PMMA**, avec des nœuds vitreux constitués de Poly(méthylmétacrylate) ou **PMMA**.. Selon que la séquence élastomère est un poly(n-butylacrylate) (**PnBuA**), un poly(isooctyl acrylate) (**PIOA**) ou un polybutadiène (**PB**) on les appelle respectivement **MnBM**, **MAM** ou **MBM**. Leurs structures chimiques sont données par les figures 2.9 et 2.10. Le poids moléculaire des séquences du **MnBM** est de 10-50-10KDa, celui du **MBM** est 6-50-6KDa. Le choix s'est porté sur le **MnBM** 10-50-10KDa pour son organisation de surface en zébrures restant parallèles sur des domaines de plusieurs centaines de nanomètres (figure 2.7). Cela permet d'obtenir une périodicité quasi-sinusoïdale des propriétés physiques, lorsque l'on effectue une section ou une série de courbes d'approche-retrait perpendiculaires à ces zébrures.

Le tableau suivant donne les températures de transition vitreuses  $T_g$  des quatres composants à l'état d'homopolymère.

<i>Polymère</i>	$T_g$ (°C)
<b>PMMA</b>	140
<b>PnBuA</b>	-45
<b>PIOA</b>	-50
<b>PB</b>	-90

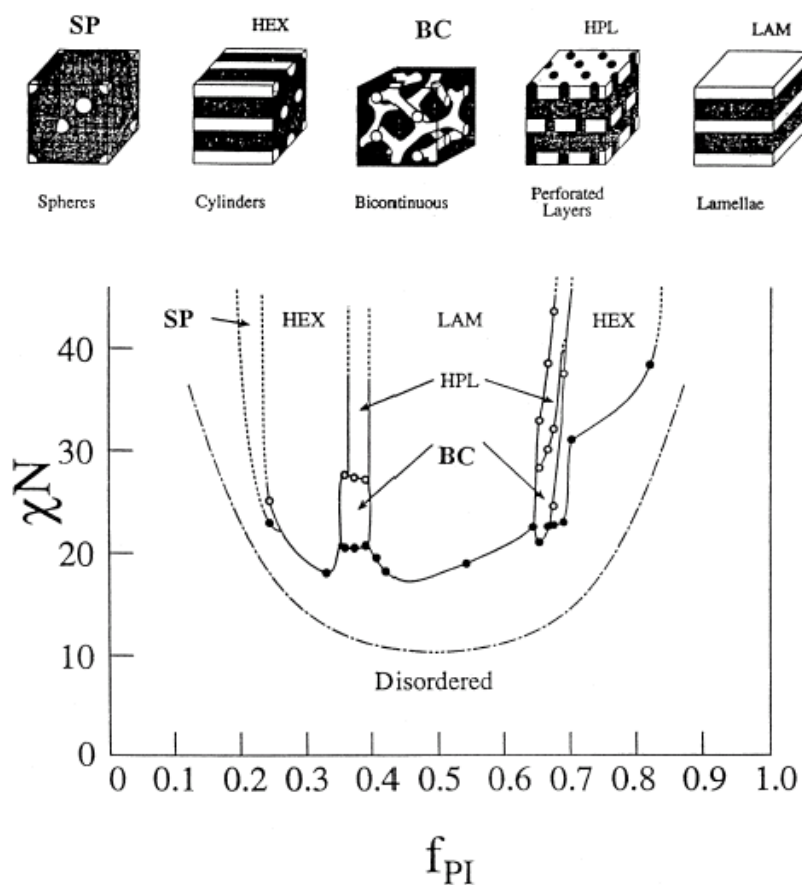


Figure 2.8: Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc PI-PS avec les structures tridimensionnelles correspondantes.  $f_{PI}$  est la fraction de polyisoprène. La parabole représentant la transition ordre-désordre, passage d'une phase homogène à une nanoséparation de phase, est calculée. Extrait de [76].

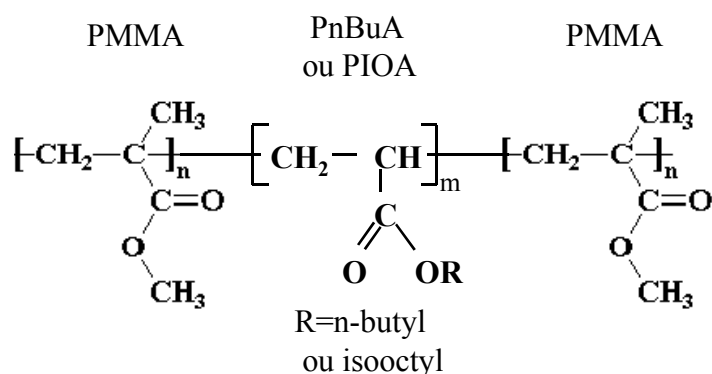


Figure 2.9: Formule chimique des copolymères PnBuA avec R=n-butyl et PIOA avec R=isooctyl. Les indices n et m sont les indices de polymérisation des deux segments. Extrait de [77].

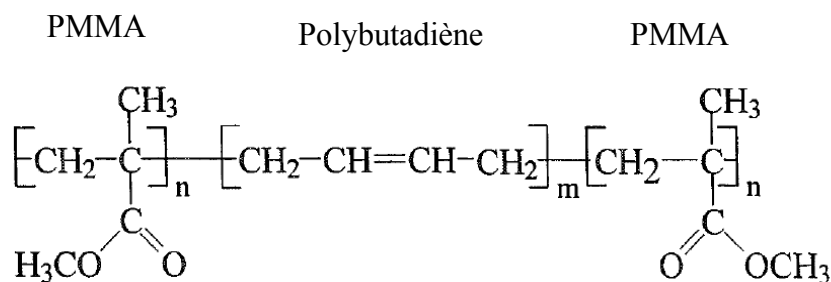


Figure 2.10: Formule chimique du copolymère MBM. Extrait de [77]

Les  $T_g$  des 4 composantes élastomères sont très inférieures à la température ambiante. Dans le cas du copolymère triséquencé **PMMA-PnBuA-PMMA**,

des mesures mécaniques [61] révèlent l'existence de deux  $T_g$  correspondant à la phase élastomère et à la phase vitreuse. On constate un déplacement de ces  $T_g$  suivant les proportions de vitreux et d'élastomère. L'augmentation de 9 à 50% de la proportion de **PMMA** pour une séquence centrale **PnBuA** de poids moléculaire fixe  $M_w = 10^5 Da$ , fait passer la  $T_g$  de la phase élastomère de  $-34$  à  $-43^\circ C$  et celle de la phase vitreuse de  $60$  à  $137^\circ C$  [61]. Cette augmentation de l'écart des  $T_g$  avec la proportion de **PMMA** correspond à une amélioration de la ségrégation des deux types de segments quand la proportion de **PMMA** augmente.

Notons également que ces échantillons présentent un comportement non-Newtonien pseudo-plastique. La figure 2.11 donne la dépendance en taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = \nu$  de la viscosité complexe  $\eta^* = |\eta^*(\nu)|$  à plusieurs températures pour un copolymère MnBM de poids moléculaire  $5 - 100 - 5KDa$ . L'augmentation de la température se traduit par un déplacement de la chute de viscosité ou comportement pseudo-plastique vers les hautes fréquences.

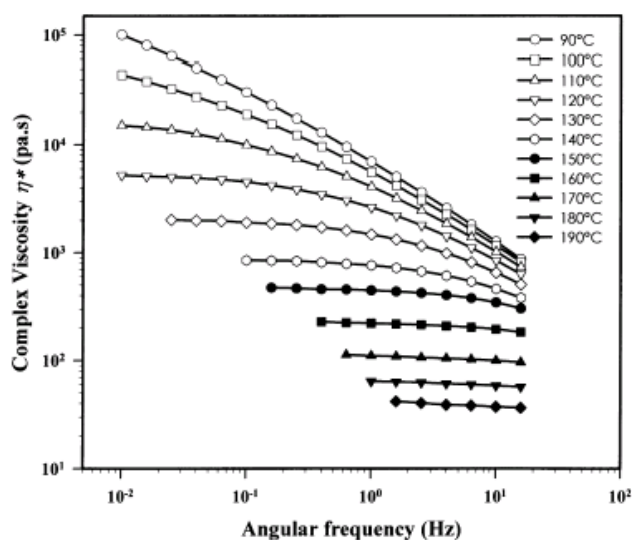


Figure 2.11: Variations de la viscosité complexe  $|\eta^*(\nu)|$  en fonction de la fréquence de sollicitation à différentes températures.

## 2.2.4 Préparation des films de copolymères

Tous les copolymères de cette étude ont été synthétisés au CERM (CENTRE D'EDUCATION ET DE RECHERCHE SUR LES MACROMOLÉCULES) de l'université de Liège. Les macromolécules sont synthétisées par polymérisation anionique. Les polydispersités obtenues sont inférieures à 1.1.

Les copolymères sont mis en solution dans du toluène ( $2mg/ml$ ) sur une surface de mica fraîchement clivée. Le solvant est ensuite évaporé lentement sous atmosphère saturée, créant un film d'environ  $500nm$  d'épaisseur. Cette épaisseur permet de préparer un nombre maximal d'échantillons à partir d'une quantité faible de matière. Elle est suffisante pour éviter les changements de structure dus au confinement dans un film mince et à l'influence

du substrat. La structure en surface, contrôlée par l'interface polymère-air est la même que pour un échantillon massif [78].

Le film de polymère obtenu est recuit à  $140^{\circ}\text{C}$  sous vide pendant 12 heures. Le recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du **PMMA** permet la réorganisation des nanodomains et une séparation de phase plus proche de la structure d'équilibre thermodynamique.

La différence de tension de surface entre séquences du copolymère peut donner lieu à une organisation à l'interface polymère-air différente de celle en volume. En particulier la séquence centrale élastomère, si sa tension de surface est inférieure à celle des séquences vitreuses peut former une couche recouvrant intégralement la surface. Comme cela a été montré en mode Tapping (voir référence [79] et page 101), sur un copolymère **SBS** (Styrène-Butadiène-Styrène) une couche de  $10\text{nm}$  de polybutadiène recouvre la surface. La présence d'une couche aussi épaisse à l'échelle de la pointe rendrait difficile l'accès à des propriétés mécaniques différenciées. Nous montrerons au chapitre 4 que les copolymères que nous avons étudiés ne comportent pas de telles couches.

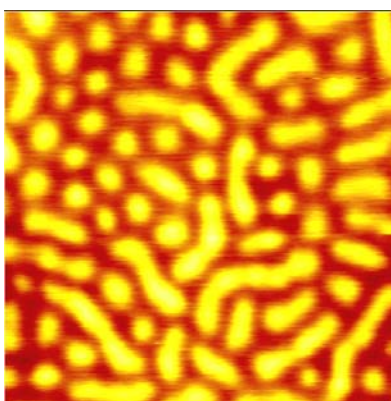


Figure 2.12: Image de  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$  d'une surface de copolymère *PMMA-PioA-PMMA*.

## 2.3 Polyisoprène

Avec les copolymères, nous disposons d'un système bien structuré mais également complexe car hétérogène. Aussi le second objet de notre étude est un système homogène formé d'un réseau de chaînes enchevêtrées: le polyisoprène. A la température ambiante et

pour des indices de polymérisation suffisamment élevés le cis-polyisoprène est un polymère fondu enchevêtré. Le comportement viscoélastique macroscopique de ce type de matériau a été abondamment étudié et la compréhension de la dynamique microscopique (voir section 1.2) des longues chaînes flexibles qui en est à l'origine est à présent assez complète [49].

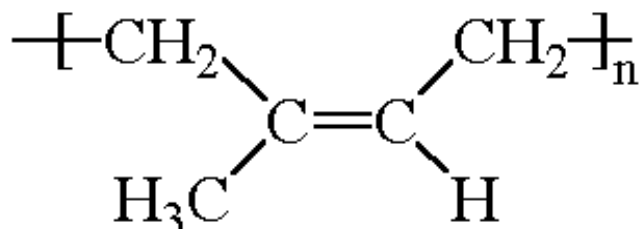


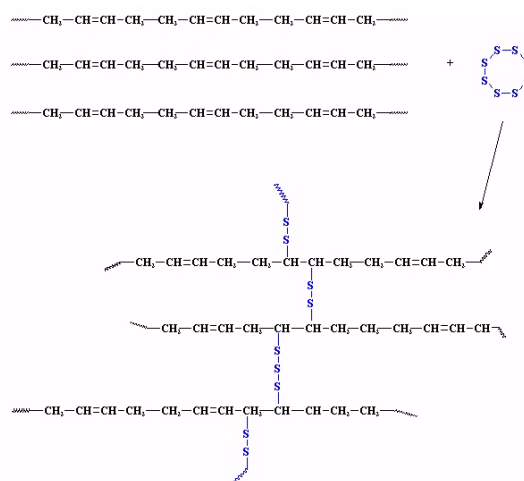
Figure 2.13: *Composition chimique du polyisoprène.*

Le polyisoprène est un polymère présent dans plus de 200 espèces végétales, parmi lesquelles seule *Hevea Brasiliensis* est commercialement importante. Il peut également être synthétisé, comme ceux que nous avons étudiés. La double liaison carbone-carbone introduit une stéréo-isomérie entre formes cis- (celle représentée sur la figure précédente) et trans- dans laquelle le groupement  $CH_2$  et l'atome  $H$  de droite sont intervertis. Les polyisoprènes que nous avons utilisés sont tous de type cis-, leur stéréostructure est statistiquement à plus de 90% de type cis-1,4 et environ 5% cis-3,4.

L'omniprésence du polyisoprène dans notre quotidien, sous forme d'objets tels que les pneumatiques, joints d'étanchéité, chaussures, gants ou encore tuyaux d'arrosage est en grande partie due à sa capacité à la réticulation, découverte par *Goodyear*.

La réticulation du polyisoprène se fait par vulcanisation. On vulcanise le polyisoprène par pontage de macromolécules linéaires préexistantes, grâce à de courtes chaînes constituées d'atomes de soufre

Au dessus de sa température de transition vitreuse  $T_g$  le polyisoprène non-réticulé peut-être considéré comme un liquide viscoélastique: soumis à une contrainte quelconque, constante dans le temps, il coule et n'atteint pas de forme d'équilibre. Ce comportement est dû au fait que le réseau de macromolécules ne doit sa cohésion qu'à des forces non covalentes telles que les forces de Van der Waals. Soumises à une contrainte faible et appliquée pendant un temps suffisant, les chaînes peuvent relaxer par reptation.

Figure 2.14: *Vulcanisation.*

### Quelques constantes physiques du Polyisoprène cis-1,4

Propriété	Valeur	Référence
$T_g$ température de transition vitreuse	200K	[80]
$T_f$ température de fusion	309K	[80]
Module d'Young $E$	$2 \cdot 10^6 Pa$	[80]
Masse entre enchevêtrements	6400Da	[61]
Temps de reptation $\tau_{rep}(205KDa)$	0.13 s	[81]

La température de travail est de l'ordre de la température de fusion  $T_f$  du polyisoprène, le laser du système de détection pouvant échauffer de quelques dizaines de degrés l'échantillon. La phase cristalline (qui disparaît à  $T_f$ ) est donc inexistante.

Le temps de reptation du polyisoprène linéaire de masse  $M_w = 205KDa$  peut être déterminé à partir de la valeur  $\tau_{rep} = 1s$  mesurée à la température ambiante pour un polyisoprène de masse  $M_w = 357KDa$  par la relation  $\tau_{rep}(205KDa) = \tau_{rep}(357KDa) \left(\frac{205}{357}\right)^{3.6}$ .

Le polyisoprène linéaire présente une variation rapide de la viscosité et des temps de relaxation terminaux en fonction de l'indice de polymérisation,  $\tau_{rep}, \eta \propto N^{3.6}$  la dépendance typique pour les polymères linéaires étant plutôt  $N^{3.4}$  [81].

Les deux relations empiriques suivantes donnent la dépendance de la viscosité à faible gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  (paragraphe 2.1.3) en fonction du poids moléculaire  $M_w$  [81]

$$\eta_0 = 9.3810^{-15} M_w^{3.66} \text{ à } 25^\circ C$$

$$\eta_0 = 5.2610^{-15} M_w^{3.57} \text{ à } 60^\circ C$$

Pour un polyisoprène de masse  $M_w = 205\text{KDa}$  on obtient  $\eta_0 \simeq 50000\text{Pas}$  à  $60^\circ C$ .



## Chapitre 3

# Modélisation de l'oscillateur pointe-levier en interaction.

### 3.1 Introduction

Les courbes d'approche-retrait des modes dynamiques Tapping et NCR permettent de mesurer les variations des paramètres de l'oscillateur en fonction des déplacements verticaux d'un tube piézo-électrique, puis d'en déduire ces mêmes variations en fonction de la distance pointe-surface  $D$ .

Ces courbes sont nécessaires pour déterminer l'origine du contraste ou pour accéder à une information sur les propriétés physiques locales. Pour extraire l'information physique contenue dans ces courbes, la modélisation des interactions existant entre la pointe et la surface et de leur effet sur l'oscillateur est indispensable.

Le premier point spécifique à la MFA dynamique est la dépendance temporelle de l'interaction. La figure 3.1 donne les variations de la force de Van der Waals pointe-surface sur 3 périodes d'oscillation pour une distance  $D$  et une amplitude d'oscillation  $A$ : la force est non-négligeable pendant une faible fraction de la période.

Le système mécanique pointe-levier peut se ramener à un système à un seul degré de liberté et être représenté par un oscillateur amorti dont les comportements sont gouvernés par l'interaction entre l'apex de la pointe et la surface. Cette interaction conduit à un comportement non linéaire de l'oscillateur (voir l'annexe A et les références [27, 82, 83, 84]).

Pour aborder ce problème, une approche souvent choisie est la résolution numérique

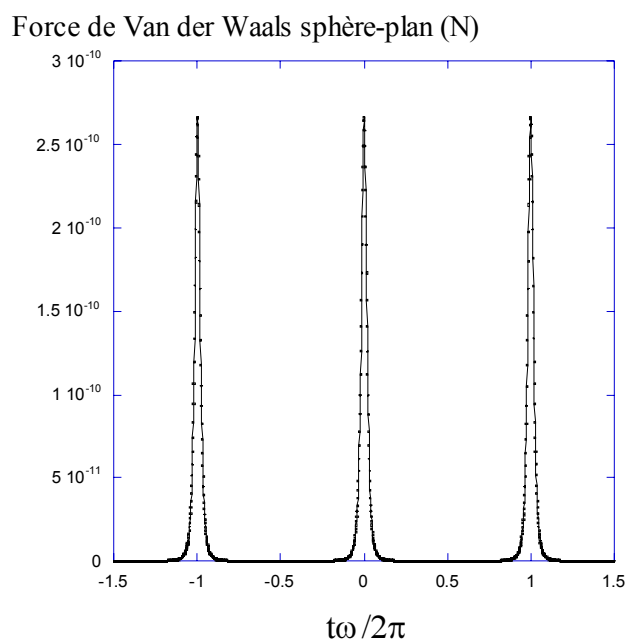


Figure 3.1: Force de Van der Waals sphère-plan  $\frac{-HR}{6(D-A\cos(\omega t))^2}$  en fonction du temps sur 3 périodes d'oscillation avec  $H = 210^{-20} J$ ,  $R = 10nm$ ,  $A = 29nm$ ,  $D = 30nm$ . La force décroissant rapidement en fonction de la distance pointe-surface, elle est non-négligeable pendant une faible fraction de la période.

des équations différentielles du mouvement de l'oscillateur, comprenant les termes de l'oscillateur harmonique et d'interaction [17, 85, 86, 87, 88, 89]. Dans la plupart des cas cependant, les interactions entre la pointe et la surface conduisent à des comportements faiblement non linéaires et le mouvement de l'oscillateur en interaction sera très correctement décrit par une fonction de la forme  $A\cos(\omega t + \varphi)$ <sup>1</sup>, où  $A$  et  $\varphi$  dépendent de la distance pointe-surface  $D$  [44, 90, 91]. Dans ces conditions, où la forme de la fonction solution est a priori connue, et où restent à déterminer les paramètres  $A$  et  $\varphi$ , l'utilisation du principe de moindre action est avantageuse [92, 93]. Elle fournit des relations analytiques entre  $A$ ,  $\varphi$ ,  $\omega$  et  $D$  qui permettent de dégager les tendances générales et sont directement lisibles en termes de prédictions. Par rapport aux approches perturbatives, [94, 95], cette méthode possède l'avantage de ne nécessiter aucune approximation sur la fonction décrivant l'interaction. Dans l'annexe A sont rappelés quelques résultats concernant les propriétés de l'oscillateur suivant que l'interaction est attractive ou répulsive.

Dans certains cas, notamment pour tester nos hypothèses concernant la forme des solutions ou voir l'effet d'une élasticité non linéaire, nous aurons recours à des simulations numériques.

Pour ce qui concerne la modélisation de la réponse de l'échantillon nous utiliserons des modèles phénoménologiques. Des calculs ab-initio sont nécessaires à la description précise de l'état local de ce dernier.. De tels calculs ont été mené pour des surfaces dures [96, 97] ou molles (polymères) [98].

Bien que nos approximations sur les interactions constituent souvent des simplifications importantes au regard des situations expérimentales réelles, les calculs conduisent quelquefois à des solutions assez lourdes voire guère lisibles dans leur caractère prédictif. Nous essaierons de les rendre plus explicites, généralement via des développements limités, afin de pouvoir déterminer leur évolution en fonction d'un paramètre expérimental. Les approximations que nous utilisons se situent à différents niveaux. Certaines découlent "naturellement" des situations expérimentales, d'autres sont a priori moins maîtrisées voire résultent uniquement du fait que nous souhaitons obtenir des lois d'évolution simples en

---

<sup>1</sup>Bien que le comportement de l'oscillateur soit principalement décrit à sa fréquence fondamentale  $\omega$ , l'interaction n'a lieu que lors d'une fraction de la période d'oscillation, d'où il résulte que le spectre d'excitation de l'échantillon contient des harmoniques  $n\omega$  de la fréquence fondamentale dont il faudra tenir compte pour calculer la réponse d'échantillons viscoélastiques (paragraphe 3.5.3).

fonction par exemple de l'indentation. Autant que faire se peu, nous tenterons de dégager une hiérarchie dans le niveau de ces approximations.

Ce chapitre est organisé comme suit :

- i) Définition du temps de résidence.
- ii) Principe de moindre action.
- iii) Description des interactions conservatives et de leur influence sur l'oscillateur.
- iv) Description des forces non conservatives et de leur effet sur les paramètres

de l'oscillateur. L'étude des propriétés dissipatives à l'échelle du nanomètre est la partie centrale de ce travail.

## 3.2 Définition du temps de résidence

Le temps de résidence  $\tau_{rés}$  est le temps durant lequel une interaction agit sur l'oscillateur, par période. En ce sens pour les forces de Van der Waals le temps de résidence est la période entière, néanmoins on pourra considérer une distance pointe-surface de coupure au-delà de laquelle ces forces sont négligeables (Voir figure 3.1 et annexe B).

Pour les interactions non nulles seulement lors du contact pointe-surface, comme les forces élastiques répulsives, le temps d'interaction ou temps de résidence s'écrit:

$$\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \text{ avec } D < A \quad (3.1)$$

Il est défini sur la figure 3.2.

Si  $\delta = A - D \ll A$  on obtient au premier ordre  $\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos\left(1 - \frac{\delta}{A}\right) \simeq \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$ .

On note que le temps d'interaction entre la pointe et la surface varie en  $\frac{1}{\sqrt{A}}$  pour une indentation  $\delta$ . En diminuant l'amplitude d'oscillation, à  $\delta$  fixée, on augmente le temps d'interaction par période. C'est un résultat notable, il signifie qu'en variant l'amplitude on peut contrôler l'effet de l'interaction pointe-surface sur l'oscillateur.

## 3.3 Principe de moindre action

### 3.3.1 Prérequis: hypothèse d'oscillation harmonique

L'équation du mouvement de l'oscillateur en interaction avec la surface est

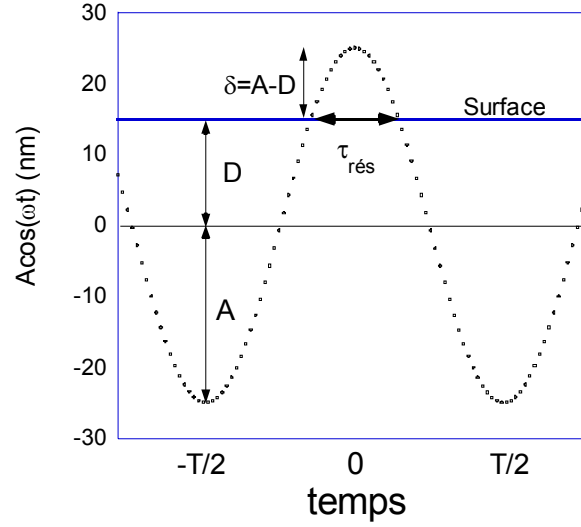


Figure 3.2: Le temps de contact par période entre la pointe et la surface est appelé  $\tau_{rés}$ . Il est défini par  $A \cos(\omega \frac{\tau_{rés}}{2}) = D$ , avec  $D$  la distance pointe-surface et  $A$  l'amplitude d'oscillation. D'où  $\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos(\frac{D}{A})$ .

$$m \ddot{z}(t) + m\beta_0 \dot{z}(t) + k_l z(t) = f_{exc}(t) + F_{int}(t) \quad (3.2)$$

où  $F_{int}(t)$  est la force exercée par l'échantillon et  $f_{exc}(t)$  est la force excitatrice du levier.

Cette équation est valable pour les modes Tapping et Non-Contact Résonant. La forme de  $f_{exc}(t)$  diffère entre les deux modes. En Tapping elle est de la forme  $f_{exc} \cos(\omega t)$ . En Non-Contact Résonant l'excitation est ajustée en permanence pour maintenir l'amplitude  $A$  constante, elle est proportionnelle au signal de Damping:  $f_{exc}(t) = k_l a_{exc} = k_l K Damp(t)$ .  $K$  (en  $mV^{-1}$ ) dépend des gains de la boucle d'auto-oscillation (cf 1.3.2).

Une caractéristique essentielle de l'oscillateur pointe-levier en AFM dynamique est le caractère faiblement non-linéaire de son oscillation, même lorsqu'il interagit avec la surface par l'intermédiaire d'un terme d'interaction non-linéaire. Ceci signifie que l'oscillation garde une forme  $z(t) = A(t) \cos(\omega t + \varphi(t))$ , avec des variations de  $A(t)$  et  $\varphi(t)$  lentes devant la période  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ , la contribution des harmoniques d'ordre supérieur en  $n\omega$ , avec  $n > 1$  étant dans la plupart des cas négligeable. La mesure de la contribution de ces harmoniques d'ordre supérieur par détection synchrone permet de s'assurer de la validité d'une telle solution.

La validité de cette approximation a également été vérifiée en résolvant numériquement les équations du mouvement de l'oscillateur en mode Tapping [27]. Il a été montré que les harmoniques d'ordre  $n > 1$ , représentaient dans les cas étudiés représentant des situations expérimentales typique, une contribution inférieure à 0.3% à l'amplitude mesurée. En non-contact résonant des simulations par "NCAFM virtuel" [40], un système d'équations différentielles résolues numériquement, prenant en compte tous les éléments de la machine réelle montrent également le caractère sinusoïdal des oscillations du levier.

L'interaction pointe-surface représente en général une faible perturbation par rapport à la force de rappel du levier. Les raideurs  $k_l$  des leviers utilisés en dynamique étant de l'ordre de  $40Nm^{-1}$ , avec une amplitude d'oscillation  $A$  comprise entre 2 et  $100nm$  on obtient des forces de rappel maximales  $F_r = k_l A$  comprises entre  $810^{-8}$  et  $4 \cdot 10^{-6}$  Newtons, à comparer aux forces visqueuses, élastiques, et attractives dues à l'interaction pointe-surface. Pour majorer ces forces, dans le cas d'un polymère on peut utiliser les expressions et les ordres de grandeur suivants calculés pour des indentations élevées:

$$\begin{aligned} F_{vis} &= \eta\phi V = 10 \times 10^{-8} \times 10^{-2} = 1nN, \\ F_{elast} &= G\phi\delta = 10^7 \times 10^{-8} \times 10^{-8} = 1nN \\ F_{attract} &= \frac{HR}{6\Delta^2} = \frac{(2 \times 10^{-20}) \times 10^{-8}}{6 \times (0.2 \times 10^{-9})^2} \simeq 1nN. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Les paramètres caractérisant les interactions sont la viscosité  $\eta$ , le module élastique  $G$ , la constante de Hamaker  $H$ .  $V$  est la vitesse de la pointe,  $\delta$  est l'indentation de la pointe dans la surface et  $\phi$  est le diamètre du contact pointe-surface. Ces valeurs donnent un plafond pour les forces qui constituent donc une perturbation faible de l'oscillateur.

### 3.3.2 Définition du Lagrangien de l'oscillateur en interaction et calcul de l'action

Nous présentons maintenant l'essentiel de notre utilisation du principe de moindre action pour calculer les solutions stationnaires de l'oscillateur.

Les solutions des équations du mouvement de l'oscillateur présentées dans cette section sont toutes des solutions stationnaires. Pour pouvoir les comparer aux données il existe donc des vitesses de balayage limites pour pouvoir considérer qu'à chaque point de mesure l'oscillateur se trouve dans un état quasi-stationnaire. Les solutions stationnaires de

l'équation du mouvement de l'oscillateur 3.2 peuvent être recherchées en utilisant le principe de moindre d'action spécifiant qu'un système mécanique qui occupe des positions  $z(t_1)$  et  $z(t_2)$  aux instants  $t_1$  et  $t_2$ , parcourt entre ces deux instants un chemin le long duquel l'action  $S$ , intégrale de son Lagrangien  $L$ , est extrémale:

$$\delta S(z(t)) = \delta \left\{ \int_{t_1}^{t_2} L(z, \dot{z}, t) dt \right\} = 0 \quad (3.4)$$

La fonction d'essai choisie, comme indiqué précédemment, est de la forme  $z(t) = A(t) \cos(\omega t + \varphi(t))$ . Les paramètres par rapport auxquels l'action  $S$  est rendue extrémale sont  $A$  et  $\varphi$ . De sorte que l'équation 3.4 est équivalente au système d'équations aux dérivées partielles:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Le Lagrangien de l'oscillateur pointe-levier en interaction comprend le Lagrangien  $L_0$  d'un oscillateur harmonique amorti en régime forcé, plus le terme d'interaction conservative  $V_{int}(z(t))$  et celui d'interaction dissipative  $\underline{\gamma}_{int}(\delta)\underline{\dot{z}}$ .

$$L(z, \dot{z}, t) = L_0 + L_{int} + L_{dis} = T - U + W \quad (3.6)$$

$$= \frac{1}{2}m \dot{z}^2(t) - \left[ \frac{1}{2}k_l z(t)^2 - z(t) f_{exc} \cos(\omega t) - \frac{m\omega_0}{Q} z(t) \underline{\dot{z}}(t) \right] \quad (3.7)$$

$$-V_{int}(z(t)) + \underline{\gamma}_{int}(\delta)\underline{\dot{z}}z \quad (3.8)$$

Dans le terme de dissipation les fonction soulignées  $\underline{\dot{z}}(t) = \underline{A}(t)\cos(\omega t + \underline{\phi}(t))$  sont constantes lors de la minimisation de l'action  $S$ .  $\underline{A}(t)$  et  $\underline{\varphi}(t)$  sont les valeurs de  $A(t)$  et  $\varphi(t)$  rendant l'action extrémale, ce sont donc l'amplitude et la phase du système dans son état stationnaire.

La justification de la forme des termes  $\frac{m\omega_0}{Q} z(t) \underline{\dot{z}}(t)$  et  $\underline{\gamma}_{int}(\delta)\underline{\dot{z}}z$  sera donnée dans la section 3.5 traitant des interactions pointe-surface non-conservatives.

### Calcul de l'action

Lors d'un balayage en mode image ou courbe d'approche-retrait, les fonctions  $A(t)$  et  $\varphi(t)$ , évoluent sous l'effet des changements d'interaction pointe-surface, elles sont

en général lentement variables par rapport à la période  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ . L'action s'obtient donc en intégrant le Lagrangien sur une période avec  $A(t) = A$  et  $\varphi(t) = \varphi$

$$S = \int_0^T L(z, \dot{z}, t) dt \quad (3.9)$$

$$S = \frac{\pi m}{2\omega} A^2 (\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{\pi f_{exc}}{\omega} A \cos(\varphi) - \frac{\pi m \omega_0}{Q} A \bar{A} \sin(\varphi - \bar{\varphi}) - \int_0^T V_{int}[z(t)] dt + \int_0^T \frac{\gamma_{int}(\delta)}{\omega} \dot{z} dt \quad (3.10)$$

Pour calculer l'action  $S$  et en déduire les équations du mouvement de l'oscillateur, il nous faut déterminer les formes du potentiel d'interaction  $V_{int}$  et des coefficients d'amortissement  $\gamma_{int}(\delta)$ . Nous allons commencer par la description des forces conservatives que nous adopterons pour décrire l'interaction avec un matériau mou.

### 3.4 Contact intermittent entre une pointe AFM et un matériau mou: adhésion et élasticité

En contact intermittent il nous faut prendre en compte les effets opposés de la répulsion élastique et de l'adhésion sur les propriétés de l'oscillateur [99]. Sur un matériau mou la déformation de la surface par une pointe hémisphérique ne permet pas d'utiliser une géométrie sphère-plan (page 190) pour les forces de Van der Waals, cela conduirait en effet à une sous-estimation du potentiel d'interaction.

Pour modéliser l'évolution de la force attractive en fonction de l'indentation  $\delta$  il faut décrire la déformation de la surface et calculer l'effet de ce changement de géométrie. La géométrie de l'interaction que nous avons utilisée est donnée par la figure 3.3. La sphère de rayon  $R$  crée une calotte sphérique de hauteur  $\delta$  et de rayon  $R_c$  à la surface.

Le calcul suivant donne l'énergie potentielle d'interaction d'une sphère enchâssée dans une calotte sphérique. Pour déterminer l'interaction sphère-surface déformée on calcule l'interaction entre une molécule et une sphère de rayon  $R$ , puis on somme sur le volume de l'échantillon.



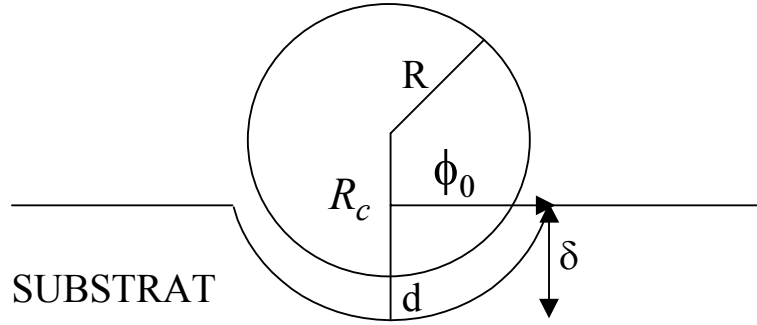


Figure 3.3: Sphère de rayon  $R$  enchâssée dans une calotte sphérique de rayon  $R_c = R + d$ .  $d$  est la distance définissant le contact.  $\delta$  est la profondeur d'indentation de la pointe. La base de la calotte sphérique de hauteur  $\delta$  a pour rayon  $\rho_0 = \sqrt{\delta(2R_c - \delta)}$ .

### 3.4.1 Calcul du potentiel molécule-sphère

La symétrie de l'objet conduit à utiliser des coordonnées sphériques. L'origine est située au centre de la sphère et la molécule se trouve sur l'axe  $z$  à une distance  $d' = R + d$  du centre (figure 3.4).

Le potentiel d'interaction entre une molécule du substrat et un atome de la sphère est  $W_{aa} = -\frac{C_{dis}}{r^6}$ . Dans le cas d'une pointe en silicium et d'une surface de copolymère ou de polyisoprène, il s'agit d'une interaction de type Van der Waals dispersif entre dipôles induits.

Pour obtenir l'énergie d'interaction molécule-sphère, on intègre  $W_{aa}$  sur le volume de la sphère,  $\rho_s$  étant le nombre d'atomes par unité de volume.

$$W_{m-sphère} = -2\pi\rho_s C \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \frac{\sin(\theta)d\theta}{(d'^2 + r^2 - 2d'r \cos(\theta))^3} = -\frac{4}{3}\pi\rho_s C \frac{R^3}{d^3(d+2R)^3} \quad (3.11)$$

Dans le cas où  $R \rightarrow \infty$ ,  $W_{m-sphère} \rightarrow -\frac{\pi\rho_s C}{6d^3}$ , et on retrouve une interaction molécule-plan. À l'opposé si  $R \rightarrow a$ , rayon d'un atome et que  $d \gg 2a$ , alors on obtient  $W_{m-sphère} \rightarrow -\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_s \frac{C}{d^6} = -\frac{C}{d^6}$ , qui est l'énergie potentielle d'interaction atome-atome.

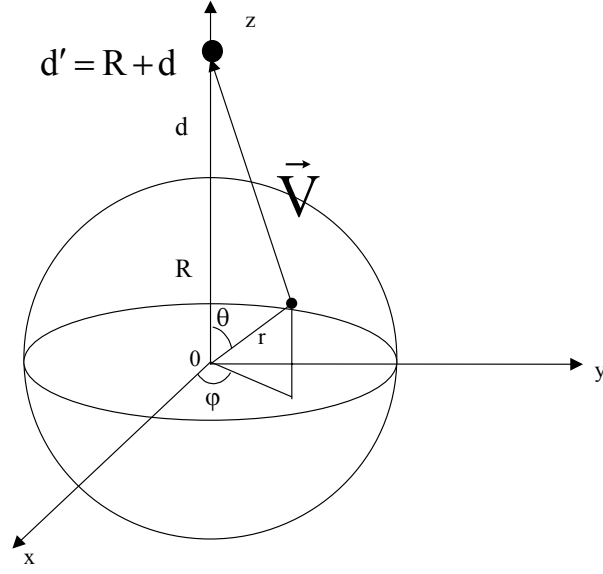


Figure 3.4: *Interaction molécule-sphère. La molécule est située à une distance  $d$  de la sphère de rayon  $R$ . La distance entre la molécule et un élément de la sphère situé à la position  $(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta)$  est  $V = \sqrt{d'^2 + r^2 - 2dr \cos \theta}$ .*

### 3.4.2 Calcul de l'interaction entre une sphère et une surface présentant une concavité

Il s'agit maintenant d'intégrer  $W_{m-sphère}$  sur le milieu semi-infini défini figure 3.3 pour obtenir l'énergie d'interaction  $W(\delta)$  pour cela on somme sur les calottes sphériques de rayon  $R'_c = R_c + z$ , dont la base a pour rayon  $\phi'_0 = \sqrt{\delta(2R_c - \delta)}$  et dont les points sont équidistants du centre de la sphère. La surface d'une calotte est donnée par [100]:

$$2\pi \int_0^{\phi_0} \frac{R_c}{\sqrt{R_c^2 - \phi^2}} \phi d\phi \quad (3.12)$$

Ce qui conduit à

$$W(\delta) = -\frac{8}{3}\pi^2 \rho_s \rho_c C R^3 \int_0^{\infty} \frac{dz}{(d+z)^3 (d+z+2R)^3} \int_0^{\phi'_0} \frac{R'_c}{\sqrt{(R'_c)^2 - \phi^2}} \phi d\phi \quad (3.13)$$

avec  $R'_c = R_c + z$  et  $\phi'_0 \cong \phi_0 + z$  pour  $z$  faible. La somme sur la surface donne:

$$W(\delta) = -\frac{8}{3}\pi^2\rho_s\rho_cCR^3 \int_0^\infty \frac{(R_c+z)(\delta+z)}{(d+z)^3(d+2z+2R)^3} dz \quad (3.14)$$

Dans la situation expérimentale que nous voulons décrire, qui est celle d'une pointe d'apex sphérique en contact avec une surface, on peut supposer que  $d \ll R, R_c$ . En effet, la distance  $d$  qui définit la distance de contact est d'environ  $0.165nm$  pour les matériaux organiques [101].

De plus l'interaction sphère-molécule décroît rapidement avec  $z$ , de sorte que dans l'intégrale seules contribuent les faibles valeurs de  $z$  donc  $z \ll R, R_c$  et  $R_c + z \simeq R$ ,  $d + 2z + 2R \simeq 2R$  d'où avec  $\pi^2\rho_s\rho_cC = H$  constante de Hamaker:

$$W(\delta) = -\frac{HR}{3} \int_0^\infty \frac{(\delta+z)}{(d+z)^3} dz = -\frac{HR}{6} \left( \frac{\delta}{d^2} + \frac{1}{d} \right) \quad (3.15)$$

On obtient pour  $W(\delta)$  une fonction somme d'un potentiel d'interaction sphère-plan et d'un potentiel croissant linéairement avec l'indentation.

Pour  $\delta \rightarrow 0$ ,  $W(\delta)$  tend vers un potentiel d'interaction sphère-plan  $-\frac{HR}{6d}$ . Le potentiel d'interaction est donc continu lors du passage d'une géométrie sphère-plan (situation de non-contact) à une géométrie sphère-calotte (situation de contact).

En résumé on obtient pour la contribution du terme d'adhésion dès lors que l'indentation est non nulle:

$$-\frac{HR}{6d_c} \left( \frac{\delta}{d_c} + 1 \right) \text{ pour } \delta \geq 0 \quad (3.16)$$

avec  $d_c \simeq 0.165nm$ .

### 3.4.3 Interactions conservatives: équations du mouvement

Nous allons à présent déterminer l'effet sur l'oscillateur du potentiel d'interaction sphère-calotte précédemment calculé en lui adjoignant l'effet répulsif de la réponse élastique du matériau. Pour cela nous allons utiliser le principe de moindre action.

#### Action du potentiel d'interaction sphère-calotte

Le potentiel  $W(\delta) = -\frac{HR}{6} \left( \frac{\delta}{d_c} + \frac{1}{d_c} \right)$  agit uniquement lors du contact pointe-surface, donc lorsque  $t < \left| \frac{\tau_{rés}}{2} \right|$  avec l'origine des temps définie sur la figure 3.2. Comme

$\delta(t)$  est une fonction paire du temps, l'action correspondant à  $W(\delta)$  sur cet intervalle de temps sera donnée par:

$$S_{adh} = -2 \frac{HR}{6d_c} \int_0^{\arccos(D/A)/\omega} \left( \frac{\delta(t)}{d_c} + 1 \right) dt \quad (3.17)$$

dont l'expression analytique est

$$S_{adh} = -\frac{HR}{3d_c} \frac{1}{\omega} (\arccos(D/A) + \frac{1}{d_c} [\sqrt{A^2 - D^2} - D \arccos(D/A)]) \quad (3.18)$$

### Action du potentiel répulsif élastique

Un potentiel répulsif de type Hertz  $U_e \propto \delta^{5/2}$ , ne permet pas d'obtenir une expression analytique pour l'action. Nous utiliserons donc une interaction répulsive du type  $U_{rép} = k_s \delta^2$ , avec  $k_s$  la raideur de contact de l'échantillon fixée à une valeur constante. Dans les calculs nous prenons un produit  $k_s = G\phi$ , avec  $\phi$  un diamètre d'aire de contact moyen pour chaque courbe (voir chapitre V).

L'action du terme répulsif  $U_{rép}$  est donnée dans l'annexe A page 198. Les forces de Van der Waals hors-contact sont négligées. Ce modèle considère uniquement l'interaction lors de l'indentation dans la surface. Il ne prend pas en compte la formation d'un col lors du décollement de la pointe.

On obtient les équations du mouvement de l'oscillateur en résolvant les équations:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = 0 \end{cases}, \text{ avec } S = S_0 + S_{rép} + S_{adh} \text{ (section 3.3)}$$

$$\begin{cases} \cos \varphi = Qa(1 - u^2) + \frac{Q\kappa_s}{\pi A_0} (A \arccos(\frac{D}{A}) - D \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}}) \\ -\frac{Q}{\pi k_l A_0} \frac{HR}{3d_c} \left( \frac{1}{d_c} \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} + \frac{D}{A^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}}} \right) \\ \sin \varphi = -ua \end{cases} \quad (3.19)$$

$\frac{\partial S}{\partial A} = 0$  permet d'exprimer  $\cos(\varphi)$ ,  $\frac{\partial S}{\partial \varphi} = 0$  donne  $\sin(\varphi)$  [27]. L'expression de  $\cos(\varphi)$  comprend trois termes: le premier correspond à l'oscillateur harmonique sans interaction, le second au potentiel répulsif (avec  $\kappa_s = \frac{k_s}{k_l}$ ) où  $k_l$  est la raideur du levier, et le troisième à l'adhésion.

Le terme d'adhésion est la somme de deux contributions, la première correspond au terme  $-\frac{HR}{6} \frac{\delta}{d_c^2}$  de  $W(\delta)$ , la seconde est analogue à celle obtenue pour une interaction sphère-plan  $-\frac{HR}{6d_c}$ . Le rapport des premier et second terme d'adhésion est  $\frac{\delta}{d_c}(1 + \frac{A}{D})$  avec  $\frac{A}{D} > 1$ . Le terme correspondant à  $-\frac{HR}{6} \frac{\delta}{d_c^2}$  est donc dominant dès que  $\delta > d_c/2$ , ce qui est systématiquement le cas dans nos expériences: ceci confirme la nécessité de prendre en compte cette évolution de la géométrie de l'interaction.

Pour une distance pointe-surface  $D$  donnée en mode Tapping, donc à fréquence et amplitude d'excitation fixées, ce système d'équations détermine l'amplitude d'oscillation  $A$  adoptée par l'oscillateur, et donc la profondeur d'indentation  $\delta = A - D$ , sous l'effet de la compétition des termes attractif et répulsif.

Le facteur de qualité  $Q$  intervient dans ces deux termes de la même façon. Il agit comme un préfacteur contrôlant l'influence de l'interaction pointe-surface, comme préfacteur du rapport de la raideur de l'échantillon  $k_s$  sur la raideur du levier  $k_l$  et comme préfacteur du rapport de la "raideur" attractive  $HR/l^3$  (où  $l$  a la dimension d'une longueur) sur la raideur du levier. Dans le cas d'une interaction attractive en non contact,  $l$  est l'amplitude à la résonance  $A_0$  (voir annexe A). Dans le cas présent, pour l'interaction sphère calotte on a  $l^3 = A_0 d_c^2$  et pour l'interaction sphère plan  $l^3 = A_0 d_c A^2 / D$ . Le facteur de qualité est donc un paramètre crucial qui va contrôler l'importance de ces interactions sur l'oscillateur. L'influence du facteur de qualité  $Q$  sur la sensibilité de l'oscillateur aux interactions sera montré dans le cas de l'étude du polyisoprène au chapitre VI.

Dans le cas d'un matériau mou, la faiblesse du module élastique fait qu'il existe un intervalle de profondeurs d'indentation  $\delta$  pour laquelle le potentiel attractif surpasse le potentiel répulsif (figure 3.5).

### Effets des interactions conservatives sur les paramètres de l'oscillateur

Nous allons voir maintenant quel est le comportement de l'oscillateur prédit par le système d'équations précédent. La relation  $A(D)$  entre distance et amplitude est obtenue par la relation  $\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) = 1$ , qui ne permet pas dans ce cas d'obtenir une expression analytique. Cette relation a donc été obtenue numériquement par une routine MAPLE.

Pour une surface dure telle que  $Q\kappa_s \gg 10$ , l'indentation est négligeable  $\delta \approx 0$ , dans ce cas la description du contact par une géométrie sphère-plan est appropriée, l'interaction sphère-calotte n'apporte rien.

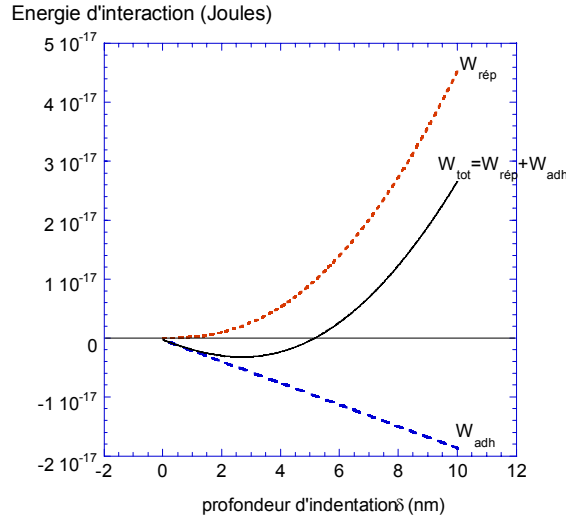


Figure 3.5: Tracé des potentiels répulsif, adhésif et de leur somme. Le potentiel répulsif  $W_{rep} \geq 0$  est celui d'une force de type  $G\phi\delta$ , avec  $G = 10^8 Pa$ . Le potentiel attractif est  $W_{adh} = -\frac{HR}{6d_c}(\frac{\delta}{d_c} + 1)$ , avec  $H = 310^{-20} J$ ,  $R = 10^{-8} m$ ,  $d_c = 0.165 nm$ . A faible indentation, l'adhésion domine. Pour des indentations supérieures les forces répulsives dominent.

Pour une surface molle, la différence entre une interaction sphère-calotte sphérique et sphère plan est montrée sur la figure 3.6. Les paramètres employés pour les courbes théoriques représentées sont la raideur réduite de l'échantillon  $\kappa_s = 0.01$ , la raideur du levier  $k_l = 40 Nm^{-1}$ , le produit de la constante de Hamaker par le rayon de la pointe  $HR = 3.12 eV \text{ \AA}$ , une amplitude à la résonance  $A_0 = 40 nm$ , une fréquence réduite  $\frac{\omega}{\omega_0} = 0.9987$ , et un facteur de qualité  $Q = 400$ . La seule différence entre les deux courbes est le potentiel d'adhésion utilisé.

La courbe prenant en compte une adhésion sphère-calotte sphérique présente une partie arrondie. Elle donne une indentation plus importante que la courbe prenant seulement en compte une interaction sphère-plan, pour la même raideur. Comme nous le verrons aux chapitres IV et V ce type d'arrondi est caractéristique des courbes d'approche-retrait obtenues en Tapping sur des matériaux mous.

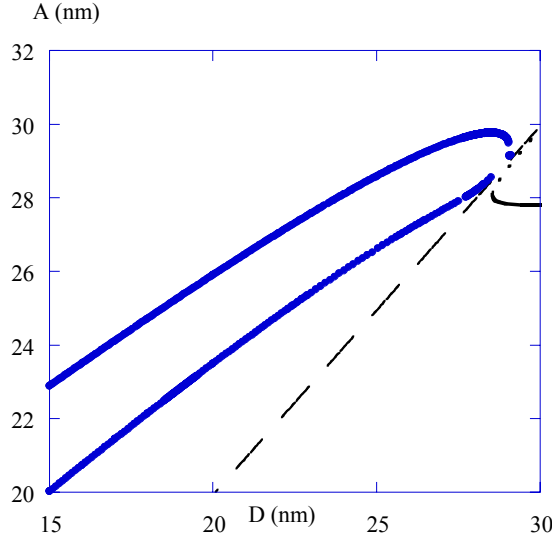


Figure 3.6: Comparaison entre adhésion sphère-plan et sphère-calotte, à interaction répulsive égale: effet sur les variations d'amplitude  $A$  en fonction de la distance  $D$ . La courbe hachurée représente la position de la surface  $D = A$ . La courbe arrondie est obtenue avec une interaction sphère-calotte  $-\frac{HR}{6}\left(\frac{\delta}{d_c^2} + \frac{1}{d_c}\right)$ , l'autre courbe avec une marche de potentiel au contact de hauteur  $-\frac{HR}{6d_c}$ . L'effet du potentiel attractif sphère-calotte est d'augmenter l'indentation  $A - D$  sur l'ensemble de la courbe et de provoquer une augmentation d'amplitude aux faibles indentations, quand le potentiel attractif domine sur le répulsif. D'où la forme arrondie de la partie située après la bifurcation ou saut d'amplitude.

### 3.5 Interactions non conservatives

L'interaction d'une nanopointe oscillante avec l'échantillon entraîne, à chaque période, une perte irréversible d'énergie de l'oscillateur.

Ces pertes d'énergie influencent particulièrement le retard de phase en mode Tapping et le signal de Damping en non-contact résonant (voir pages 31 et 30). Elles sont intéressantes en ce qu'elles contiennent une information sur la dynamique de l'échantillon à une échelle spatio-temporelle difficilement accessible par d'autres méthodes.

L'énergie dissipée par période est donnée par

$$\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{k_l \pi A^2}{Q} \quad (3.20)$$

Sans interaction, avec un facteur de qualité  $Q = 20000$ , valeur que l'on peut

obtenir à des pressions de l'ordre de  $10^{-7} \text{ Torr}$ ,  $k_l = 45 \text{ Nm}^{-1}$  et  $A = 25 \text{ nm}$ , on obtient  $\langle E_{diss} \rangle_T \approx 10^{-18} \text{ J}$ . Si on peut détecter une variation de 1% du signal de Damping, une variation d'énergie dissipée par période de l'ordre de  $k_B T$  sera mesurable.

En mode non-contact résonant, si l'oscillateur se trouve dans son état quasi-stationnaire et que le retard de phase  $\varphi = -\frac{\pi}{2}$  le signal de Damping est proportionnel à  $\langle E_{diss} \rangle_T$ :

$$Damp \propto \gamma \propto \frac{1}{Q} \propto \langle E_{diss} \rangle_T .$$

### 3.5.1 Préalable

Pour les systèmes viscoélastiques, la description des phénomènes générés par l'oscillation d'une pointe nanométrique à proximité de l'échantillon ou par une indentation partielle de la pointe est particulièrement complexe. Cette complexité résulte de plusieurs facteurs:

i) D'une part une séquence de processus inhabituels. Hors contact, les forces attractives en jeu sont faibles mais la raideur locale également, et la surface viscoélastique est susceptible de se déformer, en créant une nanoprotubérance. On a ainsi une contribution supplémentaire à la dissipation sans indentation. Cette contribution jouera le rôle d'un décalage de zéro de la perte d'énergie mesurée. Pour calculer cette énergie dissipée par les forces de Van der Waals nous exploiterons les modèles développés dans les références [102] et [103] basés sur l'élément mécanique de Voigt, et rappelés dans l'annexe B. L'exploitation de ces modèles lors d'une expérience est décrite dans l'annexe C. Pour un polymère non réticulé, le modèle de Voigt, qui décrit un solide viscoélastique, reste adéquat dans le cas de petites pointes puisque l'on peut imaginer la surface en non-contact. Pour des pointes plus grosses, l'évolution du signal d'erreur montre clairement un mouillage de la pointe et le comportement liquide viscoélastique domine. Dans ce cas il est impossible de contrôler correctement la distance pointe-surface.

ii) Du fait que l'interaction n'intervient que pendant une fraction de la période  $\frac{2\pi}{\omega}$  de l'oscillateur, le spectre d'excitation de l'échantillon par la pointe contient nécessairement des harmoniques d'ordre supérieur  $n\omega$ , ce qui complique quelque peu les calculs. Aussi, nous aurons recours à des simplifications et étudierons principalement les comportements asymptotiques afin d'extraire des expressions analytiques permettant de dégager les principales tendances.

iii) Plus que la taille de la pointe, que nous avons les moyens d'évaluer in situ [104],



la méconnaissance de sa forme géométrique pose de nombreux problèmes. En particulier celui de la description de la déformation créée par l'indentation, qui n'est ni un cisaillement plan ni une simple compression. Pour tenter d'évaluer l'importance de la forme géométrique de la pointe, dans un premier temps, nous contournerons le problème en considérant le milieu comme un liquide. Comme nous le verrons, cela nous permettra d'utiliser l'équation de Stokes dont le résultat en terme de forces visqueuses sera combiné au principe de moindre action pour calculer le coefficient d'amortissement correspondant de l'oscillateur [45]. Cela signifie pour le moins que les temps expérimentaux, les temps de résidence de la pointe dans le milieu, seront toujours très grands au regard des temps de relaxation locaux du matériau.

iv) Enfin nous prendrons en compte les effets viscoélastiques sur l'amortissement de l'oscillateur indenté (section 3.5.3). Comme il est approprié pour des réseaux dont les connections sont des enchevêtrements physiques, l'élément mécanique de base est l'élément de Maxwell décrivant un liquide viscoélastique (section 3.5.3). Dans ce cadre, une tentative de rendre compte des différents modes de relaxation d'une chaîne peut être réalisée en incluant le spectre de relaxation du modèle de Rouse et du réseau. Cette approche est similaire à celle employée pour l'étude de la dissipation en non-contact. Elle n'a pas pour vocation de décrire de façon précise les déformations générées (objectif hors de notre portée comme indiqué précédemment) mais d'établir une description de l'influence respective des processus de relaxation rapides et lents au regard du temps d'interaction de la pointe avec l'échantillon viscoélastique.

### 3.5.2 Echantillon viscoélastique de temps de relaxation court

#### Utilisation de l'équation de Navier- Stokes: Régime stationnaire et petits nombres de Reynolds

Dans cette section nous présentons l'exploitation des solutions de l'équation de Navier-Stokes pour la description des forces visqueuses exercées sur la pointe:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (3.21)$$

La pertinence de cette équation pour décrire le champ de vitesse créé par une nanopointe oscillante dans un polymère enchevêtré est conditionnée par les temps de relaxation de l'échantillon  $\tau_s$  par rapport au temps d'interaction pointe-surface  $\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos\left(\frac{D}{A}\right)$ .

Pour que l'hypothèse d'une réponse liquide soit correcte et pouvoir utiliser l'équation 3.21, on doit au moins avoir  $\tau_s \ll \tau_{rés}$ . Dans le cas d'un polymère enchevêtré cela correspondra au cas où l'indentation a lieu sans désenchevêtrement, et où la pointe déforme le réseau sans en défaire les noeuds. Le temps de relaxation d'une telle déformation sans désenchevêtrement a été évaluée par le modèle de Rouse (paragraphe 2.1.1).

Il nous faut en premier lieu évaluer l'importance des différents termes de l'équation 3.21. Pour cela nous utiliserons les deux nombres sans dimension donnant l'importance relative des termes de l'équation de Navier-Stokes: le nombre de Reynolds  $R_e$  et le nombre de Strouhal  $R_{ns}$  mesurant la non-stationnarité du champ de vitesse. Ces nombres donnent le rapport des termes du membre de gauche de l'équation par rapport au terme de viscosité  $\eta\Delta v$ .

Le nombre de Reynolds est une évaluation du rapport

$$R_e = \frac{\rho(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}}{\eta\Delta v}$$

comparant les transports de quantité de mouvement par diffusion et par convection. Le champ de vitesse créé par un objet de taille  $\phi$  s'annule à une distance de l'ordre de  $\phi$  de sa surface, d'où

$$\nabla v \approx \frac{v}{\phi}, \quad \Delta v \approx \frac{v}{\phi^2} \quad \text{et} \quad R_e \approx \frac{\rho v \phi}{\eta}.$$

Tentons de majorer  $R_e$  dans notre situation expérimentale. La vitesse maximale de la pointe est donnée par  $A\omega$  avec  $A \approx 10^{-8}m$  et  $\omega \approx 10^6 rad s^{-1}$ , sa taille peut atteindre  $\phi \approx 50nm$ . De plus  $\rho \simeq 10^3 kg m^{-3}$  et nous prendrons  $\eta \simeq 10 Pa s$ , ce qui sera justifié aux chapitres 5 et 6. On obtient

$$R_e \approx 10^{-7} \tag{3.22}$$

et le terme de convection est parfaitement négligeable.

Les fréquences d'oscillation utilisées étant de l'ordre de  $200kHz$ , l'hypothèse de stationnarité de l'écoulement n'est pas évidente. Nous avons à présent à comparer le terme  $\rho \frac{\partial v}{\partial t} \approx \rho \frac{v}{\tau_{rés}}$  au terme  $\eta\Delta v \approx \eta \frac{v}{\phi^2}$ . En prenant  $\tau_{rés} = 10^{-7}s$  on obtient

$$R_{ns} = \frac{\rho \frac{\partial v}{\partial t}}{\eta\Delta v} \approx \frac{\rho \phi^2}{\eta \tau_{rés}} \approx 2,5 \cdot 10^{-6}.$$

Ces valeurs très faibles des nombres  $R_e$  et  $R_{ns}$  impliquent qu'on peut utiliser l'équation de Stokes

$$\nabla p = \eta \Delta v \quad (3.23)$$

pour décrire l'écoulement.

Dans le cas d'une sphère de rayon  $R$  se déplaçant à la vitesse  $V$  on en déduit la loi de Stokes,

$$F_{sphère} = 6\pi\eta R V \quad (3.24)$$

Ainsi malgré les fréquences élevées que nous utilisons, parce que le volume déplacé est de l'ordre de quelques  $nm^3$ , nous pouvons, y compris pour des "liquides" faiblement visqueux exprimer la force de résistance au mouvement de la pointe en nous appuyant sur l'équation simple 3.24. Cependant, la loi de Stokes suppose que la pointe se déplace dans un milieu infini alors que dans une expérience de MFA, la pointe se trouve partiellement immergée. Les conditions aux limites sont donc différentes et appliquer la loi de Stokes dans notre cas revient à considérer que la présence de la surface ne modifie pas de façon significative le champ de vitesse créé par le mouvement de l'objet.

### Calcul des forces de traînée agissant sur la pointe

On peut distinguer deux facteurs qui détermineront la force de résistance au mouvement de la pointe. Le premier est lié à la variation de taille ou de profil de l'objet. Dans le cas d'un liquide simple la force de traînée varie linéairement par rapport à la taille caractéristique de la particule  $F \propto \eta\phi V$ . On obtiendra ainsi des lois d'évolution simples de la force de résistance au déplacement de la pointe en fonction de sa profondeur de pénétration. On étudiera également le cas limite où la force devient faiblement dépendante de l'indentation. A partir de ces forces on pourra remonter de façon assez simple à l'évolution correspondante des propriétés de l'oscillateur MFA.

Le second est dû à une dépendance d'échelle (paragraphe 2.1.2) de la résistance que le fluide oppose au mouvement d'objets immergés. Ce type de comportement est celui d'un liquide non Newtonien. C'est là que se situe la difficulté principale. Cette dépendance d'échelle induit une dépendance en indentation sur la viscosité que l'on doit distinguer de celle issue du facteur de forme et de la taille de la pointe.

Afin d'identifier ces différentes contributions, nous discuterons d'abord les effets de forme et de taille de l'objet. L'effet d'une dépendance d'échelle de la viscosité sera discuté par la suite.

Pour mettre en évidence l'effet de la forme de la pointe sur la force nous considérons trois géométries: un hémisphère partiellement immergé, une forme ovoïde, et une forme de pointe de type cylindre ou aspérité présentant une aire de contact qui dépend faiblement de l'indentation.

### a) Cas d'un liquide Newtonien

**Traînée sur une sphère indentée de  $\delta$**  L'objet en contact avec la surface est un hémisphère, leur interface est une calotte sphérique de hauteur  $\delta$  de rayon  $R$  et d'aire  $2\pi R\delta$ .

La force est obtenue en intégrant la contrainte tangentielle  $\sigma_{r,\theta} = -\frac{3\eta}{2r}V \sin(\theta)$  [105, 58] sur l'interface sphère-fluide telle que  $r = R$ .

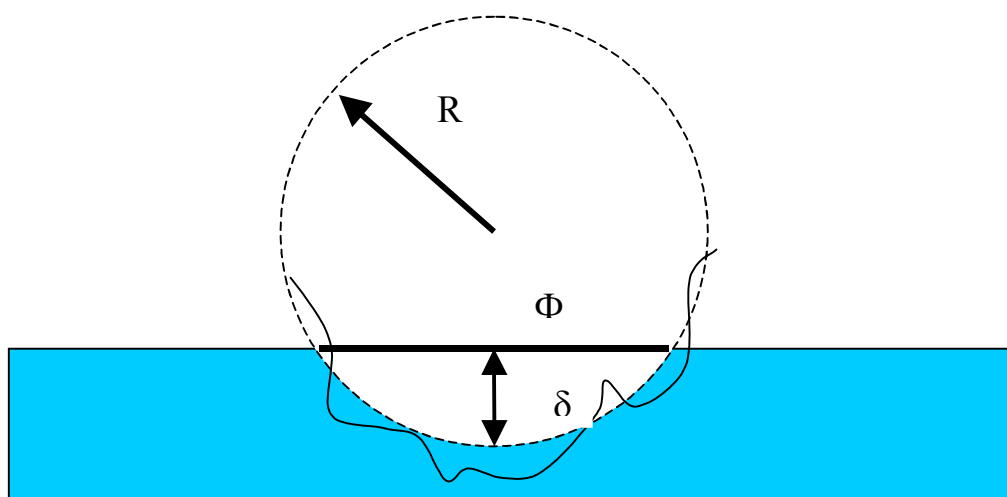


Figure 3.7: L'apex de la pointe est assimilé à un hémisphère partiellement immergé. L'objet indenté est donc une calotte sphérique de hauteur  $\delta$  et de diamètre  $\Phi$ .

On obtient une force indépendante du rayon de l'hémisphère.

$$F_s(t) = 3\pi\eta\delta(t)V(t) \quad (3.25)$$

où  $\delta(t) = A \cos(\omega t + \varphi) - D$  est l'indentation de la pointe ou la hauteur de la calotte. Cette relation n'est valable que pour  $\delta < R$ .

A tout instant  $t$ , du point de vue du champ de vitesse créé et des forces engendrées, la situation est assimilable à celle du mouvement stationnaire d'un objet de taille  $\delta(t)$  et de vitesse  $V(t)$ . Ceci malgré les variations de la vitesse et de la taille de l'objet. Cela découle du fait que le terme instationnaire mesurant le rapport des termes  $\rho \frac{\partial v}{\partial t}$  et  $\eta \Delta v$  est très faible:  $R_{ns} \sim 10^{-6}$ .

**Traînée sur ovoïde** Il s'agit d'un sphéroïde prolate de grand axe  $\alpha$  et de petit axe  $\beta$ . En ajustant  $\alpha$  et  $\beta$  on peut obtenir des profils intermédiaires entre la sphère et l'aspérité (figure 3.8).

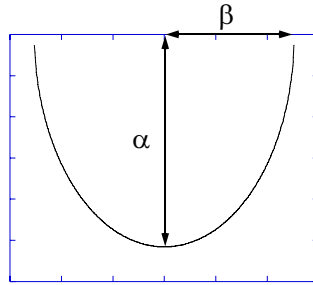


Figure 3.8: Représentation du grand axe  $\alpha$  et du petit axe  $\beta$  d'une moitié d'ovoïde.

Le calcul de la force pour cet objet partiellement immergé est donné dans l'annexe D et conduit à la force de traînée [106]:

$$F_{prolate}(t) = 8 \frac{\pi \eta \delta(t) V(t)}{\tau_0 \left( (1 + \tau_0^2) \ln\left(\frac{\tau_0 + 1}{\tau_0 - 1}\right) - 2\tau \right)} = 8\pi \eta f(\tau_0) \delta(t) V(t) \quad (3.26)$$

avec  $\tau_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 - \beta^2}}$ . Comme pour une sphère on obtient une force proportionnelle à  $\delta$  et cette relation est valable pour des indentations inférieures à  $\alpha$ . Cet objet permet de décrire des formes de pointes plus variées. Contrairement à un hémisphère il permet des indentations importantes sans que l'aire de contact soit nécessairement grande.

Dans la limite où  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\tau_0 \rightarrow \infty$  l'objet devient sphérique, le facteur géométrique

$f(\tau) = \frac{1}{\tau_0 \left( (1 + \tau_0^2) \ln\left(\frac{\tau_0 + 1}{\tau_0 - 1}\right) - 2\tau_0 \right)}$  tend vers  $\frac{3}{8}$  et on retrouve la loi de Stokes obtenue pour la sphère partiellement immergée  $F = 3\pi\eta\delta V$ .

Une aiguille infiniment fine correspondra au cas  $\beta \rightarrow 0$ ,  $\tau_0 \rightarrow 1$  et  $f(\tau_0) \rightarrow 0$  ce qui conduit naturellement à une force de Stokes nulle.

Le domaine de variation de  $f(\tau_0)$  peut être encadré en prenant des formes de pointe extrêmes, c'est-à-dire un hémisphère pour laquelle  $f(\tau_0) = \frac{3}{8}$  et une pointe en forme d'aspérité pour laquelle par exemple  $(\alpha, \beta) \simeq (120, 10)$  : on obtient  $0.1 < f(\tau_0) < 0.375$ .

Ce calcul montre que la force de résistance est divisée par 4 pour la pointe effilée. D'autre part, ce calcul souligne l'importance du facteur de forme et la difficulté à laquelle nous nous heurterons pour réaliser des mesures quantitatives. Nous allons voir également dans le paragraphe suivant que le rapport d'aspect est susceptible de modifier la loi d'évolution en  $\delta$ .

**Absence de variation de l'aire de contact frontale en fonction de l'indentation: aspérité et cylindre** Dans le cas d'un cylindre allongé totalement immergé de longueur  $\delta$  et rayon  $r$ , la force de traînée est donnée par [107]:

$$F_{cyl} = \frac{2\pi\eta\delta V}{\ln(\delta/r) - 0.72} \quad (3.27)$$

Ce résultat peut-être retrouvé à partir de l'équation 3.26, dans le cas limite où le rapport d'aspect  $\psi = \delta/\beta$  est très grand [107]:

$$F_{asp} \approx \frac{4\eta\beta\psi V}{\ln(2\psi) - 0.5} \quad (3.28)$$

Ces expressions conduisent à des dépendances en  $\delta$  sous-linéaires. Outre qu'elles sont difficilement exploitables dans le cadre de l'analyse de nos expériences, elles ne rendent pas compte des situations pour lesquelles  $\psi < 1$ . Typiquement, si la base de notre pointe a un rayon de  $2nm$ , ces expressions ne seront exploitables que pour des indentations supérieures à  $5nm$ . Pour les indentations plus faibles, il faut utiliser l'expression traitant les cas  $\psi < 1$ , dont le cas limite  $\delta \rightarrow 0$  conduit au disque  $F_{dis} = 16\eta r V$ . Pour néanmoins aborder ce cas de figure nous aurons recours aux approximations décrites dans le paragraphe suivant pour un liquide non-Newtonien.

**b) Cas d'un liquide non-Newtonien: viscosité d'un liquide de chaînes de Rouse** Afin de décrire l'influence du diamètre de l'aire de contact sur la viscosité, nous nous appuyons sur le modèle de Rouse décrit au chapitre II, paragraphe 2.1.2:

$$\eta = \eta(\phi) = \eta_m \frac{\phi^2}{a^2} \quad (3.29)$$

Où  $\eta_m$  est la viscosité monomérique et  $a$  la taille du monomère. Il s'agit donc de voir l'effet de cette dépendance en taille ou en indentation sur les forces de traînée. Nous prendrons pour  $\phi$  la section de l'objet (sphère, aspérité ou sphéroïde) au niveau de la surface.

**Hémisphère partiellement immergé** La taille caractéristique de cet objet est le diamètre  $\phi$  de la base de la calotte sphérique de hauteur  $\delta$ , donné par  $\phi = \sqrt{\delta(2R - \delta)} \simeq \sqrt{2R\delta}$  pour  $\delta \ll 2R$ .

Remplaçant  $\eta$  par  $\eta(\delta) = \eta_m \frac{\phi^2}{a^2} \simeq \eta_m \frac{2R\delta}{a^2}$  dans l'expression 3.25, on obtient

$$F_{s,R} = 3\pi \frac{\eta_m}{a^2} (2R - \delta) \delta^2 V \quad (3.30)$$

Et pour  $\delta \ll 2R$

$$F_{s,R} \simeq 6\pi \eta_m \frac{R}{a^2} \delta^2 V$$

On a donc une variation de la viscosité en  $\delta^2$ , donc une force plus sensible aux variations d'indentation que dans le cas de l'équation 3.25.

Une telle différence devrait être susceptible d'être détectée expérimentalement.

**Ovoïde** Il faut dans ce cas déterminer l'expression du diamètre  $2\rho$  du cercle intersection de la surface et du sphéroïde. De même qu'une sphère est une surface définie par  $r = cte$  en coordonnées sphériques, un sphéroïde prolate est une surface de coordonnée  $\xi = \xi_0 = cte$  en coordonnées prolates sphéroïdes  $(\xi, \eta, \phi)$ . L'objet étant axisymétrique on se place dans un plan  $\phi = cte$ .

Un point de ce plan a pour coordonnées cylindriques  $(r, z)$  et  $(\xi, \eta)$  pour coordonnées sphéroïdes prolates [107]. La correspondance entre les deux systèmes de coordonnées

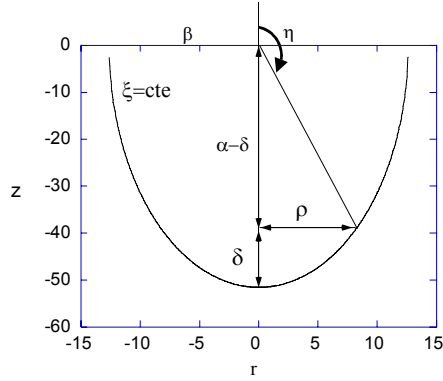


Figure 3.9: Représentation d'un ovoïde indenté de  $\delta$  et de son rayon de contact  $\rho$ . L'ovoïde est une surface de coordonnée  $\xi = cte$ , l'angle  $\eta$  définit la position sur cette surface. Les rayons équatorial et polaire de l'ovoïde sont respectivement  $\beta$  et  $\alpha$ .

est donnée par

$$z + ir = c \cosh(\xi + i\eta) = \cosh(\xi) \cos(\eta) + i \sinh(\xi) \sin(\eta). \quad (3.31)$$

Le grand axe  $\alpha$  et le petit axe  $\beta$  du sphéroïde sont définis par

$$\alpha = c \cosh(\xi_0) \text{ et } \beta = c \sinh(\xi_0). \quad (3.32)$$

La surface du sphéroïde satisfait à la relation

$$\frac{\rho^2}{c^2 \sinh^2(\xi_0)} + \frac{z^2}{c^2 \cosh^2(\xi_0)} = 1 \quad (3.33)$$

En utilisant 3.32 et 3.33 et la relation  $z = \alpha - \delta$  (figure 3.9) on obtient la relation

$$\rho = \frac{\beta}{\alpha} \sqrt{\delta(2\alpha - \delta)} \quad (3.34)$$

entre le rayon de la section de sphéroïde située à la surface et l'indentation du sphéroïde. Cette relation donne une dépendance en  $\delta$  similaire à celle obtenue pour une sphère, que l'on retrouve en prenant  $\alpha = \beta = R$ .

On obtient la force de traînée sur un ovoïde indenté de  $\delta$  dans un liquide de chaînes de Rouse en substituant  $\eta = \eta_m \frac{\rho^2}{a^2} = \eta_m \left( \frac{\beta}{a\alpha} \right)^2 \delta(2\alpha - \delta)$  à  $\eta$  dans 3.26:



$$F_{p,r} = 8 \frac{\pi \frac{\eta_m}{a^2} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 (2\alpha - \delta) \delta^2 V}{\alpha \left( (1 + \tau_0^2) \ln\left(\frac{\tau_0 + 1}{\tau_0 - 1}\right) - 2\tau_0 \right)} = \frac{cst}{\alpha} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 (2\alpha - \delta) \delta^2 V \sim C \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 \delta^2 V \quad (3.35)$$

Ce calcul plus général nous permet de nous affranchir de la contrainte  $\delta < R$ , incontournable dans le cas d'une sphère. Cette contrainte est remplacée par  $\delta < \alpha$ , contrainte plus souple puisqu'elle autorise des indentations beaucoup plus grandes avec des rapports d'aspect variés déterminés par le rapport  $\beta/\alpha$ . Pour  $\delta < \alpha$ , ce résultat valide le résultat que nous obtenons pour une sphère, dans la mesure où on obtient la même dépendance en  $\delta$  que pour une sphère dans un liquide de chaînes de Rouse (expression 3.30). Cependant ce calcul montre à nouveau et de façon encore plus notable l'importance de la forme de la pointe puisque le préfacteur numérique est proportionnel à  $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2$ .

**Aspérité et cylindre allongé** Pour aborder ce problème, nous suivrons l'approche proposée dans la référence [59] qui traite du déplacement d'une aiguille ultra fine suivant la direction de son axe de symétrie dans un polymère fondu. Pour cela, l'aiguille est assimilée à un cylindre de rayon  $r$  et les forces de résistance au mouvement sont séparées en deux parties. Une force résultant de la distortion frontale du liquide est donnée par  $F_f \approx \eta r V$  (cas du disque) et une force latérale de frottement s'appliquant sur les parois du cylindre. Le coefficient de frottement monomérique est donné par la relation  $\gamma = \eta_m a$ . Pour un cylindre de longueur  $\delta$ , le nombre d'unités monomères au contact des parois est  $\sim (r\delta/a^2)$  ce qui donne une force de frottement latérale  $F_L = \eta_m r (\delta/a) V$ . Pour la contribution frontale on a, de façon similaire aux cas précédents, la relation  $\eta = \eta_m \frac{r^2}{a^2}$ , on obtient la force totale:

$$F_{asp} \approx \eta_m r \left( \left(\frac{r}{a}\right)^2 + \frac{\delta}{a} \right) V \quad (3.36)$$

Pour  $\delta < r^2/a$ , la contribution principale provient de la base de la pointe et nous obtenons une force faiblement dépendante de  $\delta$ . Dès que  $\delta \approx r^2/a$ , nous aurons à nouveau une contribution linéaire en  $\delta$ .

### Interactions non-conservatives et principe de moindre action: effet des forces de traînée $\gamma_{int}(\delta)\dot{z}$

Nous ne mesurons pas directement des forces mais l'évolution des propriétés de l'oscillateur MFA. Nous traitons ici le cas de forces qui induisent des pertes d'énergie de l'oscillateur, de type  $\gamma_{int}(\delta)\dot{z}$ . Ces forces influenceront sur la valeur de la phase  $\varphi$  et de l'amplitude  $A$  en Tapping. En non contact résonant le seul signal affecté est le coefficient d'amortissement  $D_{amp}$ , la fréquence  $\nu$  ne contenant que l'effet des forces conservatives. Il faut donc obtenir des relations donnant  $\varphi$ ,  $A$ ,  $D_{amp}$  en fonction de  $\delta$ , à partir des différentes forces.

L'effet sur les paramètres de l'oscillateur d'une force de type  $F_{dis} = \gamma_{int}(\delta)\dot{z}$  peut être déterminé en utilisant le principe de moindre action. Le pseudo-potentiel dissipatif  $L_{dis}$  à inclure dans le Lagrangien pour décrire l'effet d'une telle force doit permettre de retrouver l'équation fondamentale de la dynamique  $m\ddot{z} = -\gamma_{int}(\delta)\dot{z}$  par application de l'équation de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} \right) = \frac{\partial L}{\partial z} \quad (3.37)$$

Avec  $L = \frac{1}{2}m\dot{z}^2 + L_{dis}$ , ceci donne

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} \right) = \frac{\partial L_{dis}}{\partial z} = m\ddot{z} + \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L_{dis}}{\partial \dot{z}} \right) = -\underline{\gamma_{int}(\delta)} \underline{\dot{z}} \quad (3.38)$$

la fonction  $L_{dis} = -\underline{\gamma_{int}(\delta(t))} \underline{\dot{z}} z$  où les termes soulignés sont constants lors de l'application des opérateurs  $\frac{\partial}{\partial A}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ , satisfait ces équations.

Nous exposons ci-dessous le calcul dans le cas d'une force visqueuse dépendant de l'indentation  $\delta$ .

Le Lagrangien de l'oscillateur sans interaction pointe-surface est

$$L_0 = \frac{1}{2}m\dot{z}^2(t) - \left[ \frac{1}{2}k_l z(t)^2 - z(t)f_{exc} \cos(\omega t) - \gamma_0 z(t) \underline{\dot{z}}(t) \right] \quad (3.39)$$

Les 3 termes agissant quelle que soit la position  $z(t)$ , au contact et hors contact, l'action correspondante  $S_0$  est obtenue en intégrant  $L_0$  sur une période d'oscillation [27]:

$$S_0 = \frac{T}{2} \left( \frac{1}{2}m(\omega^2 - \omega_0^2)A^2 + f_{exc}A \cos(\varphi) - \gamma\omega A \underline{A} \sin(\varphi - \underline{\phi}) \right) \quad (3.40)$$

Par contre le terme d'interaction  $L_{dis}$  n'est non nul que lorsque la pointe touche la surface autrement dit quand  $A \cos(\omega t + \varphi) - D > 0$ . Pour obtenir des bornes d'intégration simples on fait en sorte que l'origine des temps corresponde à l'indentation maximale  $A - D$  de la pointe dans la surface (figure 3.2, 62). Pour cela on procède à un déphasage de  $-\varphi$  :  $z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$  et  $\dot{z}(t) = -A\omega \sin(\omega t + \varphi)$  deviennent  $z(t) = A \cos(\omega t)$  et  $\dot{z}(t) = -A\omega \sin(\omega t + \varphi - \varphi)$ . Le temps de résidence est  $\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos\left(\frac{D}{A}\right)$ .

On a pour expression de l'action:

$$S_{dis} = \int_{-\tau_{rés}/2}^{\tau_{rés}/2} L_{dis} = \int_{-\tau_{rés}/2}^{\tau_{rés}/2} -\underline{\gamma}_{int}(\delta) \dot{z} z dt \quad (3.41)$$

Les valeurs de  $A$  et  $\varphi$  rendant l'action  $S = S_0 + S_{dis}$  extrémale sont solutions du système d'équations  $\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = 0 \end{cases}$ . Par exemple pour une force correspondant à l'expression 3.25, on obtient

$$F_{dis} = 3\pi\eta \delta \dot{z} = \gamma_{int}(\delta) \dot{z} = 3\pi\eta(A \cos(\omega t + \varphi) - D)(-A\omega \sin(\omega t + \varphi)) \quad (3.42)$$

et avec le déphasage de  $-\varphi$  on a  $L_{dis} = -\underline{\gamma}_{int}(\delta) \dot{z} z$

$$L_{dis} = -3\pi\eta(A \cos(\omega t + \varphi - \varphi) - D)(-A\omega \sin(\omega t + \varphi - \varphi))(A \cos(\omega t)) \quad (3.43)$$

L'action  $S = S_0 + S_{dis}$  de l'oscillateur en interaction purement dissipative est obtenue en utilisant cette dernière expression dans 3.41 (voir annexe A) et en ajoutant le résultat à 3.40:

$$S = \frac{T}{2} \left( \frac{1}{2} m (\omega^2 - \omega_0^2) A^2 + f_{exc} A \cos(\varphi) - \gamma \omega A \underline{A} \sin(\varphi - \underline{\phi}) \right) + S_{dis} \quad (3.44)$$

Les extremums de cette fonction sont obtenus en résolvant le système

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = \frac{\pi m}{2} A (\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{\pi f}{\omega} \cos(\varphi) - \pi \gamma \underline{A} \sin(\varphi - \underline{\phi}) + \frac{\partial S_{dis}}{\partial A}(\varphi, \underline{\phi}, A, \underline{A}) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = -\frac{\pi f}{\omega} \underline{A} \sin(\varphi) - \pi \gamma \underline{A} \cos(\varphi - \underline{\phi}) + \frac{\partial S_{dis}}{\partial \varphi}(\varphi, \underline{\phi}, A, \underline{A}) = 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

L'obtention des équations du mouvement se fait par la résolution du système d'équations suivant obtenu après la substitution  $\underline{A} = A$ ,  $\underline{\phi} = \varphi$  dans 3.45, avec  $\frac{\partial S_{dis}}{\partial A}(\varphi, \underline{\phi} = \varphi, A, \underline{A} = A) = 0$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial A} = \frac{\pi m}{\omega} A(\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{\pi f}{\omega} \cos(\varphi) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = -\frac{\pi f}{\omega} A \sin(\varphi) - \pi \gamma A^2 - \pi \eta \left( \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} (D^2 A + 2A^3) - 3DA^2 \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \right) = 0 \end{array} \right. \quad (3.46)$$

En utilisant la relation  $f = k_l a_{exc} = m\omega_0^2 \frac{A_0}{Q} = \gamma\omega_0 A_0$  on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos(\varphi) = Qa(1 - u^2) \\ \sin(\varphi) = -ua\left(1 + \frac{\gamma_{int}(A, D)}{\gamma}\right) \end{array} \right. \quad (3.47)$$

Avec  $a = \frac{A}{A_0}$ ,  $u = \frac{\omega}{\omega_0}$  et  $\gamma_{int}(A, D) = \eta \left( \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} \left( \frac{D^2}{A} + 2A \right) - 3D \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \right)$  le coefficient d'amortissement correspondant à  $F_{dis} = 3\pi\eta\delta \overset{\circ}{z}$ . La dissipation due à l'interaction n'intervient explicitement que dans l'équation  $\sin(\varphi)$ .

Il nous reste maintenant à calculer les termes  $\gamma_{int}(A, D)$  (en  $Nsm^{-1}$ ), pour les 2 autres types de forces  $\gamma_{int}(\delta)V$  avec  $\gamma_{int}(\delta) = cte$ , et  $\gamma_{int}(\delta) \propto \delta^2$ . Les expressions  $\gamma_{int}$  pour  $\gamma_{int}(\delta) = cte$ ,  $\gamma_{int}(\delta) \propto \delta$  et  $\gamma_{int}(\delta) \propto \delta^2$  permettent d'obtenir toutes les formes de pointe et de viscosité envisagées précédemment. Nous allons également donner des expressions approchées plus lisibles pour les 3 types de coefficient d'amortissement  $\gamma_{int}(A, D)$ .

**Force visqueuse indépendante de l'indentation** Pour une force visqueuse indépendante de l'indentation  $\delta$  correspondant au cas de l'équation 3.36 dans la limite  $\delta < r^2/a$ , le calcul de  $\gamma_{int}(A, D)$  donne

$$\gamma_{int}(A, D) = \eta_m r \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left( \arccos\left(\frac{D}{A}\right) - \frac{D}{A} \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} \right) \quad (3.48)$$

Qui donne par développement en série de Taylor par rapport à  $\frac{\delta}{A}$  et pour  $\delta \ll A$  :

$$\gamma_{int}(\delta, A) \simeq 4\sqrt{2}\eta_m r \left(\frac{r}{a}\right)^2 \frac{\delta^{3/2}}{A^{3/2}} \quad (3.49)$$

La relation 3.49 permet de mettre en évidence l'influence de l'amplitude d'oscillation sur le coefficient d'amortissement: pour une indentation fixée le coefficient d'amortissement et donc l'énergie dissipée par période sont d'autant plus élevés que l'amplitude est faible, avec une dépendance en  $A^{-3/2}$ . Cet effet d'augmentation de la sensibilité de l'oscillateur lors d'une diminution d'amplitude est général: il est observé pour l'ensemble des interactions. Nous aurons à y revenir plusieurs fois (chapitre 2.1.2 et 4).

**Force visqueuse proportionnelle à l'indentation** Ceci correspond à la force exercée sur un hémisphère partiellement indentée, donnée par l'équation 3.25  $F_s = 3\pi\eta\delta V$ . Le coefficient d'amortissement a été calculé précédemment à titre d'exemple:

$$\gamma_{int}(A, D) = \eta \left( \sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} \left( \frac{D^2}{A} + 2A \right) - 3D \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \right) \quad (3.50)$$

D'où l'on déduit pour les faibles indentations:

$$\gamma_{int}(\delta, A) \simeq \frac{8\sqrt{2}}{5} \eta \frac{\delta^{5/2}}{A^{3/2}} \quad (3.51)$$

L'expression approchée 3.51 présente la même dépendance en amplitude que celle obtenue pour une force constante ce qui, comme nous le verrons par la suite, est un résultat auquel on doit s'attendre, leur différence réside dans la loi de puissance de  $\delta$  obtenue.

**Force visqueuse proportionnelle au carré de l'indentation** Cette force correspond à un hémisphère ou un sphéroïde indentant un liquide de chaînes de Rouse de viscosité  $\eta(\delta) = \eta_m \frac{\phi^2}{a^2} = \eta_m \frac{\delta(2R - \delta)}{a^2}$  (équation 2.12).

$$\gamma_{int}(A, D) = \frac{\eta}{5a^2} (15(8RD^2 + 4D^3 + 2A^2R + 3A^2D) \arccos\left(\frac{D}{A}\right) - \quad (3.52)$$

$$\sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}} (16A^3 + 130ADR + 83AD^2 + 6\frac{D^4}{A} + 20D^3\frac{R}{A})) \quad (3.53)$$

D'où l'on déduit pour les faibles indentations:

$$\gamma_{int}(\delta, A) \simeq \frac{256\sqrt{2}}{35} \eta \frac{R}{a^2} \frac{\delta^{7/2}}{A^{3/2}} \quad (3.54)$$

Les différentes lois de puissance en  $\delta$  ( $\delta^{3/2}$ ,  $\delta^{5/2}$ ,  $\delta^{7/2}$ ) donnent des évolutions assez différentes pour permettre de discriminer expérimentalement les différents types de viscosité (constante ou de type Rouse) ou de formes de pointe (sphéroïde, aspérité) auxquelles elles correspondent. Ces coefficients d'amortissement seront confrontés aux mesures aux chapitres 5 et 6 et nous discuterons les conditions dans lesquelles on peut les utiliser. Pour traiter l'amortissement de l'oscillateur en interaction avec un échantillon viscoélastique de temps de relaxation quelconque par rapport au temps de résidence nous allons à présent utiliser le modèle de Maxwell.

### 3.5.3 Echantillon viscoélastique de temps de relaxation quelconque: équation de Maxwell

Un polymère non réticulé présente un comportement liquide aux temps longs. Pour modéliser de manière phénoménologique ses propriétés viscoélastiques, il est naturel d'utiliser le module de Maxwell. Cet élément mécanique est constitué d'un amortisseur et d'un ressort en série (figure 3.10).

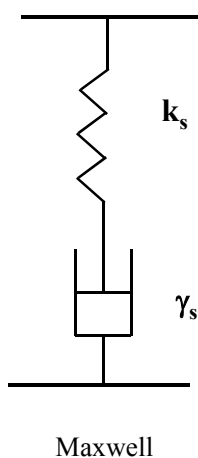


Figure 3.10: Module de Maxwell décrivant le comportement d'un liquide viscoélastique.

Le déplacement  $e$  est la somme des déplacements  $e_1$  et  $e_2$  du ressort et de l'amortisseur. Une force  $F(t)$  appliquée sur le module est transmise intégralement et de la même manière à l'amortisseur et au ressort. En écrivant  $\dot{e} = \dot{e}_1 + \dot{e}_2$ , avec  $-k_s e_1 = -\gamma_s \dot{e}_2 = F(t)$  on aboutit à l'équation différentielle du mouvement

$$\frac{\overset{\circ}{F}(t)}{k_s} + \frac{F(t)}{\gamma_s} = -\overset{\circ}{e} \quad (3.55)$$

La réponse de l'élément mécanique de Maxwell à une force constante  $F(t) = F$  est un écoulement de vitesse  $\overset{\circ}{e} = \frac{F}{\gamma_s}$ : son comportement est celui d'un liquide viscoélastique.

L'équation constitutive correspondante par unité de surface est donnée par

$$\sigma(t) + \tau_s \overset{\circ}{\sigma}(t) = -\eta \overset{\circ}{\gamma}(t) \quad (3.56)$$

où  $\tau_s = \gamma_s/k_s$  est le temps de relaxation de l'élément,  $\eta$  est la viscosité à fréquence nulle et  $\overset{\circ}{\gamma}$  le gradient de vitesse.

Nous avons à calculer l'énergie dissipée additionnelle résultant de l'indentation de la pointe dans une surface viscoélastique. Pour ce faire il nous faut dans un premier temps tenter de décrire le type de déformation imposé par la pointe dans cette surface.

De la même façon que les forces s'exerçant sur l'échantillon n'interviennent que pendant une fraction de la période de l'oscillateur, les déplacements imposés à la surface n'ont lieu que pendant une fraction de cette période. Cette fraction dépend du rapport entre la profondeur d'indentation et l'amplitude d'oscillation. Dans les situations de contact-intermittent la connaissance de la position  $A \cos(\omega t)$  et de la distance pointe-surface  $D$  permet de déduire la profondeur d'indentation  $\delta(t) = A \cos(\omega t) - D$ .

En utilisant la notion de temps de résidence de la pointe, le déplacement  $\delta(t)$  est donné par la fonction périodique,

$$\delta(t) = \delta\left(t + \frac{2\pi}{\omega}\right) = \left\{ \begin{array}{ll} A \cos(\omega t) - D & \text{pour } |t| \leq \frac{\tau_{rés}}{2} \\ 0 & \text{pour } |t| > \frac{\tau_{rés}}{2} \end{array} \right\} \quad (3.57)$$

Cette fonction paire a pour série de Fourier  $\delta(t) = \sum_0^{\infty} a_n \cos(n\omega t)$  avec

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{A}{\pi} \sin\left(\omega \frac{\tau_{rés}}{2}\right) - \frac{D}{2\pi} \omega \tau_{rés} \\ a_1 &= \frac{A}{2\pi} \sin(\omega \tau_{rés}) + \frac{A\omega}{2\pi} \tau_{rés} - \frac{2D}{\pi} \sin\left(\frac{\omega \tau_{rés}}{2}\right) \\ a_n &= \frac{A}{\pi} \left\{ \frac{\sin\left[(n-1)\frac{\omega \tau_{rés}}{2}\right]}{n-1} + \frac{\sin\left[(n+1)\frac{\omega \tau_{rés}}{2}\right]}{n+1} \right\} - \frac{2D}{\pi} \frac{\sin(n\omega \frac{\tau_{rés}}{2})}{n} \end{aligned} \quad (3.58)$$

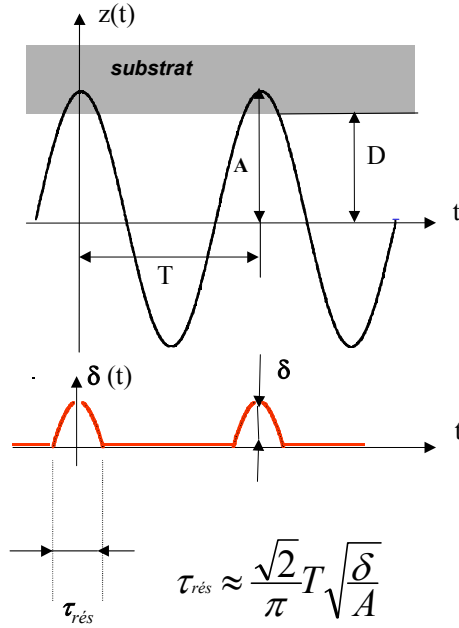


Figure 3.11: Représentations du déplacement de l'oscillateur  $z(t)$  et du déplacement imposé  $\delta(t)$ , non nul pendant une durée  $\tau_{rés}$  par période.

où  $\tau_{rés} = \frac{2}{\omega} \arccos\left(\frac{D}{A}\right)$ . On peut simplifier la série de Fourier en remarquant que ses coefficients s'évanouissent rapidement avec  $n$ . Le nombre de coefficients non négligeables est d'autant plus grand que le temps de résidence  $\tau_{rés}$  est court devant  $T$ . Ceci nous conduit à l'approximation:

$$\begin{cases} a_n \simeq \langle a_n \rangle = 2\delta \frac{\tau_{rés}}{T} \text{ pour } n \leq n_0 \\ a_n \simeq 0 \text{ pour } n > n_0 \end{cases} \text{ avec } n_0 = \frac{T}{\tau_{rés}}. \quad (3.59)$$

Avec l'approximation précédente on obtient le déplacement  $\delta(t)$  et la vitesse  $\dot{\delta}(t)$  imposées à l'échantillon

$$\delta(t) \simeq \langle a_n \rangle \sum_{n=1}^{n_0} \cos(n\omega t) \quad (3.60)$$

$$\dot{\delta}(t) \simeq -\langle a_n \rangle \sum_{n=1}^{n_0} n\omega \sin(n\omega t) \quad (3.61)$$

Prenons le cas d'un cisaillement simple réalisé à l'aide d'une plaque se déplaçant



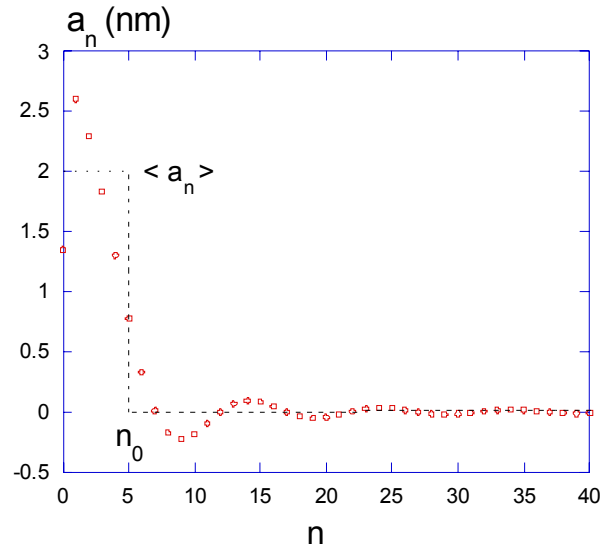


Figure 3.12: Coefficients de Fourier  $a_n$  pour  $A = 50\text{nm}$ ,  $D = 40\text{nm}$ ,  $\frac{\omega}{2\pi} = 180000$  et leur approximation  $\langle a_n \rangle = 2\delta \frac{\tau_{rés}}{T}$  pour  $n \leq n_0$ , 0 pour  $n > n_0$ .

à la vitesse  $V$ . Pour un film d'épaisseur  $h$ , le taux de cisaillement est donné par  $\overset{\circ}{\gamma} = V/h$ . La contrainte  $\sigma$  nécessaire pour maintenir un régime stationnaire est donnée par l'équation de Maxwell 3.56. Pour déterminer la contrainte créée connaissant le déplacement  $\overset{\circ}{\delta}$ , nous appliquons le principe de superposition de Boltzmann donnant la solution de l'équation 3.56:

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \overset{\circ}{\gamma}(t') dt' \quad (3.62)$$

où  $G(t) = \eta_s/\tau_s \exp(-t/\tau_s)$  est le module de relaxation du matériau.

Pour calculer  $\sigma(t)$ , il nous faut en premier lieu évaluer le gradient de déformation et le gradient de vitesse induit par la pointe. Nous poserons  $\gamma(t) \sim \frac{\delta(t)}{\phi}$  et  $\overset{\circ}{\gamma} \sim \frac{\overset{\circ}{\delta}(t)}{\phi}$ , en supposant que le déplacement s'évanouit à une distance  $\phi$  de la pointe. Avec  $\phi$  le diamètre de l'aire de contact entre la pointe et le milieu.

Pour calculer  $\sigma(t)$  on utilise le changement de variable  $s = t - t'$  et l'expression

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}(t) &= -\frac{1}{\phi} \sum_{n=1}^{\infty} n\omega a_n \sin(n\omega(t-s)) \simeq -\langle a_n \rangle \frac{1}{\phi} \sum_{n=1}^{n_0} n\omega \sin(n\omega(t-s)) : \\ \sigma(t) &= 2\frac{\tau_{rés}}{T} \frac{\delta}{\phi} \sum_{n=1}^{n_0} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \int_0^{\infty} G(s)(n\omega) \sin(n\omega s) ds \right] \cos(n\omega t) - \\ \left[ \int_0^{\infty} G(s)(n\omega) \cos(n\omega s) ds \right] \sin(n\omega t) \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (3.63)$$

En utilisant les relations entre les parties réelles et imaginaires de la viscosité et du module complexe

$$\begin{aligned} \eta'(\omega) &= \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds = \frac{G''(\omega)}{\omega} \\ \eta''(\omega) &= \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds = \frac{G'(\omega)}{\omega} \end{aligned} \quad (3.64)$$

on aboutit à

$$\sigma(t) = 2\frac{\tau_{rés}}{T} \frac{\delta}{\phi} \sum_{n=1}^{n_0} \left\{ n\omega \eta''(n\omega) \cos(n\omega t) - n\omega \eta'(n\omega) \sin(n\omega t) \right\} \quad (3.65)$$

La contrainte  $\sigma(t)$  et la vitesse  $\dot{\delta}(t)$  donnent l'énergie dissipée par période  $T$  :

$$E_T = S \int_0^T \sigma(t) \dot{\delta}(t) dt \quad (3.66)$$

où  $S$  est la surface indentée de la pointe.

Ce qui donne avec les expressions approchées 3.60 et 3.65 de  $\dot{\delta}(t)$  et  $\sigma(t)$  :

$$E_T \simeq \frac{S}{\phi} \left[ 2\delta \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \left[ \begin{array}{l} \sum_{n,n'=1}^{n_0} \int_0^T \left( n\omega \eta''(n\omega) \cos(n\omega t) \right) n' \omega \sin(n' \omega t) dt \\ - \sum_{n,n'=1}^{n_0} \int_0^T \left( n\omega \eta'(n\omega) \sin(n\omega t) \right) n' \omega \sin(n' \omega t) dt \end{array} \right] \quad (3.67)$$

Les intégrales de la première somme sont nulles pour tout couple  $(n, n')$ , celles de la seconde somme sont non nulles pour  $n = n'$  elles sont alors égales à  $(n\omega)^2 \eta'(n\omega) \frac{T}{2}$  d'où

$$E_T \simeq \frac{S}{\phi} \left[ 2\delta \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \frac{T}{2} \sum_{n=1}^{n_0} (n\omega)^2 \eta'(n\omega). \quad (3.68)$$

Et en utilisant la partie réelle de la viscosité du modèle de Maxwell

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta_s}{1 + (\tau_s \omega)^2} \quad (3.69)$$

on obtient

$$E_T \simeq 4\pi \frac{S}{\phi} \left[ \delta \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \omega \frac{\eta_s}{1 + (\tau_s n \omega)^2}. \quad (3.70)$$

Pour une sphère  $S = 2\pi R\delta$  et  $\phi \simeq \sqrt{2R\delta}$  donc  $\frac{S}{\phi} \simeq \pi\sqrt{2R\delta}$ . Pour un cône  $S = \pi \frac{\tan \beta}{\cos \beta} \delta^2$  et  $\phi = 2\delta \tan \beta$ ,  $\beta$  étant l'angle au sommet du cône, ce qui donne  $\frac{S}{\phi} = \frac{\pi}{\cos \beta} \delta$ . Avec  $\tau_{rés} \sim \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$  on obtient le coefficient d'amortissement équivalent  $\gamma_{int}$  en utilisant l'expression B.6  $E_T = \pi \gamma_{int} \omega_o A^2$ . En prenant une pointe conique de demi-angle au sommet de  $10^\circ$  d'où  $\cos \beta \simeq 1$ , on peut calculer l'énergie dissipée et  $\gamma_{int}$  dans les deux limites des temps de relaxation  $\tau_s$  courts ou longs:

- Temps de relaxation de l'échantillon court tel que  $\tau_s n_0 \omega \ll 1$ , d'où  $\eta'(\omega) \simeq \eta$  pour tout  $n < n_0$ . Ceci correspond à un temps  $\tau_s$  beaucoup plus court que  $\tau_{rés}$ .

$$E_T \simeq 4\pi^2 \delta^3 \left[ \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \eta_s \omega \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \simeq 4\pi^2 \delta^3 \left[ \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \eta_s \omega \frac{n_0^3}{3} \quad (3.71)$$

On en déduit un coefficient d'amortissement  $\gamma_{int}$  en utilisant  $E_T = \pi \gamma_{int} \omega_o A^2$ ,  $n_0 =$

$$\frac{T}{\tau_{rés}} \text{ et } \tau_{rés} \sim \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}.$$

$$\gamma_{int} = \frac{\sqrt{2}}{3} \pi^2 \eta_s \frac{\delta^{5/2}}{A^{3/2}} \quad (3.72)$$

On retrouve donc la même dépendance en  $A^{-3/2}$  que pour les coefficients d'amortissement issus des forces de traînée obtenues à partir de l'équation de Stokes. Cette dépendance en  $A^{-3/2}$  est caractéristique d'un échantillon de temps de relaxation court.

- Temps de relaxation de l'échantillon long devant la période  $\frac{2\pi}{\omega}$  :  $\tau_s \omega \gg 1$  d'où  $\eta'(n\omega) \simeq \frac{\eta_s}{(\tau_s n \omega)^2}$  pour tout  $n$

$$E_T \sim 4\pi^2 \delta^3 \left[ \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \frac{\eta_s}{\tau_s^2 \omega} \sum_{n=1}^{n_0} 1 = 4\pi^2 \delta^3 \left[ \frac{\tau_{rés}}{T} \right]^2 \frac{\eta_s}{\tau_s^2 \omega} n_0$$

Et le coefficient d'amortissement équivalent s'écrit

$$\gamma_{int} = 2\sqrt{2} \frac{\eta_s}{\omega^2 \tau_s^2} \frac{\delta^{7/2}}{A^{5/2}} \quad (3.73)$$

La décroissance de l'amortissement avec le temps de relaxation  $\tau_s$  obéit à une loi en  $(\omega\tau_s)^{-2}$ . A indentation fixée  $\gamma_{int}$  varie en  $A^{-5/2}$ , loi en amplitude caractéristique d'un mode de temps de relaxation long. Les deux comportements asymptotiques en amplitude,  $A^{-3/2}$  pour les temps courts et  $A^{-5/2}$  pour les temps longs, fournissent par conséquent un moyen d'obtenir une information sur les temps de relaxation de l'échantillon.

En mode NCR par exemple l'enregistrement du signal de *Damp* en courbes d'approche-retrait à différentes amplitudes  $A$  permet de vérifier si l'amortissement de l'oscillateur est majoritairement dû à l'excitation de modes de temps de relaxation courts ou longs (chapitre 6).

Dans le cas d'un temps de relaxation quelconque et d'une pointe conique on obtient:

$$\gamma_{int} = \frac{4}{\pi} \frac{\delta^4}{A^3} \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \eta'(n\omega) \quad (3.74)$$

Nous allons maintenant calculer numériquement la dépendance en amplitude d'oscillation de  $\gamma_{int}$  pour un temps de relaxation quelconque. Ceci va également permettre de tester la validité des approximations sur les coefficients de Fourier  $a_n$ . Nous utilisons l'expression suivante, généralisation de l'expression 3.74. Les  $a_n$  y sont les coefficients de Fourier exacts  $a_n$  donnés en 3.58 et la forme de pointe y est quelconque:

$$\gamma_{int} = \frac{S}{\pi \omega_o A^2} \frac{T}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (n\omega)^2 a_n^2 \eta'(n\omega) \quad (3.75)$$

Le coefficient d'amortissement  $\gamma_{int}$  est calculé en fonction de l'amplitude  $A$  à une indentation  $\delta$  et un temps  $\tau_s$  donnés, pour une gamme de  $\tau_s$  suffisamment large pour recouvrir les deux régimes asymptotiques. Les courbes  $\gamma_{int}(A)$  obtenues sont ajustées par une fonction de la forme  $A^{-\theta}$ , ce qui permet d'extraire  $\theta$  en fonction de  $\tau_s$ . Notons que ni la forme de pointe ni l'indentation choisies pour le calcul n'ont d'influence sur la dépendance en amplitude à  $\delta$  fixée et donc sur la valeur de  $\theta$  obtenue. Le résultat est donné figure 3.13,

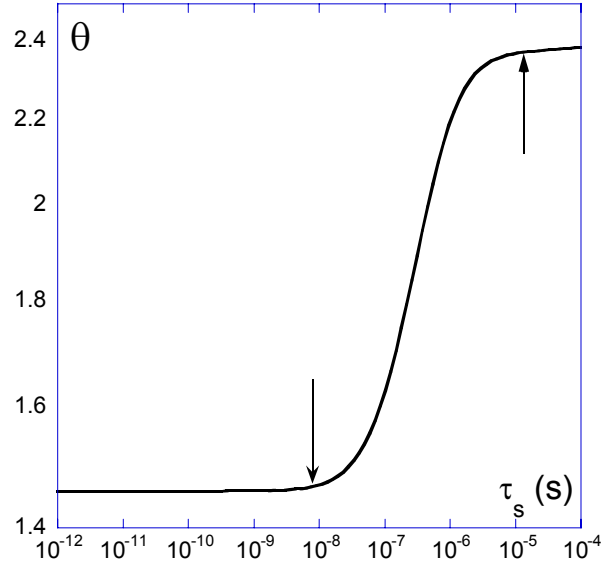


Figure 3.13: Evolution de l'exposant  $\theta$  de la dépendance en amplitude  $A^{-\theta}$  du coefficient  $\gamma_{int}$  en fonction du temps de relaxation  $\tau_s$  de l'échantillon.  $\delta = 20nm$ ,  $\nu = 180000Hz$ ,  $\eta = 10Pas$ .  $\theta$  est issu de l'ajustement du paramètre  $\theta$  d'une fonction de la forme  $cA^{-\theta}$  pour décrire le coefficient d'amortissement calculé pour  $A$  variant entre 20 et 230nm. Les flèches marquent les limites des régimes asymptotiques.

La valeur limite atteinte pour  $\theta$  aux temps très longs devant la période est de 2.37, celle aux temps courts est de 1.46. Ces valeurs sont proches de  $\theta = \frac{3}{2}$  et  $\frac{5}{2}$  obtenues avec les coefficients de Fourier approchés. De plus la courbe donne les temps de relaxation délimitant les régimes asymptotiques du coefficient  $\theta$ . Avec une période d'oscillation  $T = 510^{-6}s$ , pour  $\tau_s < 10^{-8}s$  on se trouve dans le régime des temps courts et pour  $\tau_s > 10^{-5}s$  dans celui des temps longs. Ces valeurs de temps de relaxation délimitent également le domaine de validité des expressions approchées 3.73 et 3.72 aux temps longs et courts. Le cas d'un échantillon présentant une distribution de modes avec à la fois des temps de relaxation très courts et très longs par rapport au temps d'interaction sera traité au chapitre 6.

### 3.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté notre modélisation de l'interaction pointe-surface et de son effet sur les paramètres de l'oscillateur. Les interactions conservatives, forces élastiques et de

Van der Waals ainsi que les interactions dissipatives ont été décrites. Les modèles présentés sont spécialement dédiés à la description du comportement de l'oscillateur en interaction avec une surface molle viscoélastique. Ils sont une tentative de prendre en compte de manière simple les effets incontournables apparaissant lors du contact intermittent avec ce type de surface. Il s'agit d'effets de forme avec notamment l'utilisation d'une géométrie sphère-calotte pour les forces de Van der Waals. Il s'agit également des effets viscoélastiques sur l'amortissement de l'oscillateur.

Dans le cas de temps de relaxation de l'échantillon très courts par rapport au temps d'interaction  $\tau_{rés}$  nous avons eu recours à l'équation de Stokes pour décrire la force de traînée agissant sur la pointe. On peut alors introduire de manière relativement simple les effets de taille et de forme de pointe et la viscosité dépendante d'échelle de type Rouse présentée au chapitre II. L'intérêt principal de ces résultats est de fournir une base d'analyse pour séparer l'influence de la forme de la pointe des propriétés intrinsèque du matériau via des lois de puissance en indentation différentes.

Nous avons ensuite abordé l'étude d'une réponse viscoélastique du matériau. Dans ce cas la description du type de déformations induites par le mouvement de la pointe dans le milieu et de façon générale l'influence de la forme de la pointe sur le montant de l'énergie additionnelle dissipée n'est nullement évidente. Les approximations utilisées ont une conséquence directe sur l'exposant des lois de puissance en indentation. Compte tenu du fait que nous ne pouvons pas évaluer réellement l'importance de ces approximations, nous reportons cette discussion lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux dans le chapitre VI. Notons cependant que suivant la forme de la pointe (sphère ou conique) et suivant que l'on prend un seul mode ou le modèle de Rouse, la loi de puissance sur l'indentation peut varier entre  $5/2$  et  $9/2$ .

Un des mérites de cette approche aura été de mettre en évidence des dépendances en lois de puissance des amplitudes sur le coefficient d'amortissement qui sont fonction du temps de relaxation de l'échantillon. Dans le cas limite de temps courts par rapport au temps d'interaction entre la pointe et le matériau on retrouve ainsi les mêmes comportements que ceux déduits à l'aide de l'équation de Stokes.

Nous allons maintenant mettre en oeuvre les modèles décrits dans ce chapitre. D'abord pour définir des stratégies expérimentales, en utilisant leurs prédictions, notamment sur les effets du facteur de qualité et de l'amplitude d'oscillation.

Ils vont nous permettre de déterminer les origines physiques des comportements

observés en courbe d'approche-retrait en élucidant l'effet des différentes interactions sur les signaux mesurés. Bien que nos calculs montrent les limites de ces mesures pour extraire des constantes physiques à l'échelle locale, nous confronterons nos résultats expérimentaux à ces modélisations avec l'idée d'au moins évaluer en relatif les propriétés intrinsèques locales des matériaux (Chapitre V). Enfin on dispose grâce à la dépendance en amplitude du coefficient d'amortissement, d'un moyen d'accéder aux temps de relaxation des mouvements moléculaires suscités par la pointe (Chapitre VI).

Nous allons montrer d'abord dans le chapitre suivant comment déterminer l'origine contraste d'une image par les courbes d'approche-retrait.

## Chapitre 4

# Détermination quantitative des origines du contraste.

### 4.1 Position du problème

Une des questions récurrentes à propos des images obtenues en microscopie à champ proche est celle de l'origine de leur contraste. La difficulté d'y répondre est liée au mélange de topographie et des contributions dépendant des interactions entre la pointe et le matériau.

Parfois, l'image de hauteur en Tapping est considérée comme une image de topographie, ce qui n'est pas nécessairement le cas. Pour un matériau ayant un module d'Young suffisamment faible, la pointe peut indenter le matériau et le contraste en hauteur peut contenir des informations à la fois topographiques et mécaniques.

Dans ce chapitre nous cherchons à déterminer l'origine du contraste des images de copolymère en AFM dynamique. Nous mettons en oeuvre une méthode simple permettant de déterminer la contribution mécanique au contraste d'une image grâce aux courbes d'approche-retrait

Avant cela nous allons voir les conditions d'obtention d'un contraste en AFM dynamique, ses origines physiques possibles et présenter une courte revue d'études sur ce sujet.



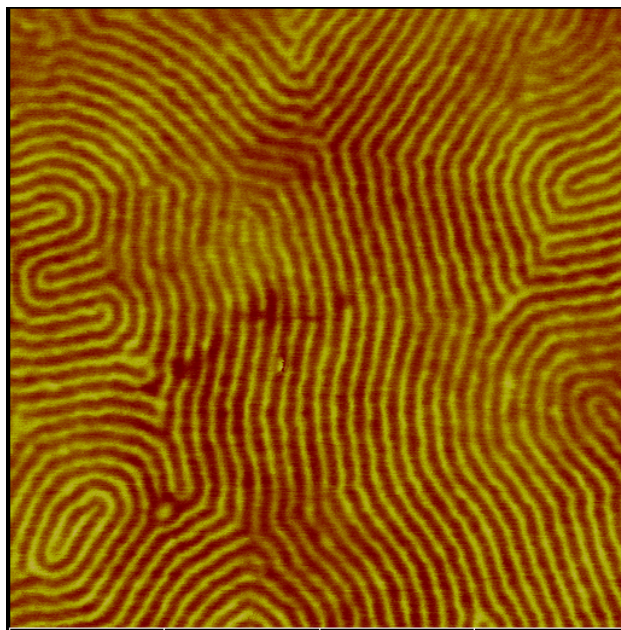


Figure 4.1: Image en mode Tapping (variations de hauteur) de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  d'une surface de copolymère PMMA-PnBuA-PMMA (10-50-10KDa). La période de la séparation de phase est d'environ  $27\text{nm}$ . La différence de hauteur maximale du tube piézoélectrique entre deux phases adjacentes du copolymère, obtenue dans la partie en spirale en bas à gauche de l'image est de  $4.8\text{nm}$ . La question se pose de l'origine physique de cette différence de hauteur.

## 4.2 Origines possibles du contraste

En mode Tapping, le contraste des images est créé par les variations de hauteur du tube piézo-électrique nécessaires pour maintenir l'amplitude d'oscillation de consigne  $A_c$  constante sur la zone balayée (images en hauteur), et par les variations concomitantes du retard de phase (images de phase). Sur un matériau homogène les images en hauteur montrent le relief du matériau et les images en phase, dans le cas où l'oscillateur demeure dans son état stationnaire, ne montrent aucun contraste, pourvu que les rayons de courbure locaux du relief soient grands par rapport à celui de la pointe [108].

Mais sur un matériau hétérogène mou tel qu'un copolymère, le contraste en hauteur peut avoir plusieurs origines. Il peut être dû au relief de l'échantillon, les deux phases du copolymère pouvant présenter des élévations différentes à l'interface polymère-air, du fait de tensions de surface différentes. Les variations de propriétés mécaniques entre les deux phases du copolymère peuvent également être une source de contraste, comme le montre

la figure suivante pour des matériaux de modules élastiques différents. Sur un matériau mou ( $E = 0.1GPa$ ), la profondeur d'indentation de la pointe dans la surface nécessaire pour réduire l'amplitude jusqu'à la valeur de consigne est augmentée de  $\Delta z$  par rapport à un matériau dur ( $E = 1GPa$ ). Dans l'exemple que nous montrons sur la figure 4.2, si la surface est plane, le matériau dur apparaîtra approximativement à 3 nm au dessus du matériau mou, correspondant à la différence d'indentation représentée à droite.

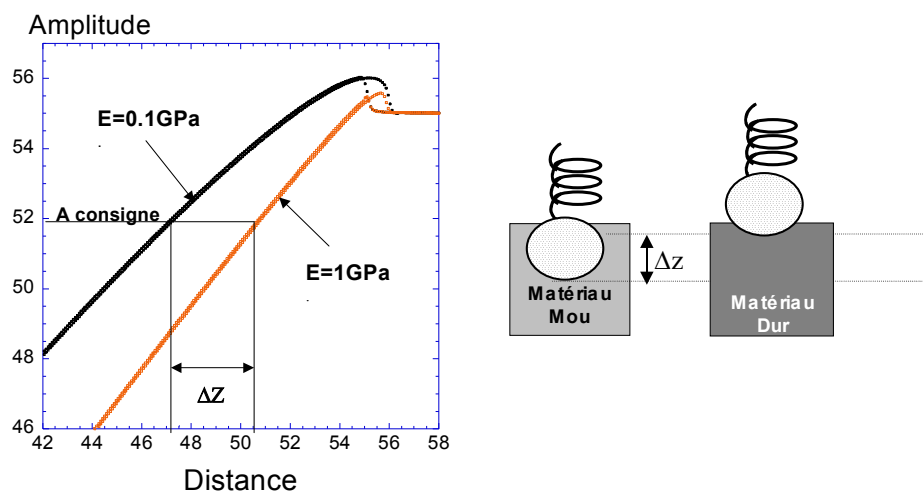


Figure 4.2: Le tracé de droite montre deux courbes d'approche-retrait en amplitude obtenues par intégration numérique des équations du mouvement avec une interaction de Van der Waals sphère plan hors contact et sphère calotte au contact et une interaction répulsive de type Hertz. Les paramètres employés sont  $H = 210^{-20} J$ ,  $E = 0.1GPa$  et  $1GPa$ . L'unité est le nanomètre.

Enfin une différence d'interaction hors contact entre les deux phases du copolymère peut en théorie donner lieu à un contraste. Pour les fréquences inférieures à  $\nu_0$ , la distance pointe-surface à laquelle l'oscillateur bifurque (i.e. celle à laquelle l'amplitude d'oscillation présente un saut l'amenant en contact intermittent avec la surface) augmente avec la constante de Hamaker. Mais pour le copolymère étudié ici les valeurs de tension de surface  $\gamma$ , estimées de manière semi-empirique sont de  $42.7mJm^{-2}$  pour le **PMMA** et  $34mJm^{-2}$  pour le **PnBuA** [109]. Pour les paramètres d'oscillation utilisés<sup>1</sup>, une augmentation de la constante de Hamaker de 20% est susceptible d'augmenter la distance de bifurcation d'une

<sup>1</sup>Le facteur de qualité  $Q$  et l'amplitude d'oscillation peuvent modifier la distance de bifurcation (voir annexe A).

distance inférieure à l'angström (figure 4.3). Dans ce cas la contribution au contraste des forces attractives de Van der Waals en non-contact est négligeable.

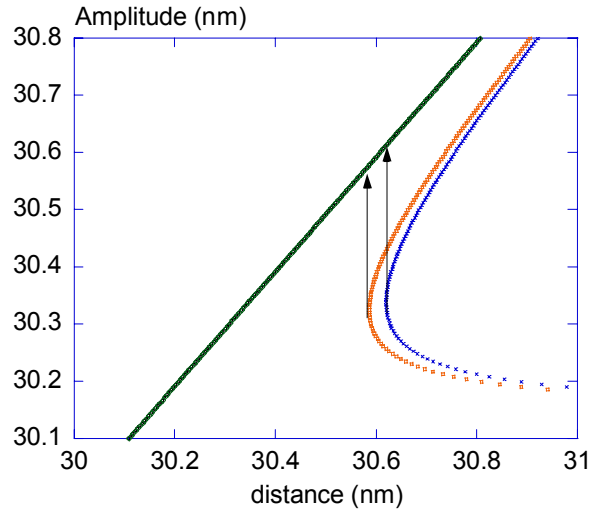


Figure 4.3: Courbes d'approche-retrait en amplitude calculées à partir de l'expression avec une amplitude libre  $A_l = 30\text{nm}$ ,  $u = 0.9989$ ,  $Q = 500$  et  $\kappa_a = 0.3 \times 10^{-7}$  ou  $\kappa_a = 0.36 \times 10^{-7}$  ce qui représente une variation de la constante de Hamaker de 20%. La distance de bifurcation varie de moins de  $0.5 \text{ \AA}$ .

On peut imaginer une surface mécaniquement homogène mais présentant une hétérogénéité de constante de Hamaker: dans ce cas on peut avoir, en contact intermittent, un contraste lié uniquement aux forces de Van der Waals comme le montre la figure 4.4. Les zones les plus attractives vont donner lieu à une plus forte indentation. La courbe supérieure est obtenue avec une constante de Hamaker plus élevée: la distance pointe-surface nécessaire pour atteindre une amplitude de consigne donnée sera réduite par rapport à la courbe inférieure.

En définitive le contraste en hauteur est constitué par les différences latérales d'indentation dont les origines physiques viennent d'être données ou par la "vraie" topographie de la surface. Le contraste de phase, quant à lui, ne peut s'expliquer, dans les conditions mentionnées en début de paragraphe, que par des variations dans la dissipation de l'échantillon. Comme on peut le voir sur l'expression suivante

$$\sin(\varphi) = -\frac{\omega}{\omega_0} \frac{A}{A_0} \left(1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}\right) \quad (4.1)$$

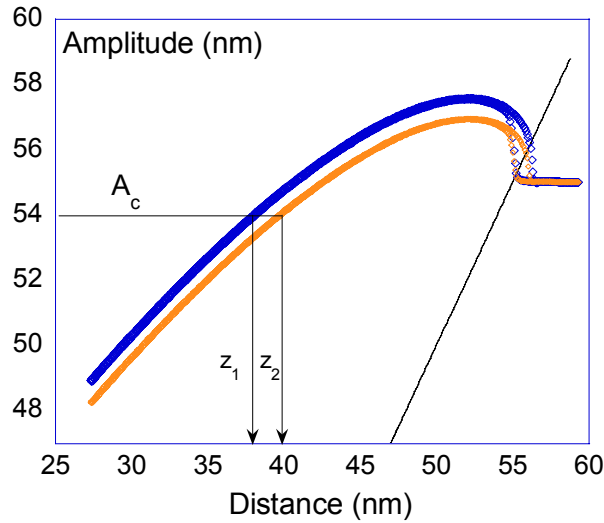


Figure 4.4: Simulation numérique de courbes d'approche-retrait en amplitude.  $A_c$  est l'amplitude de consigne et  $\Delta z = z_1 - z_2$  est le contraste en hauteur. La droite donne la position de la surface. La courbe présentant l'indentation A – D la plus importante est obtenue avec une constante de Hamaker plus élevée. Les interactions prises en compte sont un potentiel répulsif de type Hertz avec  $E = 0.01 \text{ GPa}$ , une force visqueuse donnée par l'expression IV-15 avec  $\eta = 0.04 \text{ Pas}$ , et une force de Van der Waals sphère- plan hors contact et sphère-calotte au contact, avec  $H = 210^{-20} \text{ J}$  et  $H = 2.510^{-20} \text{ J}$ .

le contraste de phase ne contient que l'information sur les variations dans la réponse visqueuse du matériau. En effet si l'amplitude  $A$  est maintenue à sa valeur de consigne  $A_c$  des variations du retard de phase  $\phi$  ne peuvent avoir lieu que si  $\gamma_{int}$ , coefficient d'amortissement de l'échantillon, varie également sur la zone imagée.

Une surface idéalisée de module d'Young  $E$  hétérogène mais de viscosité  $\eta$  homogène est susceptible de produire un contraste en phase. En effet sur les zones de  $E$  faible l'indentation de la pointe dans la surface nécessaire pour atteindre l'amplitude de consigne sera plus importante que sur celles de  $E$  élevé et à viscosité égale la dissipation et le coefficient d'amortissement seront plus grands.

En résumé sur les surfaces de copolymères il existe deux contributions possibles au contraste des images, donc aux variations de hauteur de la céramique piézo-électrique nécessaires pour maintenir une amplitude de consigne: la topographie et les variations de

propriété mécaniques.

### 4.3 Autres études

Stocker et coll. [110] étudiant un film de copolymère triséquencé Polystyrène-Polybutadiène-PMMA (PS-PB-PMMA) en Tapping, observent une structure lamellaire périodique en surface avec une période double de celle détectée par microscopie électronique à transmission en volume (figure 4.5).

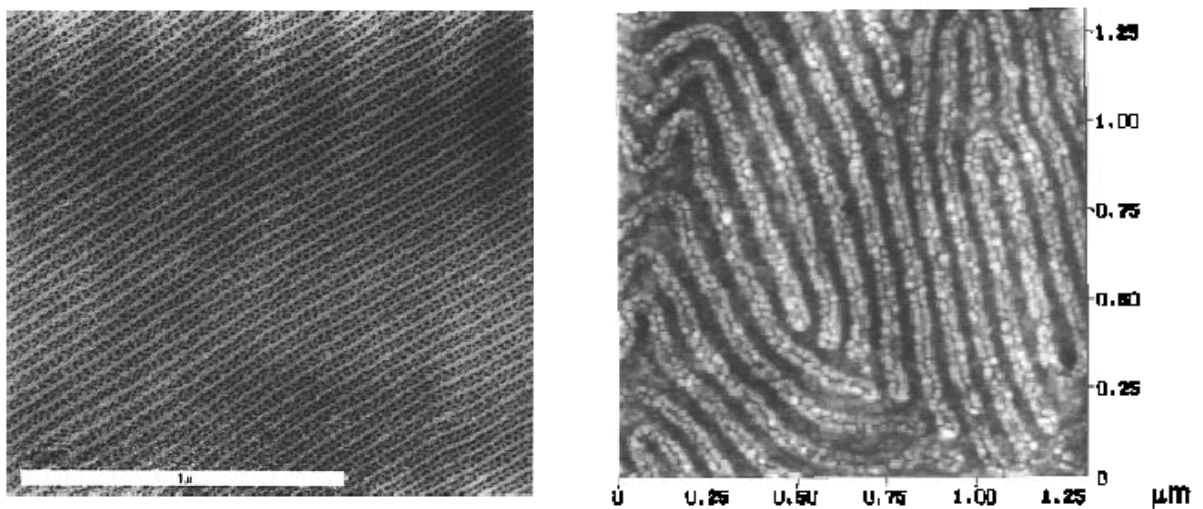


Figure 4.5: Images d'un copolymère tribloc PS-PB-PMMA. A gauche image du volume de l'échantillon en microscopie électronique à transmission, l'échelle représentée correspond à  $1\mu\text{m}$ . A droite image Tapping en hauteur.

Ces auteurs interprètent la structure observée en Tapping en termes d'une reconstruction de surface avec des sphéroïdes de polybutadiène affleurant sur une couche constituée d'un mélange de PMMA et Polystyrène, comme le montre la figure 4.6. La tension de surface moins élevée du PB par rapport au PS et au PMMA est supposée être à l'origine de cette reconstruction.

En assimilant la fréquence de vibration de  $300\text{kHz}$  de leur cantilever à la fréquence de sollicitation de mesures mécaniques macroscopiques, Stocker et coll. concluent que les

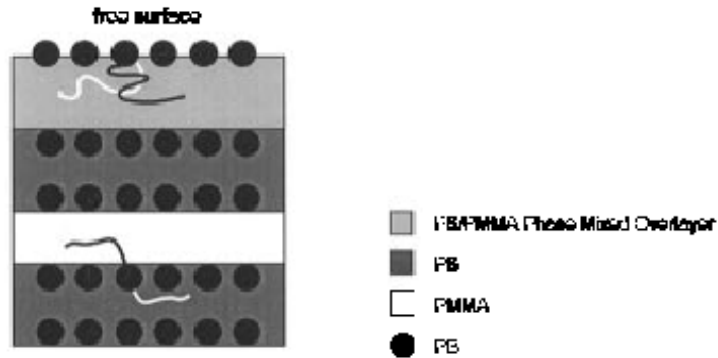


Figure 4.6: *Modèle schématique de la morphologie d'un copolymère Polystyrène-Polybutadiène-PMMA. Les lamelles PS-PMMA sont orientées parallèlement à la surface.*

différences de propriétés mécaniques entre les composantes du copolymère ne peuvent être une source de contraste. En effet la fréquence de transition élastomère-vitreux du polybutadiène, composante de  $T_g$  la plus basse, est de  $10kHz$ , un ordre de grandeur inférieur à la fréquence d'oscillation de la pointe. Par conséquent les 3 composantes du copolymère sont supposées présenter une réponse vitreuse en Tapping, ce qui exclut d'après ces auteurs la possibilité d'un contraste dû à une déformation plastique différente entre les séquences PB, PMMA et PS. Le contraste est donc exclusivement attribué au relief des sphéroïdes de PB sur le mélange PMMA-PS.

Dans ce cas, une détection de phase, non disponible lors de cette étude, aurait fourni des images ne montrant aucun contraste, d'après l'expression 4.1, la phase ne contenant aucune information sur la topographie dans le régime stationnaire de l'oscillateur.

Les images suivantes, obtenues par Tamayo et al. [111] en sont une illustration, elles montrent des gouttes de glycérine sur une surface de graphite. Un contraste est présent sur les deux types d'image, montrant que le contraste n'est pas purement topographique mais contient une part viscoélastique.

Pour obtenir une réponse définitive à la question de la part des contributions topographique et mécanique au contraste, les courbes d'approche-retrait sont l'outil adapté. Elles contiennent toute l'information sur l'état de l'oscillateur lorsqu'il interagit avec l'échantillon, en fonction des variations de hauteur du tube piézoélectrique. Elles permettent en particulier de déterminer l'état de l'oscillateur lorsqu'il balaye la surface en mode image.

Dans sa thèse, Michel [112] montre que sur une surface de copolymère Polystyrène-

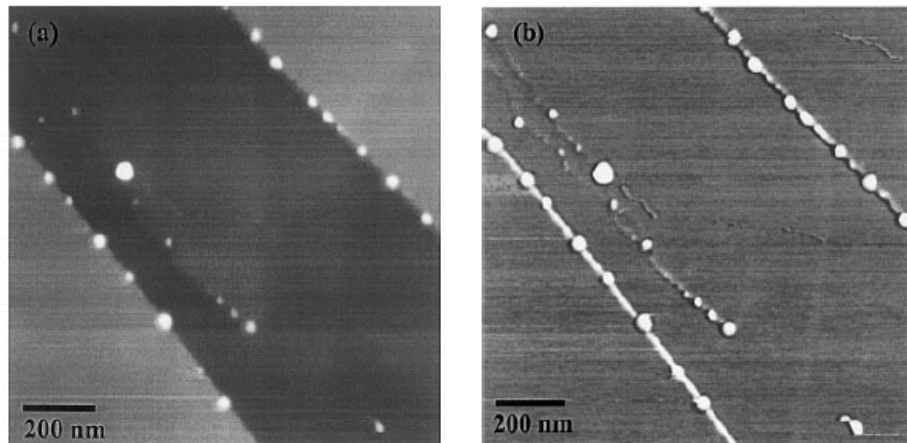


Figure 4.7: Images de  $(1.3\mu m)^2$  en mode *Tapping* de gouttes de glycérine sur une surface de graphite. A gauche image en hauteur, à droite image de contraste de phase. Les gouttes donnent lieu à un retard de phase de  $40^\circ$ , indépendant de leur taille. Les paramètres de l'oscillation sont une fréquence de  $350kHz$ , une amplitude libre de  $27nm$  et une amplitude de consigne de  $22nm$ . Extrait de [111].

Polysoprène-Polystyrène une réponse différenciée est obtenue en courbe d'approche-retrait selon qu'on se trouve sur une zone riche en polystyrène ou en polyisoprène. De manière qualitative c'est là la preuve d'une contribution non-topographique au contraste.

Suivant le même principe Knoll et al.[79], étudiant un échantillon de copolymère Styène-Butadiène-Styrène, quadrillent la zone imagée par une grille de  $30 \times 30$  courbes d'approche-retrait. Ils montrent grâce à ces courbes que sur ce copolymère les variations de hauteur du tube piézoélectrique ne sont dues qu'à des variations d'indentation en fonction de la position latérale, données par la figure 4.8.

Pour interpréter les mesures d'indentation en fonction de la position latérale, Knoll et al. proposent la structure donnée par la figure 4.9.

Des cylindres de PS se trouvent dans une matrice de PB. La composante PB, de tension de surface la plus faible, forme une couche de  $10nm$  d'épaisseur au dessus des cylindres. Le scénario correspondant à l'évolution de la section est le suivant:

- A faible réduction d'amplitude  $\frac{A}{A_0}$  l'indentation est légèrement plus faible entre les cylindres de PS que sur ceux-ci: à cet endroit une susceptibilité mécanique plus importante donnant une déformation de la surface vers le haut et une hauteur apparente

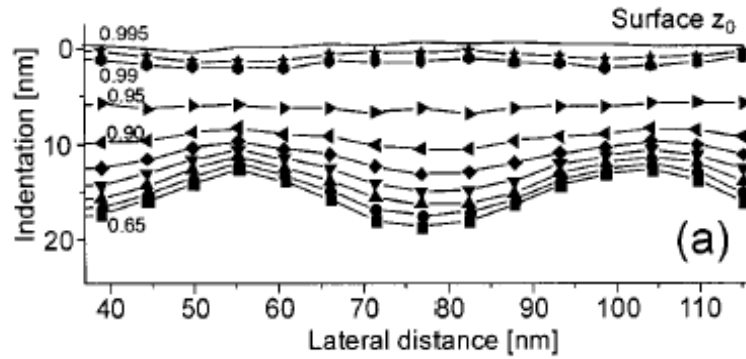


Figure 4.8: Indentation en fonction de la position latérale sur la surface pour différentes valeurs du rapport  $\frac{A}{A_0}$  de l'amplitude de consigne sur l'amplitude libre. L'amplitude libre est égale à l'amplitude à la résonance  $A_0$ . Les valeurs de  $\frac{A}{A_0}$  sont 0.995, 0.99, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7 et 0.65. Extrait de [79].

plus grande peut en être l'origine.

- Pour des rapports  $\frac{A}{A_0}$  plus faibles l'indentation est plus forte entre les cylindres.
- Une indentation limite de  $15\text{nm}$  est atteinte à mi-cylindre pour  $\frac{A}{A_0} = 0.65$ . La section prend alors une forme très proche d'une sinusoïde: l'interprétation donnée est que les cylindres se comportent comme des cœurs durs pour l'oscillateur, révélant leur forme quand l'indentation est suffisante pour amener la pointe à leur contact. Ici, l'espacement des microdomaines dans la région proche de la surface est le même que celui observé en volume.

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Obtention d'un contraste optimal

#### Sélection des pointes

Pour obtenir une sensibilité latérale suffisante la petite taille de l'apex de la pointe est bien entendu une condition nécessaire. Sur un matériau présentant une hétérogénéité quasi-périodique tel qu'un copolymère triséquencé une taille  $\phi$  de pointe trop grande ne permettra pas d'obtenir un contraste pour deux raisons.



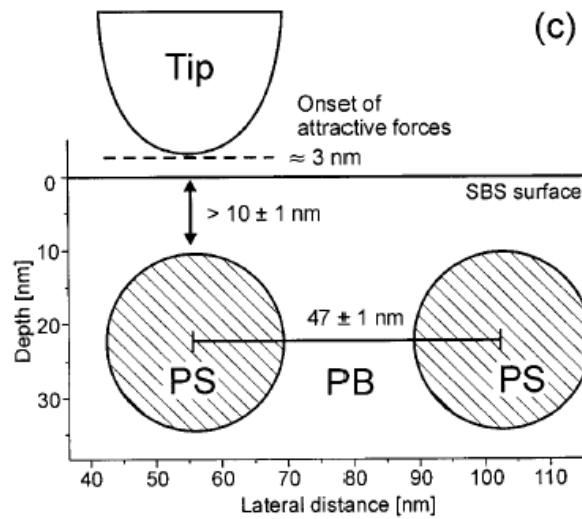


Figure 4.9: Structure de la région de proche-surface proposée pour interpréter les courbes précédentes. Extrait de [79]

- Avec une taille  $\phi$  trop supérieure à la période  $L$  ( $\phi \gtrsim 2L$ ) la moyenne sur les différentes phases effectuée par la pointe rendra le matériau apparemment homogène.
- L'augmentation de raideur liée à l'augmentation de l'aire de contact donnera une pente de l'amplitude en fonction de la distance proche de 1 sur les deux phases (annexe A).

Le critère le plus immédiat de réjection des pointes de trop grande taille est la largeur (et la hauteur) du cycle d'hystérésis de l'amplitude ou de la phase en contact intermittent, à une fréquence inférieure à la fréquence de résonance. La largeur peut être attribuée à la difficulté qu'a l'oscillateur à se libérer de l'interaction attractive lors du retrait de la surface (figure 4.10). Mais cette largeur dépend de l'amplitude, pour pouvoir dire qu'une pointe est plus grande qu'une autre selon ce critère il faut comparer des amplitudes similaires. Un critère plus précis est l'amplitude libre  $A_{crit}$  en dessous de laquelle l'oscillateur passe en régime de non-contact: plus  $A_{crit}$  est faible plus la taille de la pointe est petite. Empiriquement, une pointe passant du contact intermittent au non-contact pour  $A_{crit} < 10nm$  est considérée comme étant de petite taille.

### Choix de l'amplitude d'oscillation

Le choix de l'amplitude d'oscillation est le fruit d'un compromis:

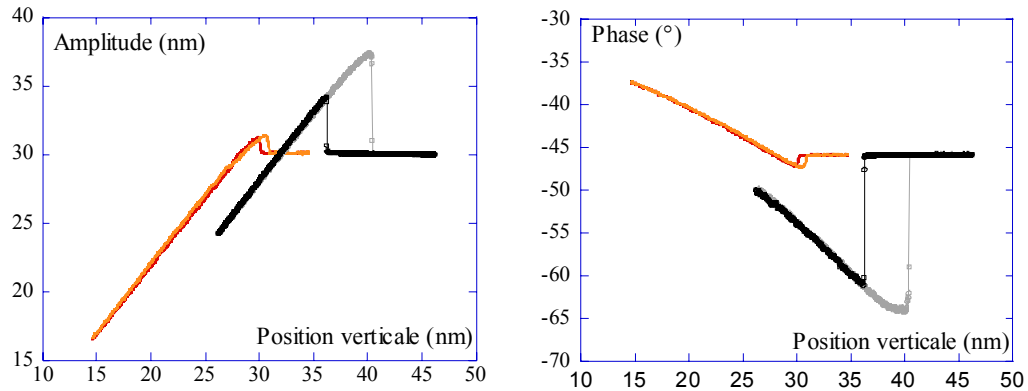


Figure 4.10: Courbes d'approche-retrait en amplitude et en phase sur une surface de silice, à la même amplitude d'oscillation et pour deux pointes différentes. Elles montrent l'effet de la taille de la pointe sur les cycles d'hystérésis. Pour une pointe de grande taille, lors de l'approche la bifurcation vers la branche de contact (voir annexe 1) a lieu à plus grande distance de la surface que pour une petite pointe d'où un saut d'amplitude plus haut (hauteur du cycle). La différence de distance entre le saut au contact et la bifurcation vers l'état harmonique monostable (i.e. sans interaction) est aussi plus grande pour la grosse pointe (largeur du cycle). Ceci est également lié à une interaction attractive plus forte pour une grosse pointe. Les positions verticales des courbes sont arbitraires.

- A une fréquence inférieure à la résonance, il existe une amplitude critique en dessous de laquelle l'oscillateur entre en interaction avec la surface dans un régime de non-contact. Dans ce cas l'oscillateur n'est sensible qu'aux forces de Van der Waals et donc à la dissipation d'énergie en non-contact (page 202). La discrimination entre les situations de contact intermittent et de non contact se fait grâce à la phase (voir page 190).
- Pour des amplitudes légèrement supérieures, donc en contact intermittent mais avec une interaction attractive forte, un phénomène, d'autant plus marqué que le matériau est mou, perturbe fortement les mesures: la croissance de nanoprotubérance [102]. Sous l'effet des forces attractives au contact et hors contact, de la matière est attirée par la pointe, la hauteur de ce déplacement de la surface croît et empêche la détermination de la position de la surface (figure 4.11). En décrivant la force attractive par une impulsion rectangulaire de hauteur  $F_p = \frac{HR}{6\Delta^2}$ , de largeur  $\tau_{rés}$  de période

$T = \frac{2\pi}{\omega}$ ,  $\omega$  étant la pulsation, la partie statique de la force ou composante de Fourier à fréquence nulle  $f_0$  est égale à  $F_p \frac{\tau_{rés}}{T} \simeq \frac{F_p}{\pi} \sqrt{\frac{2\Delta}{A}}$ . La force moyenne appliquée varie donc en  $\frac{1}{\sqrt{A}}$ . Cette description correspond à une situation de non-contact, décrite en annexe B. Néanmoins cet effet d'amplitude est préservé en contact intermittent, car une diminution d'amplitude entraîne toujours une augmentation du temps passé à portée de l'interaction attractive et favorise la croissance d'une nanoprotubérance. Cette croissance peut-être détectée sur les signaux de phase et d'amplitude en mode Tapping, comme le montrent les courbes suivantes.

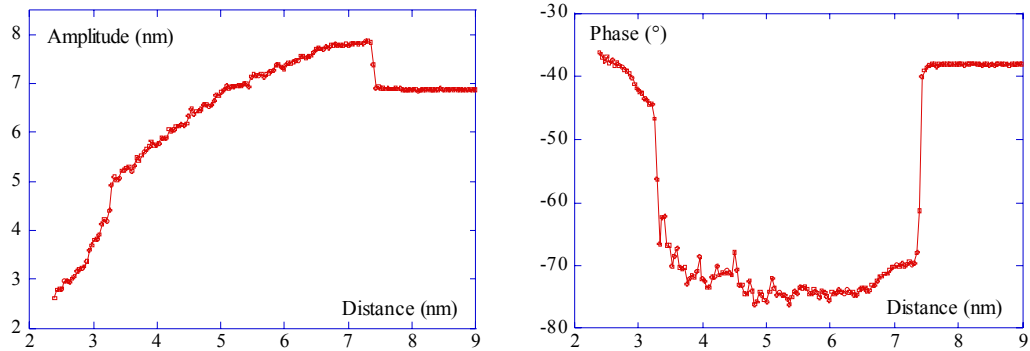


Figure 4.11: *Courbes d'approche-retrait en amplitude et en phase sur une surface de copolymère MBM avec une petite amplitude d'oscillation libre  $A_l = 6.9\text{nm}$ . Pour une distance de  $3.3\text{nm}$ , on constate une chute brutale de l'amplitude d'oscillation et une variation de phase d'environ  $30^\circ$ . La contribution d'un soudain contact du à l'instabilité mécanique de la surface (nanoprotubérance) est à l'origine de ces sauts de phase.*

En mode image, sur une surface présentant une hétérogénéité mécanique, la diminution ou la perte du contraste peut en résulter. Les zones de susceptibilité mécanique la plus grande présentent une croissance plus forte que les autres et leur hauteur apparente augmente, ainsi la différence d'enfoncement entre zones molles et dures pour atteindre l'amplitude de consigne diminue (voir figure 4.12), ce qui peut provoquer une diminution, une absence voire une inversion de contraste, comme le montre la figure suivante.

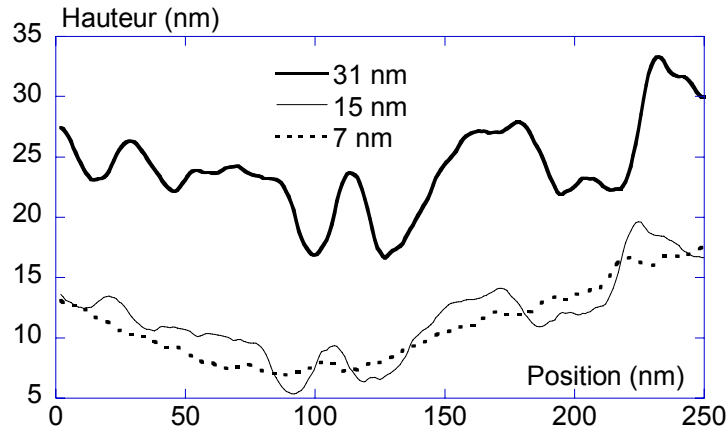


Figure 4.12: Diminution du contraste avec l'amplitude d'oscillation (amplitudes libres et amplitude de consigne : 7nm et 6.1nm, 15nm et 12.1nm et 31nm et 28.8nm). Ce nivellement est dû à la susceptibilité plus grande des zones élastomères et à l'augmentation des forces attractives quand l'amplitude diminue.

#### 4.4.2 Reconstruction d'une section d'image par les courbes d'approche-retrait

##### Conditions expérimentales générales

Les courbes et images ont été obtenues avec un AFM NANOSCOPE IIIa dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (ppm H<sub>2</sub>O)

Le système pointe-levier utilisé est un *TESP-NCL-W Nanosensors*, son intervalle de raideur nominal est  $40 - 52 Nm^{-1}$ , sa fréquence de résonance et son facteur de qualité sont  $\nu_0 = 180066 Hz$  et  $Q = 470$ .

L'amplitude et la phase libre, mesurées à grande distance <sup>2</sup> de la surface sont  $A = 55 nm$  et  $\varphi = -42^\circ$ . La fréquence d'oscillation est  $\nu = 179873 Hz$ . Ces valeurs de  $A$  et  $\nu$  assurent à l'oscillateur de se trouver dans un régime de contact intermittent avec la surface, vérifiable par une valeur de phase toujours supérieure à  $-90^\circ$ . L'amplitude de consigne  $A_c$  fixée pour former l'image est de  $49 nm$ .

<sup>2</sup>Par "grande distance" on entend "une distance au delà de laquelle l'interaction pointe-surface ne provoque pas d'évolution de phase ou d'amplitude détectable". Elle dépend de l'échantillon de la taille de la pointe et du facteur de qualité  $Q$  de l'oscillateur. Dans le cas présent à quelques nanomètres de la surface on peut se considérer à grande distance.

## Reconstruction

Pour déterminer les contributions respectives de la topographie et des propriétés mécaniques nous avons reconstruit une section d'image en utilisant une série de courbes d'approche-retrait réalisées sur la zone imagée. La série de courbes d'approche-retrait a été réalisée en incrémentant la position  $Y$  de  $3nm$  entre chaque courbe. Une soixantaine de courbes ont été enregistrées sur la ligne représentée sur la figure 4.13. Pour ces courbes l'amplitude du déplacement vertical  $Z$  du tube piézoélectrique est de  $20nm$ , à une fréquence de  $0.5Hz$  pour un aller-retour.

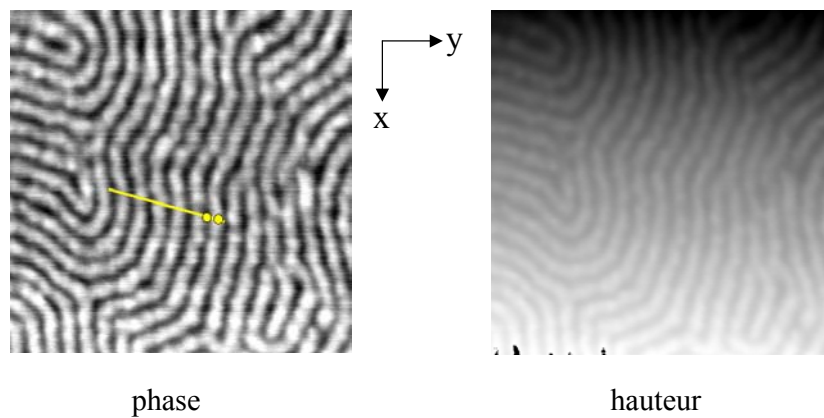


Figure 4.13: Images ( $500nm \times 500nm$ ) en phase et en hauteur de la zone choisie pour la reconstruction d'image. L'amplitude de consigne de l'image est de  $49nm$  pour une amplitude libre de  $55nm$ . L'échelle de gris représente  $10nm$  en hauteur,  $5^\circ$  en phase. La ligne claire donne la localisation de la série de courbes d'approche-retrait utilisées pour la reconstruction d'image. Les deux points donnent la position des courbes d'approche-retrait de la figure.

Sur chaque courbe de la série on relève la position  $Z_i$  de la céramique piézo-électrique correspondant à l'amplitude de consigne  $A_c$  de l'image puis la valeur de phase correspondant à  $Z_i$  (figure 4.14).

Pour cette reconstruction on a supposé que:

- La surface est plane.
- L'interaction attractive est la même en tout point.

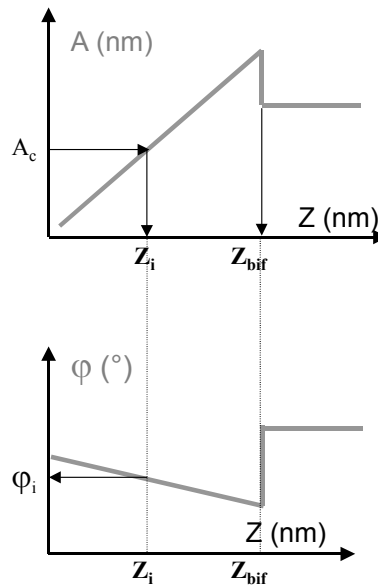


Figure 4.14: Représentation schématique de la procédure de reconstruction d'image par courbes d'approche-retrait, pour une fréquence  $\nu < \nu_0$  :  $Z_{bif}$  est la hauteur de la céramique piézo-électrique pour laquelle les bifurcations, ou sauts d'amplitude et de phase, se produisent. De l'ordonnée fixée par l'amplitude de consigne  $A_c$  on déduit l'abscisse  $Z_i$  qui permet de remonter à la phase  $\varphi_i$ .

Par conséquent comme le montre la figure 4.15 la hauteur  $Z_{bif}$  du tube piézo-électrique à laquelle l'oscillateur bifurque est la même partout, ce qui veut dire que les variations  $\Delta Z_i$  entre courbes représentent uniquement les hétérogénéités non topographiques du copolymère.

Les variations  $Z_i$  déterminées par cette méthode sont ensuite comparées à la section d'image de la zone sur laquelle ont été réalisées les courbes: si les deux sections coïncident les hypothèses de planéité et d'homogénéité des forces attractives sont validées. Sinon l'écart entre les deux sections représente la contribution de la topographie au contraste.

### Comparaison section d'image- section reconstruite

Une fois les sections en amplitude et en phase reconstruites à partir des courbes d'approche-retrait il nous faut identifier la section d'image sur laquelle ont été effectuées les courbes. Idéalement il suffit de connaître les positions  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}$  correspondant à deux courbes

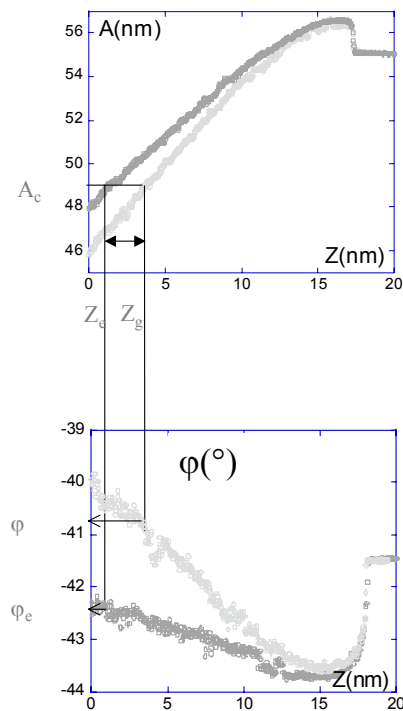


Figure 4.15: Exemple de détermination à partir de courbes d'approche-retrait des phases  $\varphi_g$  et  $\varphi_e$  et des hauteurs du tube piézoélectrique  $Z_e$  et  $Z_g$  associées aux zones les plus élastomère et vitreuse de l'image.

et d'en déduire la section d'image passant par ces deux points. Mais une dérive de la céramique piézo-électrique sur la durée nécessaire à l'enregistrement des courbes peut avoir lieu. L'enregistrement d'images avec les mêmes paramètres  $X, Y$  avant et après la série de courbes (à environ 45mn d'intervalle) nous renseigne sur ce point: On mesure une dérive de 16nm dans la direction  $Y$  (vers la droite des images) et de 55nm dans la direction  $X$  (vers le bas). En supposant que la dérive a eu lieu à une vitesse constante le long de cette direction on en déduit approximativement la ligne d'image sur laquelle ont été effectuées les courbes. On réalise ensuite plusieurs sections d'image autour de celle-ci pour sélectionner la plus proche de la section reconstruite par CAR. La figure 4.16 montre la comparaison entre les deux types de données, sections d'images et reconstruction.

On constate un très bon accord entre les deux types de section pour la hauteur comme pour la phase, ce qui montre l'origine viscoélastique du contraste des images, validant

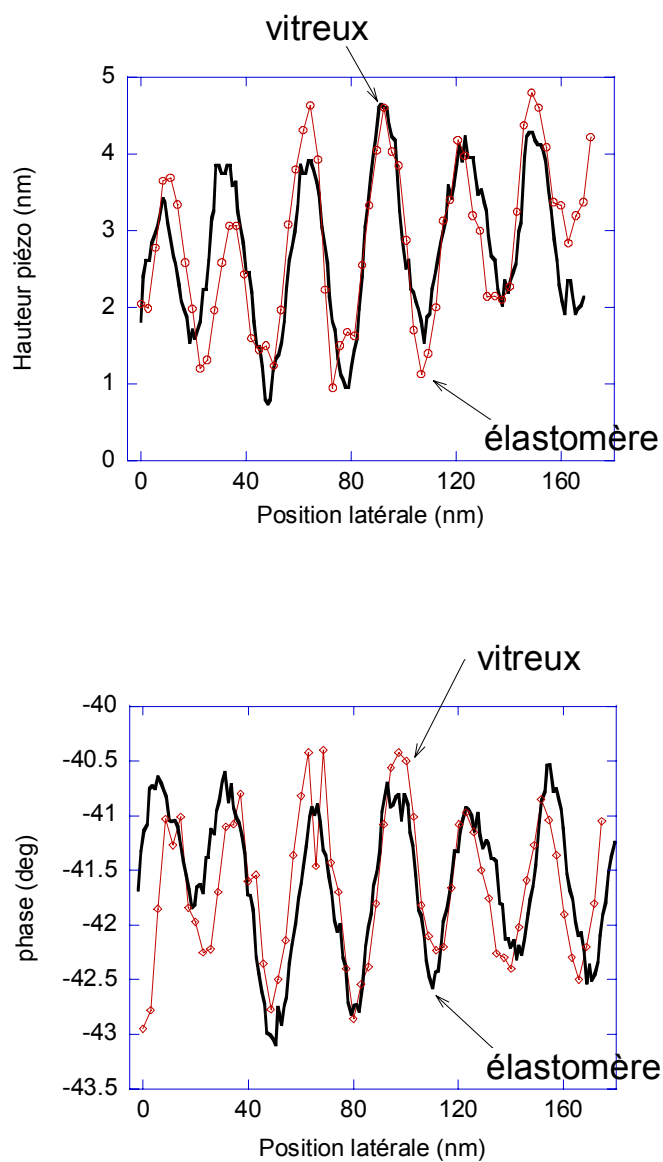


Figure 4.16: Comparaison entre sections d'image en hauteur et en phase (traits épais) et reconstruction par les CAR (traits et cercles). La hauteur piézo nécessaire pour atteindre l'amplitude de consigne est plus importante sur les domaines élastomères, avec une différence de hauteur maximale entre domaines du copolymère de  $3.5\text{nm}$ . Le retard de phase est plus important sur les domaines élastomères que sur les domaines vitreux.



les hypothèses faites pour la reconstruction. De plus l'amplitude moyenne des variations de hauteur ou de phase, sur toutes les sections d'image effectuées est toujours très proche de celles des sections reconstruites, montrant l'origine essentiellement viscoélastique du contraste.

## Discussion

La comparaison entre les caractéristiques de l'oscillateur en courbe d'approche-retrait et en mode image suppose que les conditions de l'interaction oscillateur-surface soient les mêmes lors des deux types d'expériences.

- La première différence concerne les mouvements de la surface, qui ont lieu dans les 3 directions  $X, Y, Z$  pour les images et uniquement en  $Z$  pour les courbes d'approche-retrait. Le balayage en  $X, Y$  pourrait être susceptible d'introduire une force de cisaillement absente lors des courbes d'approche-retrait. Mais les vitesses de balayage latérales en  $X, Y$  sont compris entre  $150\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $250\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , et la fréquence d'oscillation  $\nu \simeq 180\text{kHz}$ , donnant des temps de contact entre la pointe et la surface inférieurs à la microseconde, temps pendant lequel la surface se déplace latéralement d'une distance inférieure au picomètre. Donc la force de cisaillement introduite par le déplacement latéral de l'échantillon lors du contact intermittent est tout à fait négligeable.
- On peut aussi se demander si l'oscillateur répond adiabatiquement au gradient de propriétés mécaniques à la surface du copolymère, et aux variations d'interaction quand la distance pointe-surface varie. En d'autres termes le système pointe-levier se trouve-t-il toujours dans son état stationnaire, aux vitesses de balayage utilisées, lors de l'enregistrement des images et des courbes d'approche-retrait? Le temps nécessaire à l'oscillateur pour la diminution d'un facteur  $1/e$  du terme d'oscillation transitoire (équation 1.6) apparaissant lors d'une perturbation est

$$\tau = 2Q/\omega_0 \tag{4.2}$$

avec  $Q = 470$  et  $\nu_0 = 180066\text{Hz}$ ,  $\tau \simeq 1\text{ms}$ . Ce temps  $\tau$  correspond à un déplacement de la pointe sur la surface de  $0.5\text{nm}$ , distance sur laquelle les variations de propriétés

de surface sont très faibles, la période des nanodomains étant de  $27nm$ . On peut donc considérer que l'oscillateur répond adiabatiquement à ces variations.

Il faut également s'assurer que les déplacements selon la direction de l'axe  $Z$  ne perturbent la vitesse relative pointe-échantillon que de manière négligeable, afin que la dissipation de l'énergie de l'oscillateur, n'en soit pas modifiée. Les vitesses de balayage en  $Z$  sont de l'ordre de  $\dot{z} = 40nm s^{-1}$ , à comparer à la vitesse oscillante de la pointe  $\dot{x} = A\omega \sin(\omega t)$ . Pour la valeur d'amplitude de consigne choisie le temps de contact pointe-surface représente moins de 20% de la période, la vitesse moyenne peut donc s'approximer par  $\dot{x} \simeq A\omega\pi \frac{\tau_{rés}}{T}$ , de l'ordre de  $10^{-2}ms^{-1}$ . On voit que  $\dot{z} \ll \dot{x}$ , donc les processus de dissipation sont déterminés uniquement par le déplacement de la pointe et identiques en courbes d'approche-retrait et en image. En conséquence les mesures effectuées en courbe d'approche-retrait et en image sont identiques.

Cette méthode de reconstruction d'image par les courbes d'approche-retrait nous a permis de déterminer l'origine du contraste sur une surface de copolymère triséquencé. Le contraste en hauteur obtenu s'est révélé d'origine purement viscoélastique (le contraste en phase étant forcément d'origine viscoélastique), montrant par conséquent l'absence de topographie de surface.

Nous allons maintenant présenter une étude de ce même copolymère par le mode NCR.

## 4.5 Etude en mode NCR

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1.2 les signaux enregistrés en non contact résonant, décalage de la fréquence d'oscillation  $\Delta\nu$  et signal d'amortissement  $D_{amp}$  ("Damping") permettent d'avoir accès séparément aux contributions dissipatives et conservatives des interactions entre la pointe et la surface, le décalage en fréquence étant contrôlé par les forces conservatives et le  $D_{amp}$  par l'énergie dissipée par l'échantillon.

La fréquence d'oscillation, présente un renversement de tendance entre décalage vers les basses fréquences (quand les interactions attractives dominent) et vers les hautes fréquences (quand les interactions répulsives l'emportent) quand la distance pointe-surface diminue. Le mode non-contact résonant permet donc d'asservir uniquement sur des fréquences plus basses que la fréquence d'oscillation libre  $\nu_l$  (fréquence d'oscillation sans interaction avec la surface), donc dans un régime où l'interaction attractive est plus forte que

l'interaction répulsive. En effet une fréquence de consigne plus haute que  $\nu_l$  provoque un retrait de la céramique piézoélectrique et ne permet pas d'interagir avec la surface.

Pour minimiser au maximum le caractère invasif ou destructeur pour l'échantillon du contact pointe-surface, on peut souhaiter accéder à ses propriétés en tirant parti uniquement des interactions de Van der Waals [113]. La réponse mécanique de l'objet étudié sous l'effet de l'interaction attractive pointe-surface est en effet susceptible de donner lieu à une dissipation de l'énergie de l'oscillateur, celui-ci fournissant de manière irréversible un travail à l'échantillon (Annexe B).

Pour illustrer ce résultat expérimentalement il nous faut utiliser une surface donnant lieu à une interaction conservative quasi-homogènes en non-contact, en l'occurrence une interaction de VdW uniforme. Il s'agit de la surface de copolymère triséquencé utilisée pour les reconstructions de sections d'image en mode Tapping, la différence de constante de Hamaker entre les deux phases du copolymère étant faible. L'appareillage utilisé pour cette expérience est le microscope hybride développé in-situ et décrit dans la section 1.2.2.

#### 4.5.1 Conditions expérimentales

Pour ces expériences nous avons établi un vide primaire de  $20mBar$ , le travail en vide secondaire ( $10^{-7}Torr$ ) ne nous ayant pas permis d'obtenir un contraste sur ces échantillons. L'origine de cette perte de contraste est peut être attribuable à une évolution de l'échantillon due au vide. Le facteur de qualité de l'oscillateur est  $Q = 2000$ , l'amplitude d'oscillation  $A_0 = 10nm$ , la fréquence propre  $\nu_0 = 179873Hz$ .

Les conditions d'imagerie ont été choisies pour que les contacts pointe-polymère soient minimisés: la fréquence de consigne sur laquelle on asservit est telle que la distance pointe-surface soit la plus grande possible tout en permettant d'obtenir un contraste (figures 4.19 et 4.20). Nous reviendrons sur ce point de façon plus détaillée au paragraphe 4.5.3.

Pour s'assurer que l'oscillateur MFA est toujours à l'état stationnaire lors de l'enregistrement des images, nous utilisons des fréquences de balayage basses de 10 à 20 secondes par ligne pour des images de  $400 \times 400nm$  et 512 points par ligne d'image.

#### 4.5.2 Contraste viscoélastique

Un couple d'images enregistrées à faible décalage en fréquence est donné figure 4.17. L'image de gauche montre les variations de hauteur du tube piézoélectrique nécessaires pour

maintenir la fréquence de résonance de consigne. L'image de droite montre les variations de dissipation (enregistrées simultanément sur la même zone) nécessaires pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante sur les deux phases du copolymère. La différence entre les deux images est frappante, l'image en hauteur ne montre aucun contraste tandis que l'image en dissipation fait apparaître la structure du copolymère.

L'absence de corrélation entre les variations de hauteur du tube piézoélectrique et la séparation de phase du copolymère confirme les deux conclusions de la reconstruction d'image en mode Tapping:

- la différence de hauteur entre les deux phases du copolymère est nulle ou trop faible pour être détectée.
- les variations d'interaction attractive entre les deux phases sont trop faibles pour induire des variations de propriétés de l'oscillateur en régime de non-contact dominant.

La révélation de la structure du copolymère par les variations d'énergie dissipée par l'oscillateur confirme la différence de propriétés mécaniques entre les deux phases et la sensibilité de l'oscillateur à cette différence. Pour déterminer à quelle phase du copolymère correspondent les parties éclairées (dissipation plus forte) nous pouvons utiliser l'expression du coefficient d'amortissement en non-contact (annexe B). Le régime asymptotique à temps de relaxation  $\tau_s$  courts (expression B.9) montre que  $\gamma_{vdw} \propto \frac{1}{k_s}$ . Qualitativement, cela correspond au fait que plus la raideur locale est faible, plus la déformation et le travail fourni sont importants. Donc le domaine le moins rigide ou le moins visqueux doit donner lieu à un amortissement plus important, ce qui permet de prédire que les zones éclairées correspondent à la phase élastomère.

Pour confirmer cette prédiction on peut utiliser la capacité de l'appareil utilisé à fonctionner à la fois en mode Tapping et non-contact résonant pour réaliser une image de la même zone dans les deux modes. L'image en Tapping peut alors servir de "pierre de Rosette" pour l'image en **NCR**, avec la condition que la zone imagée comporte un "défaut" identifiable sans ambiguïté sur les deux images. La figure 4.18 montre une telle zone imagée en mode Tapping et **NCR**: les zones vitreuses éclairées sur l'image Tapping en hauteur, correspondent aux zones sombres de faible dissipation du **NCR**. Ceci confirme que la phase élastomère dissipe plus l'énergie de l'oscillateur que la phase vitreuse en **NCR** dans des conditions où la pointe est en interaction attractive dominante.

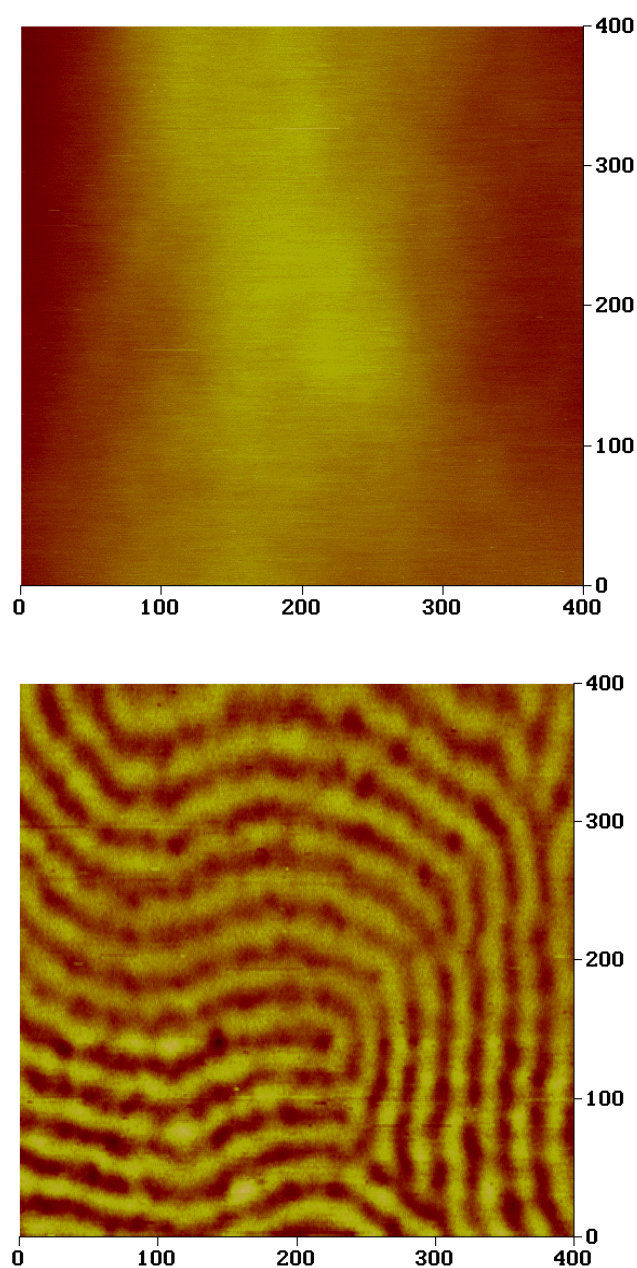


Figure 4.17: Images en hauteur (à gauche) et de *Damp* (à droite). L'échelle de contraste de l'image en hauteur est  $10\text{nm}$ . Les zones éclairées de l'image de *Damp* correspondent aux dissipation les plus fortes. On peut constater une légère différence de contraste entre les parties supérieure et inférieure de l'image en dissipation, la première paraissant plus floue ou d'aspect cotonneux. Une légère dérive de l'oscillateur vers les basses fréquences (temps d'enregistrement d'une image d'environ 3 heures) dans la partie supérieure, amenant à asservir à une distance plus grande de la surface en est l'origine.

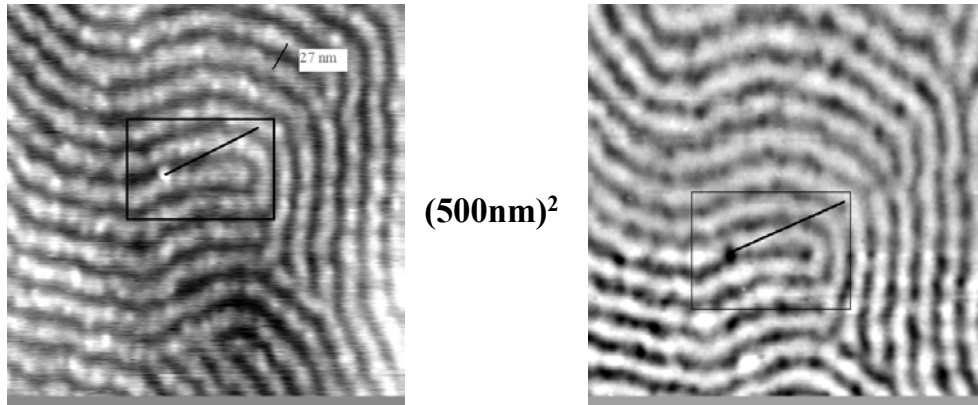


Figure 4.18: *Comparaison entre une image Tapping en hauteur et une image de Damping en NCR. Les deux images montrent une inversion de contraste aisément identifiable grâce à la zone encadrée.*

Ces images montrent donc la possibilité de mesures mécaniques avec une perturbation de l'échantillon par la pointe encore plus faible qu'en mode Tapping. Les pertes d'énergie de l'oscillateur sous l'effet des forces de Van der Waals permettent de révéler les propriétés mécaniques de l'échantillon. Cependant les calculs présentés dans l'annexe B supposent un état stationnaire de la nanoprotubérance avec une croissance déterminée et une hauteur maximale fixée. C'est un régime difficile à atteindre pour les matériaux mous, on peut montrer qu'en fait, dans la plupart des cas, la surface présentera une instabilité mécanique avec un saut du polymère vers la pointe. Dans ce cas la contribution à la dissipation devient beaucoup plus difficile à décrire. De fait les courbes d'approche retrait en fréquence montrent des instabilités et les courbes de dissipation, très bruitées, n'ont jamais permis de tenter une analyse plus quantitative.

### 4.5.3 Sensibilité de l'oscillateur

Les expressions pour l'énergie dissipée en non-contact données dans l'annexe B,B.8 et B.9, prédisent une augmentation très rapide quand la distance pointe-surface  $\Delta$  moyenne diminue avec  $E_{diss} \propto \Delta^{-9/2}$  ou  $E_{diss} \propto \Delta^{-7/2}$ . Ceci est lié au fait que l'énergie dissipée est proportionnelle au carré de la force attractive de Van der Waals qui varie en  $\Delta^{-2}$ . En non-contact ou en régime attractif dominant, le niveau de dissipation moyen et par conséquent le contraste de coefficient d'amortissement entre deux zones de propriétés mécaniques dif-

férentes doivent donc être très sensibles aux variations de distance pointe-surface. C'est ce que montre la figure suivante. Les 3 distances pointe-surface correspondent aux 3 fréquences de consigne données sur la figure 4.19: moins de  $5 \text{ \AA}$  séparent les distances  $d_3$  et  $d_1$ . Le contraste est quant à lui multiplié par 10, passant de  $5mV$  à  $50mV$  entre les zones 3 et 1.

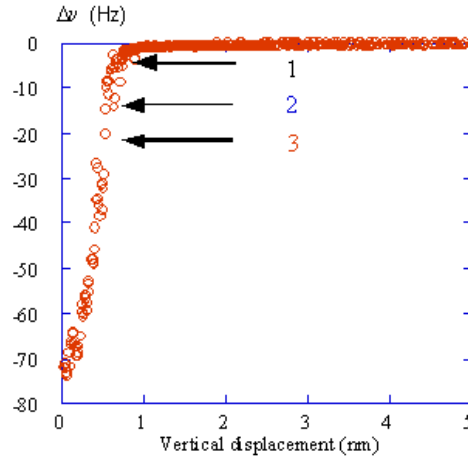


Figure 4.19: Décalage de la fréquence de résonance par rapport à celle sans interaction pointe-surface en fonction du déplacement vertical. Les 3 flèches indiquent les fréquences de consigne choisies pour l'image ci-dessous.

La résolution sur l'énergie dissipée est donnée par le contraste de la zone 1 (car pour des distances supérieures aucun contraste n'est visible).

Pour déterminer cette résolution on calcule l'énergie moyenne dissipée par période sans interaction pointe-surface, donnée par  $\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{\pi k_l A^2}{Q}$ . Avec  $k_l = 40 Nm^{-1}$ ,  $A = 10nm$  et  $Q = 2000$  on obtient  $\langle E_{diss} \rangle_T \simeq 6.3 \times 10^{-18} J$ , ce qui correspond à un signal  $Damp_0$  (page 1.3.4) mesuré loin de la surface de  $1.4V$ . On en déduit que le contraste minimal de  $5mV$  entre les deux zones correspond à une différence d'énergie dissipée par période de l'ordre de  $6k_B T$ .

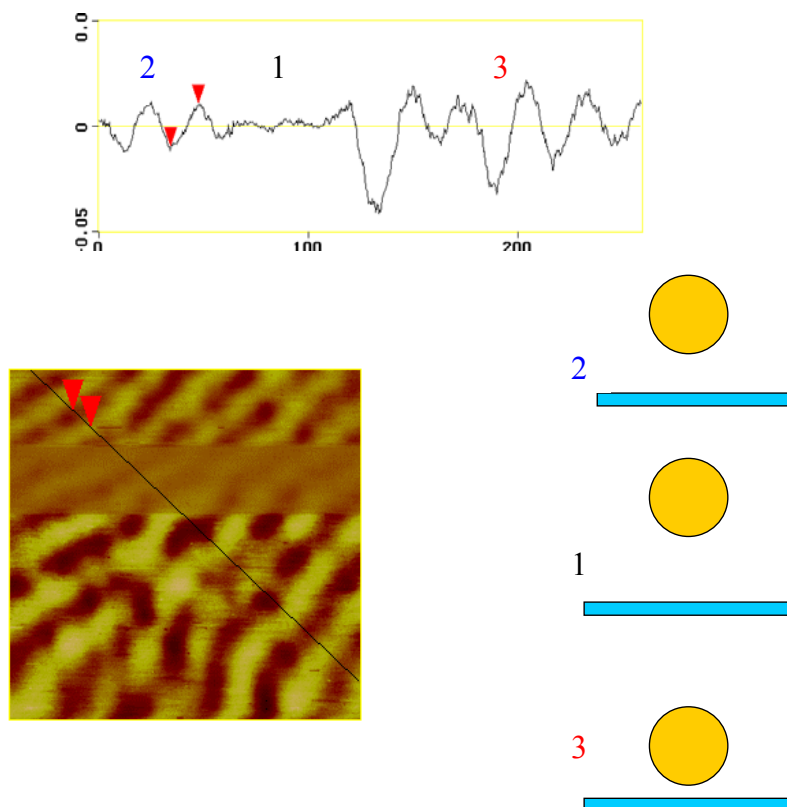


Figure 4.20: Image de  $400 \times 400 \text{nm}$  et section en *Damp* enregistrées aux 3 fréquences de consigne  $\nu_3, \nu_2, \nu_1$  correspondant à 3 distances pointe-surface croissantes  $d_3, d_2, d_1$ . Elles montrent l'augmentation du contraste de l'image en dissipation quand la distance pointe-surface diminue. L'échelle de contraste en *Damp* est de  $50 \text{mV}$ .



## 4.6 Conclusion

Grâce à une procédure de reconstruction d'image par les courbes d'approche-retrait l'origine physique du contraste en mode Tapping sur une surface de copolymère triséquencé a été déterminée. Cette procédure est basée sur la comparaison de sections d'image et d'une série de courbes d'approche-retrait effectuées sur une ligne de l'échantillon correspondant à cette section. Elle est particulièrement adaptée à des surfaces pouvant a priori présenter une hétérogénéité mécanique et topographique, comme les mélanges de polymères et copolymères.

Pour utiliser cette méthode il est nécessaire de travailler dans l'état stationnaire de l'oscillateur en courbe d'approche-retrait et en image et de minimiser les effets attractifs (nanoprotubérances et uniformité de la distance de bifurcation) en utilisant une amplitude d'oscillation suffisamment grande.

Le contraste en hauteur sur la surface de copolymère triséquencé étudiée s'est révélé d'origine purement viscoélastique, montrant par conséquent l'absence de topographie de surface.

L'étude du même copolymère en mode NCR a ensuite été réalisée. Elle confirme la planéité de sa surface et l'origine viscoélastique du contraste, elle montre également la faisabilité de mesures mécaniques sans indentation, réduisant ainsi au maximum la perturbation de l'échantillon par la mesure.

La connaissance de la topographie est en particulier importante pour la comparaison des modèles de la structure sub-surface avec les données expérimentales. En effet dans les simulations numériques visant à déterminer cette structure, pour les copolymères par exemple, l'hypothèse simplificatrice d'une surface plane est souvent faite [114][115].

L'analyse du contraste des images suivant une méthode similaire au mode Tapping n'a pas été possible en raison d'un bruit supérieur au contraste sur les courbes d'approche-retrait du signal de *Damping*.

Nos tentatives de réaliser le même type d'expériences avec un vide plus poussé pour améliorer la sensibilité se sont heurtées à la disparition du contraste du copolymère. Nous n'avons pas d'explication définitive pour cette absence de contraste, une possibilité serait un recouvrement de la surface par la séquence centrale élastomère sous l'effet de la chute de pression.

Si ces résultats montrent de manière précise la nature viscoélastique du contraste,

ils ne permettent pas d'identifier la part des différentes interactions dans les évolutions d'amplitude et de phase. Pour cela la modélisation des courbes d'approche-retrait est requise. Nous allons dans le chapitre 5 mettre en œuvre les modèles présentés au chapitre précédent pour tenter de décrire ces courbes et d'accéder aux propriétés physiques locales.

## Chapitre 5

# Nanomécanique d'un copolymère triséquencé.

Le chapitre précédent a montré la capacité des modes Tapping et **NCR** à détecter des variations de propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre. Nous avons notamment vu comment déterminer l'origine du contraste des images de phase et d'amplitude en Tapping. Nous allons à présent tirer parti des modèles décrits au chapitre 3 pour décrire les évolutions en courbe d'approche des phases et amplitudes expérimentales du même copolymère. Nous allons voir jusqu'à quel point ces modèles sont capables de décrire les variations observées et de fournir des informations plus précises sur les propriétés locales de ces matériaux hétérogènes.

Dans un premier temps, nous nous centrons sur la dissipation pour modéliser les variations de phase expérimentales [116]. Pour aborder les questions de viscosité à l'échelle du nanomètre et de la géométrie et la taille de la pointe, nous utiliserons les forces de traînée issues de l'équation de Stokes (page 74), valables pour des temps de relaxation courts de l'échantillon par rapport au temps d'interaction  $\tau_{rés}$ . Ceci suppose pour le moins que ces déformations soient réversibles, n'engendrent pas de déformations plastiques et ne défassent pas les nœuds vitreux.

Dans un second temps nous verrons l'effet des forces conservatives sur les variations de la phase et de l'amplitude expérimentales. Ces résultats seront accompagnés de simulations numériques affranchies de certaines hypothèses simplificatrices utilisées dans les modèles permettant d'obtenir des expressions analytiques.

## 5.1 Expérience

Pour une comparaison avec l'expérience, nous utiliserons (hormis au paragraphe 5.4.3) les courbes obtenues sur le copolymère triséquencé **PMMA-poly(nbutylacrylate)-PMMA**. La structure de ce copolymère est ordonnée en zébrures de période  $27nm$ , ce qui permet avec un déplacement de quelques nanomètres de passer d'une phase vitreuse à une phase élastomère.

Les courbes d'approche-retrait utilisées sont celles ayant permis la reconstruction de section d'image, les conditions expérimentales sont donc les mêmes (voir chapitre 4), quelques précisions supplémentaires sont nécessaires ici. Pour rester dans le domaine local, nous avons choisi de limiter l'indentation de la pointe dans le polymère à  $10nm$  au maximum. La zone de travail a été choisie de telle façon que les domaines soient parallèles au levier afin de minimiser le mélange de contributions des phases vitreuse et élastomère dans la réponse du matériau, ce qui permet d'améliorer le contraste.

Les paramètres de l'oscillateur mesurés et fixés pour l'ajustement sont un facteur de qualité  $Q = 470$ , une fréquence réduite  $u = 0.998902$  avec une fréquence de résonance  $\nu_0 = 180066Hz$ , la raideur nominale du levier est  $k_l = 45Nm^{-1}$ . L'amplitude libre est mesurée (ici  $A_l = 55nm$ ) et permet le positionnement des courbes d'approche-retrait en amplitude sur l'axe des ordonnées. Le choix de l'amplitude libre résulte d'un compromis qui sera discuté dans le paragraphe suivant.

## 5.2 Aspects techniques des ajustements

### Positionnement de la surface et valeurs de l'amplitude et de la phase libres

Les courbes d'approche-retrait expérimentales donnent les paramètres de l'oscillateur en fonction du déplacement vertical du tube piézo-électrique, mais les modélisations expriment ces mêmes paramètres en fonction de la distance pointe-surface ou de l'indentation. Il est donc nécessaire de déterminer l'origine de l'abscisse des courbes expérimentales pour l'ajustement.

A une fréquence suffisamment inférieure à la fréquence de résonance, l'amplitude d'oscillation présente un saut ou bifurcation sur une branche d'oscillation stable (voir annexe A) sous l'effet des forces de Van der Waals pour des distances pointe-surfaces typiques de l'ordre de  $D = A + 1nm$ . Ce saut peut faire passer la pointe d'une situation de non-contact

( $A < D$ ) à une situation de contact intermittent ( $A > D$ ). Le premier point de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon est donc situé sur cette bifurcation, à l'intersection de la droite  $D = A$  et de la courbe d'amplitude (figure 5.2).

La figure 5.1 représente les variations d'amplitude et le nombre de contacts pointe-surface en fonction de la distance  $D$ , obtenues par intégration numérique des équations du mouvement. Le nombre de contacts est le nombre de pas de calcul pour lesquels la pointe touche la surface par point de mesure. Un point de mesure représente 107 périodes et 214000 pas de calcul. On voit que l'oscillateur commence à toucher la surface (i.e. le nombre de contacts devient non-nul) lors de la bifurcation de l'amplitude.

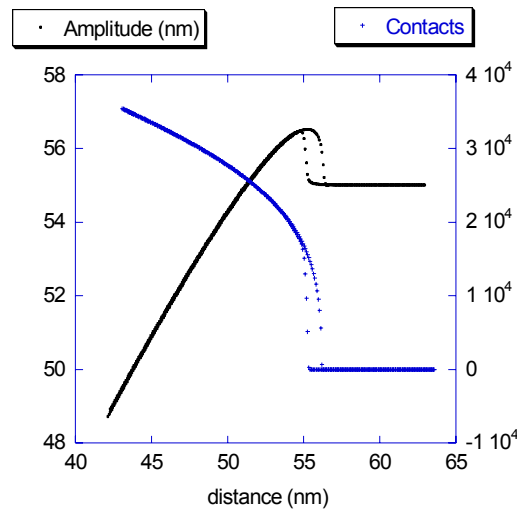


Figure 5.1: Amplitude d'oscillation et nombre de contacts pointe-surface en fonction de la distance  $D$ , obtenues par intégration numérique des équations du mouvement.

On suppose par la suite que la pointe commence à indenter la surface environ à la moitié de la bifurcation de l'amplitude comme illustré sur la figure 5.2.

La localisation du point de contact sur la bifurcation de l'amplitude permet de réduire l'erreur commise sur la localisation verticale de la surface: ce saut a lieu sur des distances de l'ordre de  $0.1nm$  d'extension piézoélectrique verticale. Nous verrons par la suite que le choix de la position du point de contact est important car il existe un intervalle de positions de la surface sur lequel un ajustement satisfaisant des courbes est possible.

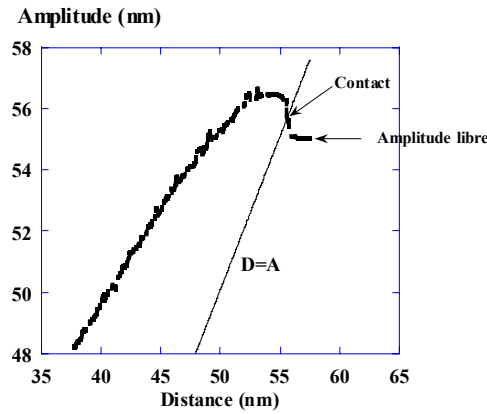


Figure 5.2: Variation expérimentale d'amplitude lors de l'approche illustrant le positionnement d'origine permettant de transformer la variation de hauteur de la céramique piezoélectrique en distance pointe-levier. Le premier point de contact est fixé à l'intersection de la diagonale  $D = A$  avec  $A(D)$ , vers le milieu de la bifurcation.

### Ajustement de la phase libre

L'origine de la phase est choisie de manière à obtenir une valeur de phase libre  $\varphi_l$  vérifiant la relation de l'oscillateur harmonique  $\sin(\varphi_l) = -u \frac{A_l}{A_0}$ . En raison de la faible asymétrie du pic de résonance, cette opération entraîne un décalage de 2 à 4% entre la phase mesurée et la phase utilisée pour l'ajustement.

### Utilisation des CAR expérimentales en amplitude

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, une des difficultés de ce travail réside dans la description de l'effet sur l'oscillateur des phénomènes complexes intervenant entre la pointe et le polymère. Effet sur l'oscillateur des pertes d'énergie liées à la pénétration de la pointe, des forces attractives et répulsives au contact, effet des forces de VdW hors contact. Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement aux phénomènes dissipatifs intervenant entre la pointe et le polymère. Pour cela, nous utiliserons pour les ajustements le sinus de la phase qui ne comporte explicitement que les termes dissipatifs, en y injectant les variations expérimentales de l'amplitude avec la distance  $A(D)$  qui contiennent l'effet des forces conservatives et dissipatives.

## Non contact dissipatif

Pour les ajustements de la variation de la phase avec la distance, il est nécessaire de prendre en compte non seulement la dissipation liée à l'indentation  $\gamma_{ind}$  mais aussi la dissipation en non contact  $\gamma_{vdw}$  (cf annexe B et C) qu'il est difficile d'éliminer, si ce n'est avec de très grandes amplitudes. Cependant de trop grandes amplitudes pourraient diminuer notre sensibilité. Notre choix d'amplitude résulte donc d'un compromis entre ces deux effets.

La contribution du non contact à la dissipation est toujours présente [117] mais elle n'est pas l'objet de ce travail et elle complique l'analyse. C'est pourquoi une description plus détaillée de l'influence des interactions en non contact sur ce polymère est reportée à l'annexe C.

## 5.3 Dissipation et ajustement de la phase: viscosité locale

L'ajustement des courbes de phase ne porte que sur les paramètres de dissipation, en utilisant la relation  $\sin(\varphi) = -\frac{\omega}{\omega_0} \frac{A}{A_0} \left(1 + \frac{\gamma_{ind}(A,D)}{\gamma} + \frac{\gamma_{vdw}(A)}{\gamma}\right)$ , et en y injectant la donnée expérimentale  $A(D)$ . L'ajustement porte sur les paramètres de  $\gamma_{int} = \gamma_{ind}(A, D) + \gamma_{vdw}(A)$ , les expressions de  $\gamma_{ind}(A, D)$  ont été données au paragraphe 3.5.2, celles de  $\gamma_{vdw}(A)$  est donnée dans l'annexe C. Le coefficient d'amortissement du levier dans l'air s'écrit  $\gamma_0 = \frac{k_l}{Q\omega_0}$  avec  $k_l = 45Nm^{-1}$  raideur nominale du levier,  $\omega_0 = 2\pi \times 180066 \text{ rad s}^{-1}$  pulsation propre, et un facteur de qualité  $Q = 470$  on obtient  $\gamma_0 = 8.4 \cdot 10^{-8} \text{ Ns m}^{-1}$ .

### 5.3.1 Courbes expérimentales

La figure 5.3 montre les variations d'amplitude et de phase expérimentales (déjà étudiées pour la reconstruction d'image, chapitre 4) obtenues en trois endroits du copolymère: phase vitreuse, élastomère et intermédiaire. Les valeurs libres des amplitudes et phases sont ajustées comme indiqué au paragraphe 5.1, et l'origine de l'abscisse est choisie vers le milieu de la bifurcation. Nous avons également représenté pour ces 3 zones les indentations  $\delta = D - A$  déduites des variations expérimentales de  $A(D)$ . Elles montrent que la pointe indente plus les parties élastomères que les parties vitreuses du copolymère.

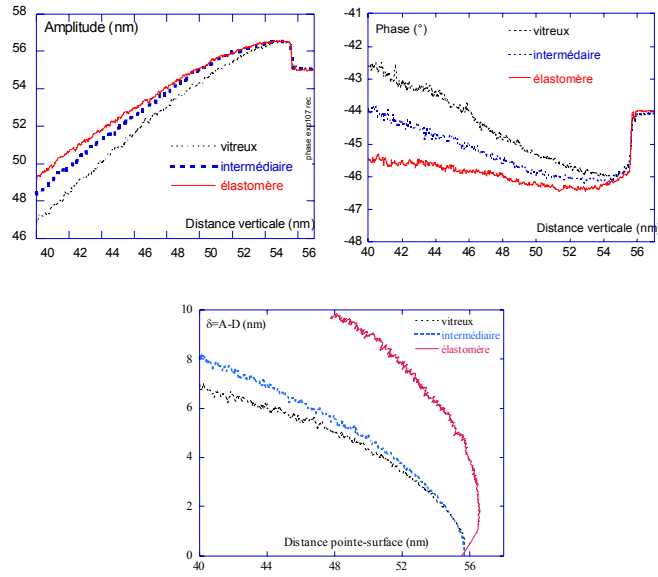


Figure 5.3: Courbes d'approche réalisées en 3 endroits de propriétés mécaniques contrastées du copolymère tribloc: une zone vitreuse, une zone élastomère et une zone de transition entre les deux phases. L'oscillateur est sensible aux variations de propriétés mécaniques. On observe une chute d'amplitude et une remontée de phase d'autant plus importantes que le matériau est dur. Les courbes sont positionnées en abscisse et en ordonnée suivant la procédure décrite précédemment.

### 5.3.2 Ajustement sans dissipation

L'expression de la phase théorique sans dissipation est donnée par  $\sin(\varphi) = -\left(\frac{\omega}{\omega_o} \frac{A}{A_o}\right)$  c'est-à-dire par  $\varphi = \arcsin(-ua)$ . La figure 5.4 montre la comparaison entre une phase expérimentale de domaine intermédiaire et la phase théorique sans dissipation.

A indentation très faible, l'écart entre les courbes théorique et expérimentale est faible et inférieur au degré, puis augmente progressivement.

La courbe de phase expérimentale ne peut être décrite par un modèle prenant en compte seulement des interactions conservatives.

Nous allons voir à présent s'il est possible d'éliminer ce désaccord en introduisant la dissipation de l'énergie de l'oscillateur par l'échantillon.



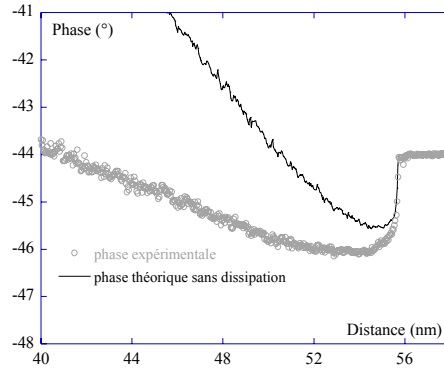


Figure 5.4: Variation avec la distance de la phase expérimentale observée sur un domaine intermédiaire comparée avec l'expression théorique de la phase sans dissipation :  $\sin(\phi) = -\frac{\omega}{\omega_o} \frac{A}{A_o}$ .

### 5.3.3 Ajustement avec une force dissipative indépendante de l'indentation

Le but des ajustements de la phase avec dissipation est de tester les expressions théoriques de  $\gamma_{int}$ , et d'en déduire si une forme de pointe (sphérique, aspérité) peut être sélectionnée et s'il est possible d'accéder à la nature de la viscosité locale du copolymère (Rouse, liquide simple).

Pour la dissipation, nous commençons par l'expression décrivant l'effet d'une force visqueuse indépendante de l'indentation (expression 3.48). Cette forme de force de traînée correspond à une pointe de type aspérité, de section constante  $r$  ou cylindrique dans le cas d'une viscosité de type Rouse (voir paragraphes 3.5.2 et 3.5.2).

La figure 5.5 montre la comparaison entre une courbe de phase expérimentale obtenue sur une zone de transition vitreux-élastomère et la variation de phase théorique obtenue par l'expression  $\varphi = \arcsin(-ua(1 + \frac{\gamma_{int}(A, D)}{\gamma}))$  avec  $\gamma_{int}(A, D)$  donné par l'expression 3.48.

L'introduction d'une dissipation d'énergie permet l'ajustement de la courbe expérimentale à des indentations inférieures à  $2nm$ , au delà le retard de phase est plus important que ne le prédit l'expression 3.48. Il en est de même pour toutes les courbes expérimentales enregistrées, quelle que soit la phase du copolymère. L'écart peut être attribué à une viscosité non newtonienne dépendant de l'indentation, à une géométrie de pointe dont la

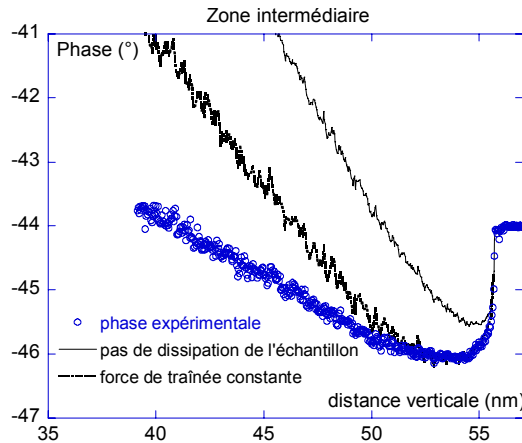


Figure 5.5: Comparaison entre une courbe de phase expérimentale obtenue sur une zone de transition vitreux-élastomère et deux courbes théoriques. La courbe en trait gras correspond à une force visqueuse de traînée indépendante de l'indentation (expression XXX). Pour comparaison nous avons tracé aussi la courbe théorique sans dissipation du paragraphe précédent.

section croît avec l'indentation, non assimilable à une aspérité, ou à une combinaison des deux. L'adjonction du terme  $\gamma_{nc}$  n'apporte rien de plus puisqu'il ne joue que le rôle d'un décalage constant de dissipation ou de phase.

### 5.3.4 Ajustement avec une force dissipative proportionnelle au carré de l'indentation

La figure 5.6 montre une tentative d'ajustement sur 3 domaines représentatifs du copolymère en prenant en compte une force proportionnelle à  $\delta^2$  : cette loi correspond à un modèle de pointe hémisphérique ou sphéroïde avec une viscosité de type Rouse  $\eta(\delta) \sim \eta_m \frac{\phi^2}{a^2}$ . Le coefficient d'amortissement est donné par l'expression 3.52.

Mise à part la variation de phase obtenue sur le domaine le plus vitreux pour lequel les courbes calculées suivent approximativement l'évolution des courbes expérimentales, la viscosité  $\eta(\delta)$  et donc le coefficient d'amortissement et le retard de phase prédits par ce modèle varient trop rapidement avec  $\delta$  pour décrire les données. Sur le domaine vitreux, où la variation d'indentation est un peu moins importante, et où par conséquent l'augmentation prédite de  $\eta(\delta)$  est moins grande, l'ajustement est presque satisfaisant.

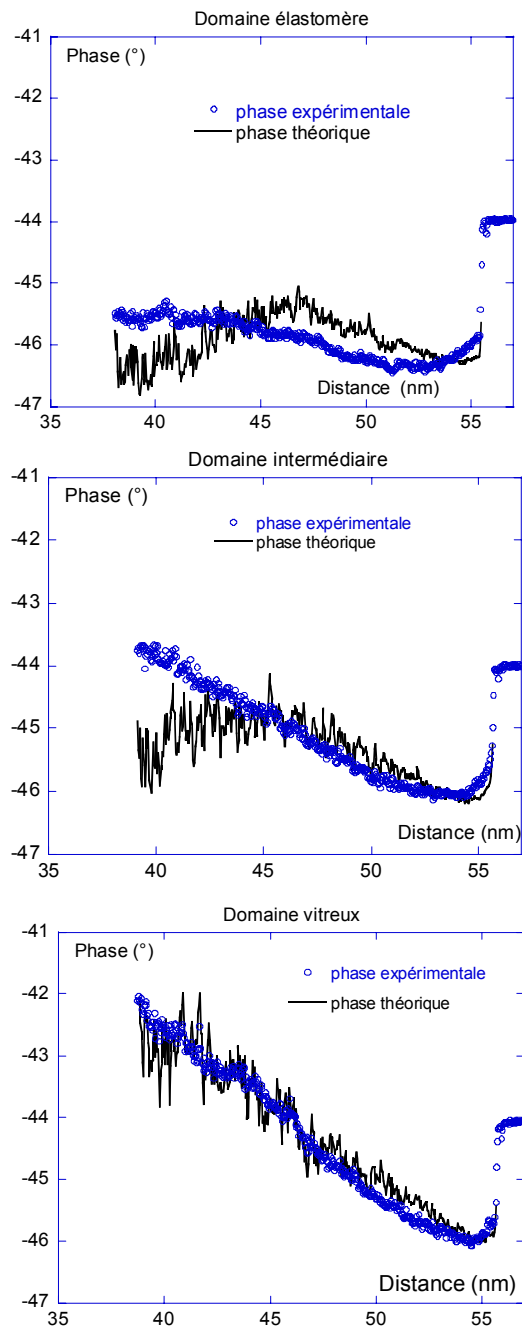


Figure 5.6: Phases expérimentales sur les domaines vitreux, élastomère et intermédiaire et retards de phase théoriques pour une force visqueuse proportionnelle au carré de l'indentation.

### 5.3.5 Ajustement avec une force dissipative proportionnelle à l'indentation

Une force visqueuse proportionnelle à l'indentation correspond à une pointe décrite par une calotte sphérique ou un sphéroïde interagissant avec un matériau de viscosité indépendante de l'indentation. On peut trouver les expressions des forces de traînée page 78 et l'expression 3.50 du coefficient d'amortissement pour une sphère page 86.

La figure 5.7 montre les ajustements obtenus avec cette expression, plus un terme  $\gamma_{vdw}$  de dissipation via les forces de Van der Waals (voir page 207) les variations de phase sont très correctement reproduites. Sur la zone vitreuse cette loi de variation donne un meilleur accord que la force de traînée proportionnelle au carré de l'indentation.

Une autre illustration de l'accord entre les données expérimentales et la dissipation due à une force proportionnelle à l'indentation est donnée par la figure 5.8 montrant la loi de puissance en indentation suivie pour le coefficient d'amortissement (équation 3.51).

L'accord est moins bon pour les petites indentations qui correspondent aux points expérimentaux avec le maximum d'incertitude relative due au positionnement de l'origine des abscisses.

Tout en conservant à l'esprit que dans les expressions  $\frac{\gamma_{int}(A, D)}{\gamma_0} = \frac{\eta}{\gamma_0} f(A, D)$  nous ne connaissons pas précisément les préfacteurs numériques qui dépendent de la forme et de la taille de la pointe, la comparaison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales nous apportent trois informations:

i) Dès lors que l'indentation est suffisamment grande, nous sommes à même d'identifier la loi de puissance correspondant à l'évolution de la phase.

ii) elle permet de situer l'ordre de grandeur de la viscosité mesurée. Nous verrons à la fin de ce chapitre que nous obtenons également des valeurs cohérentes pour les modules élastiques.

iii) Compte tenu du fait que les accords sont bons quelle que soit la zone analysée, cela nous permet de déterminer de façon plus précise les propriétés respectives des deux séquences dans la structure périodique.

Les viscosités  $\eta$  déduites pour une forme de pointe hémisphérique varient entre  $6 Pa \cdot s$  pour les domaines élastomères et  $13 Pa \cdot s$  pour les domaines vitreux. Les viscosités mesurées sont donc de l'ordre de la dizaine de  $Pa \cdot s$ . Nous attribuons l'obtention de valeurs aussi faibles comparées à celles mesurées macroscopiquement (figure 2.11) au fait que les relaxations moléculaires nécessaires au déplacement de la pointe ne sont que des déformations

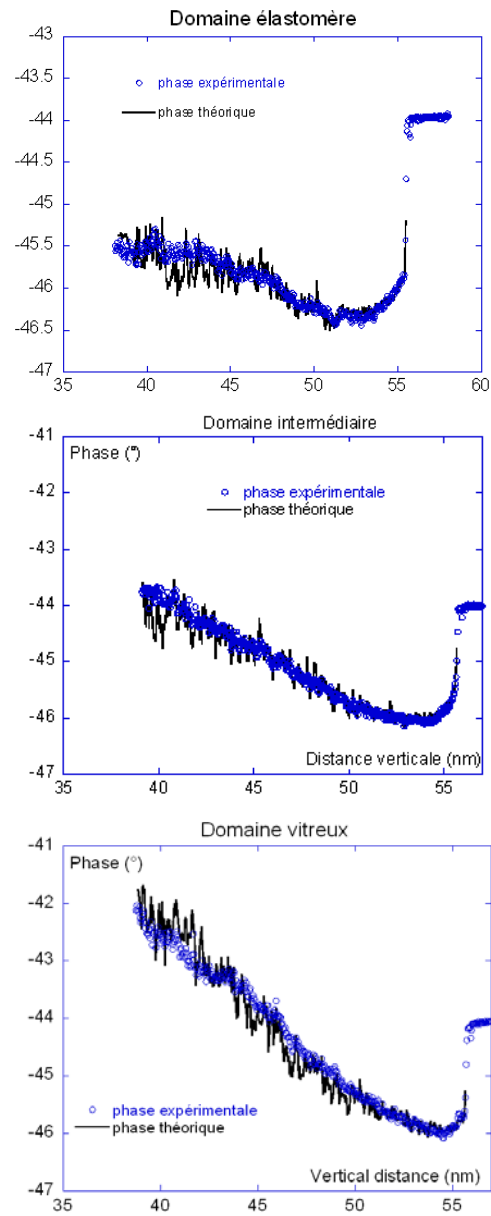


Figure 5.7: Ajustement de la phase expérimentale sur les domaines vitreux, intermédiaire et élastomère avec l'hypothèse d'une force proportionnelle à l'indentation.

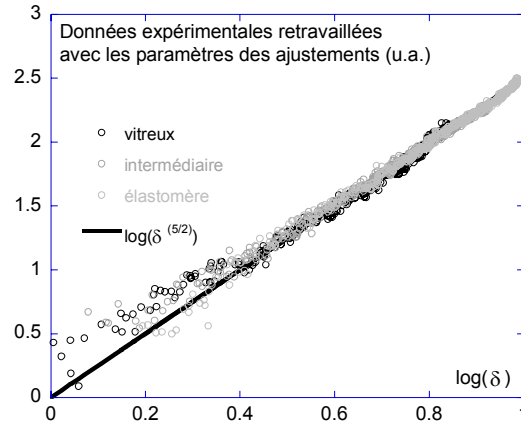


Figure 5.8: Vérification de la loi de dissipation pour les trois phases du copolymère. L'expression tracée correspond à  $\delta^{5/2}$  (trait noir). Pour les données expérimentales (cercles), les deux paramètres des ajustements (dissipation lors de l'indentation et dissipation en non contact) ont été utilisés.

du réseau de temps de relaxation courts, la destruction des enchevêtrements ou des nœuds vitreux n'étant pas nécessaire. Ceci n'est vrai que pour les faibles indentations atteintes sur les courbes d'approche-retrait précédentes, un maximum d'indentation de  $10nm$  est atteint sur les domaines élastomères, de  $8nm$  sur les domaines vitreux. Nous montrerons plus bas l'effet d'une indentation plus forte.

L'écart relativement faible de viscosité entre les deux domaines comparé aux valeurs macroscopiques pour les homopolymères vitreux et élastomères peut avoir plusieurs origines:

- La ségrégation des deux phases peut être partielle si bien que l'on teste un système où la composition locale à l'échelle de la pointe est toujours un mélange des deux espèces chimiques.
- Au cours de l'indentation, lorsque l'aire de contact entre la pointe et le copolymère grandit, la sélection entre les deux domaines devient de moins en moins marquée. La figure 5.9 montre les variations du diamètre  $\rho$  de l'aire de contact avec la distance pointe levier sur les zones vitreuses et élastomères, en prenant comme rayon de la pointe  $R = 15nm$ .

Le diamètre maximal atteint est  $\rho \simeq 25nm$  sur le domaine vitreux et  $\rho \simeq 28nm$

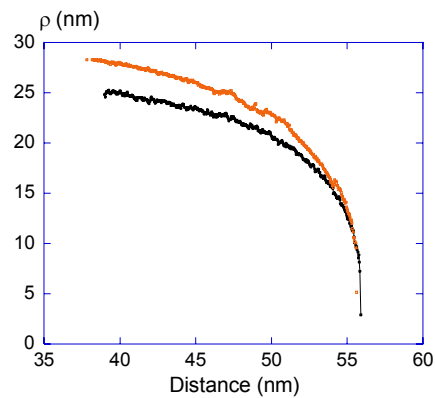


Figure 5.9: *Tracé des diamètres  $\rho$  de l'aire de contact pour les zones vitreuse et élastomère en fonction de la distance pointe-surface. Ces courbes sont déduites des variations expérimentales de l'indentation  $\delta = A - D$  en assimilant la pointe à une hémisphère de rayon 15nm.*

sur le domaine élastomère, ceci implique que pour un rayon de 15nm ou plus la pointe est en contact avec les deux phases du copolymère pour les distances pointe-surface les plus faibles, la période moyenne de la séparation de phase étant de 27nm.

### 5.3.6 Comparaison entre le contraste de l'image de phase et les valeurs locales de viscosité déduites de l'ajustement des courbes

La figure 5.10 montre une comparaison entre la section de l'image en phase 109 et les variations de viscosité déduites des courbes d'approche-retrait effectuées sur cette section. L'incertitude de 10% représente la somme de l'incertitude liée au choix de l'origine des distances pointe-surface (7% de variation de la viscosité selon les choix possibles de positionnement) et à l'incertitude liée à l'ajustement lui-même.

La bonne corrélation entre les deux courbes permet de voir que les variations spatiales de viscosité déduites des ajustements correspondent à la période de la séparation de phase du copolymère.

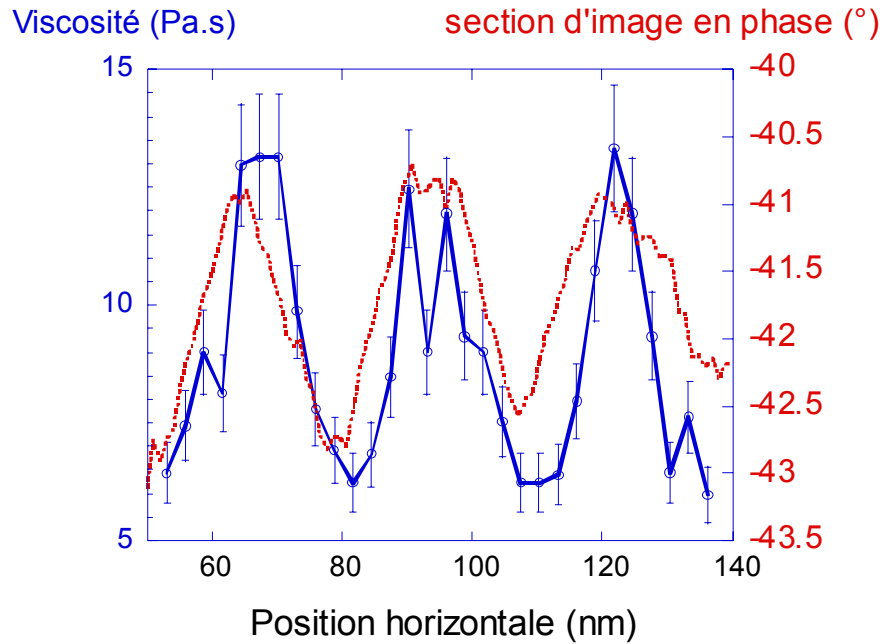


Figure 5.10: Comparaison entre les variations de viscosité déduites des courbes d'approche-retrait et celles du retard de phase obtenues sur la coupe de l'image. La corrélation entre les deux types de données montre l'origine viscoélastique du contraste et la sensibilité latérale de l'oscillateur pour la mesure des propriétés viscoélastiques. La résolution latérale est proche de la distance d'environ 3nm entre courbes d'approche-retrait. Les valeurs de viscosité sont représentées avec une erreur relative de 10%.

#### 5.4 Effet des forces conservatives sur l'oscillateur: module d'Young et constante de Hamaker

Bien que le retard de phase soit sensible aux interactions conservatives, dans les pages précédentes nous n'avons utilisé qu'une modélisation des interactions dissipatives pour décrire les variations de phase expérimentales. Ceci n'est possible qu'en utilisant les expressions  $\sin(\varphi) = -\frac{\nu}{\nu_0} \frac{A}{A_0} (1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0})$  qui permettent de calculer la phase  $\varphi$  en utilisant la variation expérimentale  $A(D)$  et la fonction  $\gamma_{int}(A, D)$ . Les variations de l'amplitude en fonction de la distance contiennent et sont déterminées par l'ensemble des interactions, tant conservatives que dissipatives. Si l'on veut modéliser les variations expérimentales d'amplitude il nous faut donc prendre cet ensemble d'interactions.



En particulier, nous allons utiliser l'interaction de Van der Waals sphère-calotte sphérique, adaptée aux matériaux mous, en parallèle avec un potentiel répulsif harmonique permettant d'obtenir des solutions analytiques pour les variations d'amplitude et de phase.

Nous verrons quelles informations sur les modules d'Young  $E$  et constantes de Hamaker  $H$  à l'échelle locale on peut tirer de l'ajustement de la phase par l'expression du  $\cos(\varphi)$  donnée par le premier membre de l'équation 3.19 qui contient les paramètres correspondant aux interactions conservatives.

Les 3 paramètres  $E$ ,  $H$ ,  $\eta$  déduits des ajustements par les expressions du sinus et du cosinus peuvent ensuite être utilisés pour calculer l'amplitude en résolvant  $\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) = 1$  par rapport à  $A$ .

### 5.4.1 Ajustement analytique de la phase

Sélectionnons deux courbes correspondant aux réponses les plus vitreuse ou élastomère: les tentatives d'ajuster les phases par l'équation en  $\cos(\varphi)$  du système 3.19 sont représentées figure 5.11. L'expression utilisée pour l'ajustement décrit l'effet sur l'oscillateur d'un potentiel répulsif  $k_s \delta^2$  et d'un potentiel d'adhésion sphère-calotte sphérique  $-\frac{HR}{6d_c}(\frac{\delta}{d_c} + 1)$  (expression 3.19). Comme précédemment on utilise la relation expérimentale entre amplitude et distance qui est injectée dans l'expression 3.19.

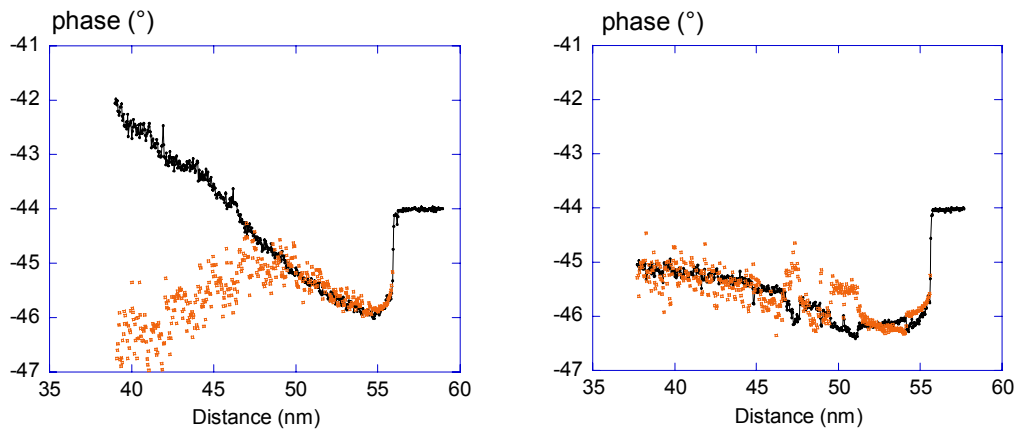


Figure 5.11: Courbes d'approche expérimentales (ligne et points) en phase sur une zone de réponse vitreuse (à gauche) et élastomère (à droite) et ajustements (points).

On constate que sur la zone vitreuse, seule la partie de courbe située aux faibles indentations est décrite, le retard de phase diminuant trop rapidement pour les indentations supérieures. Pour analyser ce résultat, il est utile de rappeler au préalable que l'effet des forces répulsives est de diminuer le retard de phase, celui des forces attractives de l'augmenter:

L'écart entre la variation de phase expérimentale sur la phase vitreuse et l'expression en cosinus de la phase prenant en compte les forces conservatives est dû à une augmentation des forces répulsives plus rapide que celle donnée par le potentiel  $k_s\delta^2$ , une raideur  $k_s(\delta)$  proportionnelle à l'aire de contact semble nécessaire pour décrire le retard de phase à toute indentation.

Par contre la courbe de phase obtenue sur la zone élastomère peut être décrite avec ces interactions. Cette différence provient du fait que sur la zone élastomère les forces répulsives sont plus faibles et l'interaction adhésive est dominante<sup>1</sup>. Malgré une indentation plus importante sur la zone élastomère la sous-estimation de l'augmentation de raideur avec l'indentation a donc moins de conséquences que sur la zone vitreuse. En d'autres termes les variations de raideur avec l'aire de contact ne sont pas facilement négligeables sur les zones les plus vitreuses. Sur la figure 5.9 montrant la variation de l'aire de contact en fonction de la distance, la différence d'aire de contact entre les zones vitreuses et élastomères atteint 1/5 de la valeur d'indentation finale.

Dans l'hypothèse où l'écart sur la partie vitreuse ne serait lié qu'à la non prise en compte de la variation de l'aire de contact, on peut tirer de ces tentatives d'ajustement des ordres de grandeur pour les modules et les constantes d'Hamaker pour les différentes zones.

Estimer le module élastique à partir d'une valeur de  $k_s$  obtenue par l'ajustement suppose de fixer  $\rho$  dans la relation  $k_s = E\rho$  : en prenant la valeur moyenne de  $\rho$  sur la partie ajustable des deux courbes, c'est-à-dire sur l'ensemble de la courbe pour la zone élastomère (d'où  $\rho \simeq 20nm$ ) et entre  $d = 50$  et  $56nm$  pour la zone vitreuse (d'où  $\rho \simeq 14nm$ ) (figures 5.11 et 5.9) on obtient:  $E_v = 710^7 Pa$  et  $E_e = 310^7 Pa$ .

Les constantes de Hamaker  $H$  obtenues à partir du paramètre ajusté  $\frac{Q}{\pi k_l A_0} \frac{HR}{3d_c}$  avec  $Q = 471$ ,  $R = 1510^{-9}m$ ,  $k_l = 45Nm^{-1}$ ,  $A_0 = 79nm$  sont  $H_v = 910^{-20}J$  et  $H_e = 810^{-20}J$ .

---

<sup>1</sup>Le même écart entre courbe expérimentale et théorique se retrouve sur la variation d'amplitude enregistrée sur le domaine vitreux, alors que l'ajustement est possible pour l'amplitude de l'élastomère.

On obtient les rapports  $\frac{E_v}{E_e} \simeq 2.3$  et  $\frac{H_v}{H_e} \simeq 1.1$ , affranchis de l'incertitude sur la raideur du levier. Comme pour la viscosité, on retrouve un écart faible de valeurs de modules entre les domaines vitreux et élastomères. Pour confirmer ou infirmer l'origine de l'écart entre les courbes théoriques et expérimentales, on peut utiliser un potentiel répulsif qui prend en compte l'accroissement de l'aire de contact, c'est ce que nous faisons dans le paragraphe suivant.

### 5.4.2 Ajustement numérique de la phase et de l'amplitude

Pour voir l'effet d'une raideur augmentant avec l'aire de contact, nous allons utiliser un potentiel répulsif de type Hertz donné par l'équation A.10. Ce potentiel ne permettant pas d'obtenir une solution analytique, nous avons utilisé une intégration numérique des équations du mouvement avec un algorithme de type **RK4**, décrit dans la référence [17], annexe E. Au contact nous utilisons également en parallèle une force  $-\frac{HR}{6d_c^2}$  correspondant à une géométrie sphère-calotte pour les forces de VdW, et pour la dissipation une force de traînée proportionnelle à l'indentation. Hors contact ( $z(t) < D - d_c$ ) les forces de Van der Waals sont également prises en compte et décrites par une interaction sphère-plan  $\frac{-HR}{6(D-z(t))^2}$ . Le résultat est donné figure 5.12.

On constate que l'introduction d'une raideur dépendant de l'indentation permet de décrire l'ensemble de la courbe de phase sur la zone vitreuse.

Les paramètres du matériau utilisés pour ces ajustements sont  $H_v = 2.710^{-20} J$ ,  $H_e = 2.410^{-20} J$  et  $E_v = 6.710^7 Pa$ ,  $E_e = 3.210^7 Pa$ , d'où  $\frac{E_v}{E_e} \simeq 2.1$  et  $\frac{H_v}{H_e} \simeq 1.1$ . Les modules élastiques obtenus sont très proches de ceux issus des ajustements par l'expression 3.19, par contre les constantes de Hamaker sont plus faibles avec les courbes obtenues numériquement. Ceci peut être relié à l'absence de prise en compte des forces de Van der Waals hors contact dans l'expression 3.19, nécessitant une compensation par une surestimation de la force d'adhésion. Les rapports  $\frac{H_v}{H_e}$  obtenus par les deux méthodes sont proches avec une interaction attractive toujours plus forte sur le **PMMA** que sur le **PnBuA**, ce qui est cohérent avec les tensions de surface mesurées macroscopiquement. De plus on obtient les viscosités suivantes pour les zones élastomère et vitreuses  $\eta_v = 12Pas$ ,  $\eta_e = 6.4Pas$ . Elles sont égales aux incertitudes près, à celles déduites des ajustements par l'expression 3.50 qui sont données figure 5.10.

Les paramètres déduits des simulations de la phase (module, constante de Hamaker,

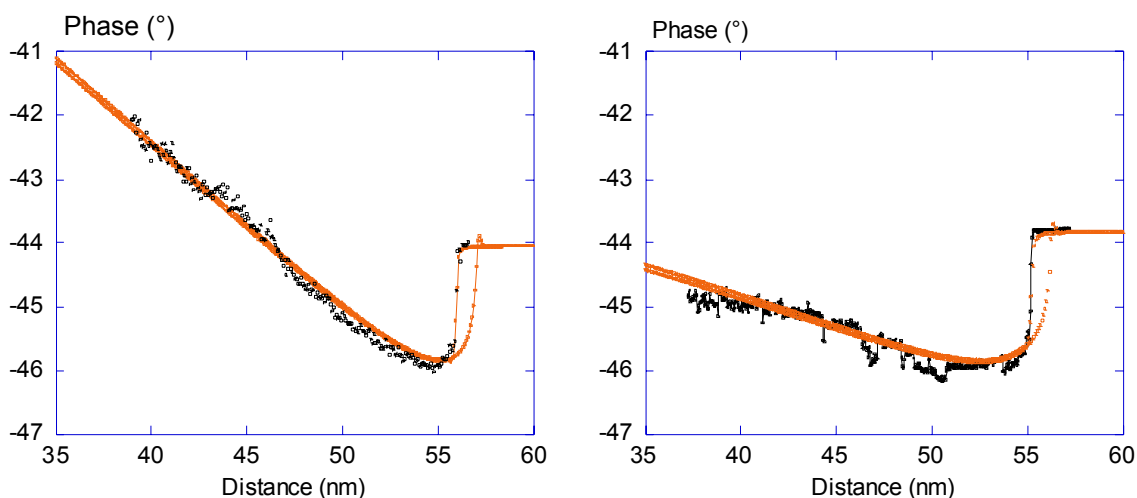


Figure 5.12: Ajustement des variations expérimentales de phase sur les domaines vitreux (gauche) et élastomères (droite) par résolution numérique en prenant en compte: -une interaction attractive de Van der Waal sphère-plan lorsque la pointe n'indente pas le matériaux puis sphère-calotte sphérique -une interaction répulsive de type Hertz -une dissipation due à une force de trainée proportionnelle à l'indentation.

viscosité) peuvent être utilisés pour la variation d'amplitude sur les mêmes zones. Les comparaisons avec les variations expérimentales sont données par la figure 5.13 ci dessous.

On retrouve un bon accord entre les données expérimentales et théoriques. La particularité de ces courbes d'amplitude est l'arrondi lors du saut d'amplitude, une caractéristique des courbes d'approche-retrait obtenues sur un matériau de faible module. Cet arrondi est une caractéristique de la dominance des forces attractives (décrites ici par une géométrie sphère-calotte sphérique) sur les forces répulsives, à faible indentation sur les matériaux mous et est confirmé sur un autre copolymère (résultats présentés ci-dessous).

### 5.4.3 Forces conservatives: autre expérience

Pour terminer cette analyse des courbes d'approche-retrait en mode Tapping nous présentons une autre série de courbes obtenues sur un copolymère triséquencé MBM. Pour cette série il est possible d'ajuster les courbes en amplitude en prenant en compte l'interaction sphère-calotte avec un répulsif harmonique donnant une solution analytique pour les varia-

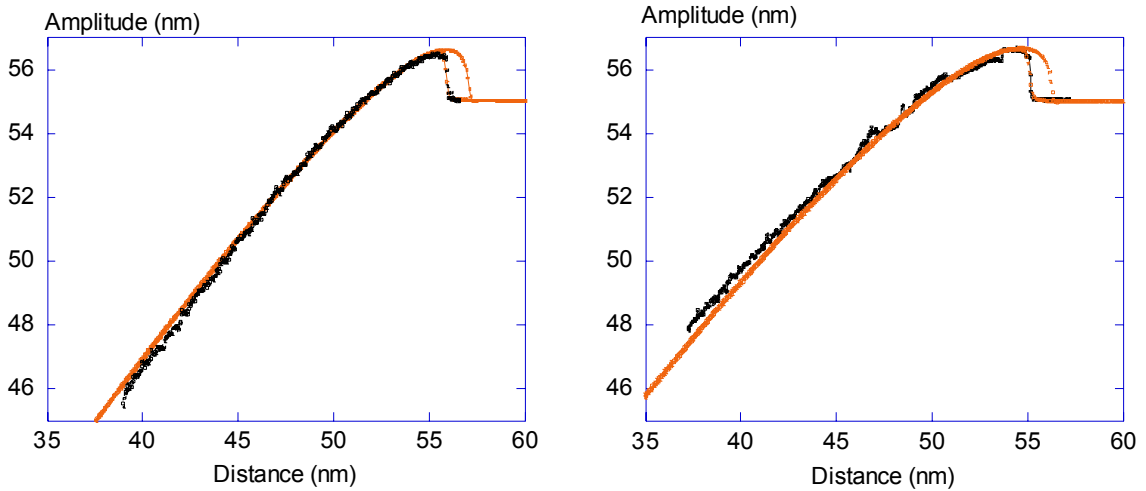


Figure 5.13: Ajustement des variations expérimentales d'amplitude sur les domaines vitreux (gauche) et élastomères (droite) par résolution numérique en prenant en compte: -une interaction attractive de Van der Waals sphère-plan lorsque la pointe n'indente pas le matériau puis sphère-calotte sphérique -une interaction répulsive de type Hertz -une dissipation due à une force de traînée proportionnelle à l'indentation.

tions de l'amplitude  $A(D)$ .

Les systèmes pointe-levier utilisés pour cette expérience sont de type "NANOPROBE" avec des fréquences de résonance situées autour de  $300kHz$  et un facteur de qualité compris entre 250 et 550. Ce type de levier fut ensuite écarté car n'ayant pas un comportement harmonique loin de la surface d'où un taux de réjection très élevé. Seuls approximativement 10% des leviers étaient exploitables, c'est la raison pour laquelle dans nos mesures nous utilisons soit des systèmes pointe levier "POINTPROBE" ou "ULTRASHARP". Les paramètres de l'oscillateur mesurés, donc fixés pour l'ajustement, sont: un facteur de qualité  $Q = 386$ , une fréquence réduite  $u = 0.9987$  avec une fréquence de résonance  $\nu_0 = 278.7kHz$ , une amplitude d'oscillation libre  $A = 29nm$  et une amplitude à la résonance  $A_0 = 41.1nm$ , la raideur nominale du levier étant  $k_l = 40Nm^{-1}$ . L'extension de la céramique piezoélectrique était de 20mm, pour une fréquence de 0,5Hz.

La courbe 5.14 représente la réponse en amplitude sur la zone vitreuse du copolymère, en fonction de la distance, la pente de la partie quasi-linéaire de la courbe est de 0.55.

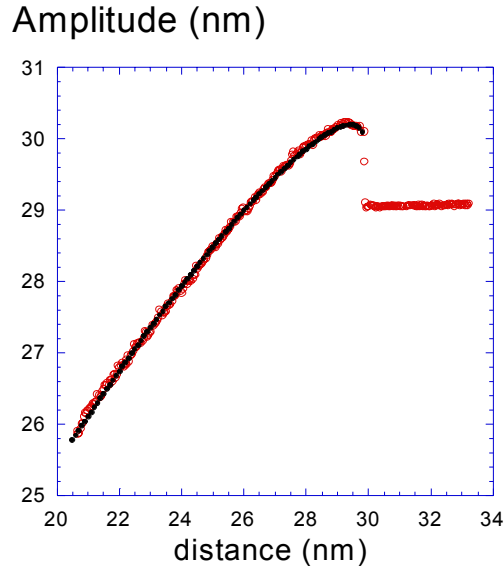


Figure 5.14: Courbe d'approche-retrait en amplitude sur une surface de copolymère tribloc MBM (cercles). Ajustement prenant en compte une interaction de VdW sphère-calotte sphérique et un potentiel répulsif (ligne continue). La position de la surface  $D = A$  est donnée par la ligne discontinue.

Pour l'ajustement, les interactions pointe-surface considérées sont celles décrites au paragraphe 3.4.3, c'est-à-dire un potentiel élastique répulsif harmonique et une interaction de Van der Waals sphère-calotte sphérique<sup>2</sup>.

Le jeu de paramètres de l'échantillon permettant l'ajustement est le suivant: une raideur réduite  $\kappa_s = \frac{k_s}{k_l} = 0.01$  (avec  $k_s = E\rho$  on obtient un module élastique  $E = 4 \cdot 10^7 Pa$  si le diamètre  $\rho = 10nm$ ), un produit  $HR = 1.3eV \text{ \AA}$  ( $H = 2 \cdot 10^{-21} J$  avec  $R = 10nm$ ).

La variation d'amplitude (figure 5.14) est remarquablement reproduite: Seul le potentiel d'adhésion dépendant de l'indentation est capable de rendre compte de la partie arrondie de la courbe.

<sup>2</sup>Il est possible d'ajuster la variation d'amplitude sans prendre en compte la dissipation d'énergie de l'oscillateur par l'échantillon, les équations utilisées décrivant uniquement l'effet des interactions conservatives répulsives et attractives. Ceci ne signifie pas que les interactions dissipatives n'influencent pas l'amplitude d'oscillation: elles contribuent à la réduction d'amplitude, de manière faible dans ce cas. Leur introduction modifie légèrement les valeurs de raideur  $k_s$  et de produit  $\frac{HR}{A_0^3}$  nécessaires pour ajuster les courbes d'amplitude.

Dans l'analyse des variations d'amplitude nous avons rencontré deux situations, l'une pour laquelle il est nécessaire d'introduire explicitement le diamètre de l'aire de contact dans l'expression de la raideur locale (zones vitreuses du nbutyl), l'autre pour laquelle une raideur indépendante de l'indentation est suffisante (MBM et zones élastomères du nbutyl). Cela pourrait être lié à un module plus faible pour le MBM: en effet les ajustements donnent comme modules des parties vitreuses  $6.7 \cdot 10^7$  et  $4 \cdot 10^7$  pour le nbutyl et MBM respectivement. On obtient ainsi un module de la partie vitreuse du MBM proche de celui de la partie élastomère du nbutyl, où l'ajustement en  $\cos(\varphi)$  est possible.

#### 5.4.4 Expérience d'indentation maximale

Nous avons pu tester l'effet d'une indentation beaucoup plus forte sur un copolymère différent, le PMMA-Polyisooctyl-PMMA dont la structure est montrée figure 2.7, avec une pointe de même modèle mais de rapport d'aspect plus élevé, toujours en mode Tapping. La figure 5.15 montre 3 courbes d'approche en phase correspondant à 3 zones différentes de ce copolymère: vitreuse, élastomère et intermédiaire.

A partir d'une certaine distance pointe-surface nous détectons une remontée brusque de phase correspondant à une augmentation des forces répulsives. Lorsque l'on trace ces mêmes variations de phase en fonction de l'indentation on constate que la remontée de phase a lieu à des indentations d'autant plus faibles que la zone est vitreuse. De plus cette remontée correspond à une valeur limite de l'indentation: la pointe est incapable de s'enfoncer davantage dans le matériau, ce qui se traduit par une pente de l'amplitude en fonction de la distance proche de 1, comme le montre la figure 5.16.

L'interprétation qualitative de ces résultats est qu'à partir d'une certaine indentation la pointe est piégée: une indentation plus importante nécessiterait une destruction des nœuds vitreux, trop coûteuse en énergie pour l'oscillateur.

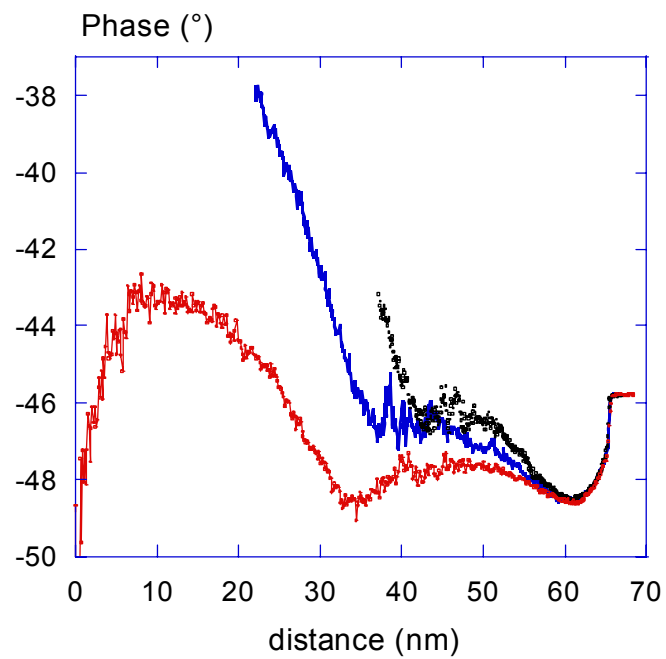
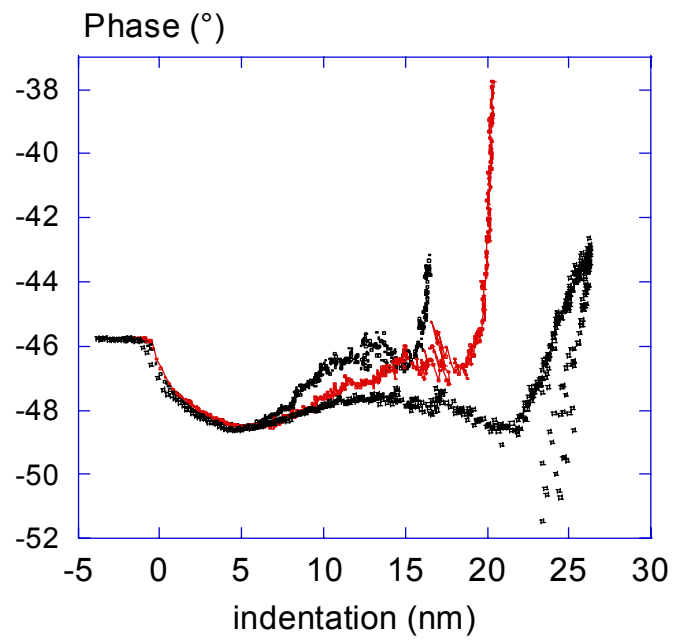


Figure 5.15: Variations du retard de phase sur 3 zones de propriétés mécaniques contrastées d'un copolymère tribloc en fonction de la distance et de l'indentation.



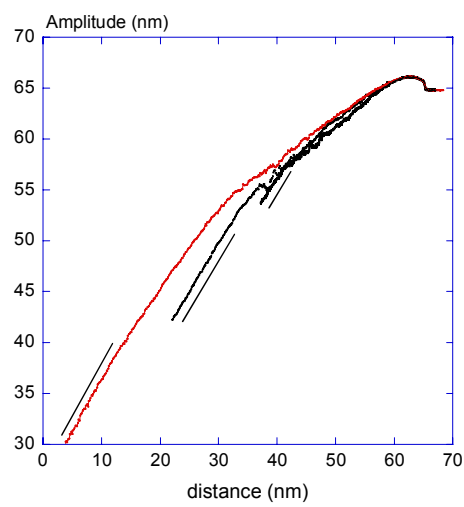


Figure 5.16: Variations d'amplitude en fonction de la distance sur 3 zones de propriétés mécaniques contrastées du copolymère PMMA-Polyisooctylacrylate-PMMA. Les traits montrent les parties des courbes ayant une pente égale à 1.

## 5.5 Conclusion

Après avoir montré au chapitre précédent la sensibilité latérale de l'oscillateur aux variations de propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre, nous avons cherché à extraire les paramètres physiques locaux du copolymère (viscosités, modules d'élasticité, constantes de Hamaker) de courbes d'approche d'amplitude et de phase en Tapping. Pour cela nous avons utilisé la modélisation de l'interaction oscillateur-surface décrite dans le chapitre III. Nous nous sommes centrés sur la dissipation et l'effet géométrique de l'interaction de Van Der Waals entre une sphère et une calotte sphérique qui ont été développés dans le cadre de ce travail.

Pour pouvoir utiliser les courbes d'approche, nous avons vu qu'il est nécessaire de transformer le déplacement de la céramique piezoélectrique en distance pointe levier en déterminant une origine en distance. C'est pour cette raison qu'une fréquence inférieure à la fréquence de résonance du levier a été choisie.

Pour les ajustements en amplitude, nous avons vu la prise en compte de l'interaction de Van Der Waals entre une sphère et une calotte sphérique créée par l'indentation de la sphère permet de rendre compte de l'arrondi présent dans toutes les courbes expérimentales en amplitude.

Nous avons analysé deux types de données correspondant à deux situations expérimentales différentes :

- dans le cas du copolymère **MBM**, il est possible de rendre compte des variations expérimentales de l'amplitude en utilisant l'adhésion sphère-calotte et un potentiel répulsif harmonique permettant une solution analytique.

- dans le cas du copolymère "**nbutyl**", nous avons vu que la description de l'interaction avec un potentiel répulsif harmonique et l'adhésion sphère-calotte ne permet pas de décrire les variations d'amplitude sur les domaines vitreux. Ceci est dû à une sous-estimation du potentiel répulsif lorsque l'on utilise une raideur constante  $k$ . En utilisant une raideur locale  $k = E\phi$  dépendant explicitement du diamètre de contact  $\phi$  (ce qui nécessite d'intégrer numériquement les équations du mouvement) en parallèle avec l'adhésion sphère-calotte et une viscosité provenant d'une force de trainée proportionnelle à l'indentation, on peut reproduire fidèlement les données expérimentales de phase et d'amplitude.

Pour les constantes physiques intervenant dans les ajustements, nous nous sommes intéressés aux ordres de grandeur, une détermination plus précise nécessiterait une mesure

de la géométrie et la taille de la pointe et de la constante de raideur du levier.

Les ordres de grandeur des constantes physiques sont  $10^{-20}$  Joules pour les constantes de Hamaker,  $10^7 Pa$  pour les modules et  $10 Pas$  pour les viscosités.

Les valeurs de modules élastiques déduites des courbes d'approche-retrait correspondent aux valeurs macroscopiques obtenues à des fréquences de sollicitation de  $1 Hz$  à des températures légèrement supérieures à la  $T_g$  de la partie élastomère (référence [61], figure 2). Ceci correspond à un durcissement (par rapport aux modules obtenus à  $1 Hz$  à la température de l'échantillon) lié aux fréquences élevées d'oscillation de la machine. Toutefois les modules élastiques ne sont pas suffisamment élevés pour empêcher la différenciation des zones vitreuses et élastomères.

Les rapports de  $1/2$  entre les modules et viscosités des domaines vitreux et élastomères sont très inférieurs à ceux qu'on attend pour deux homopolymères de propriétés mécaniques aussi contrastées. L'origine de cette différence peut se trouver dans le caractère non-local de la réponse du matériau, la pointe ne testant qu'un mélange de propriétés avec une contribution vitreuse lorsque les domaines élastomères sont sollicités et réciproquement. Une ségrégation seulement partielle des deux phases du copolymère peut également contribuer à ce nivellement.

Pour l'ajustement des courbes de phase, il est possible de s'affranchir des paramètres reliés aux forces conservatives (constante d'Hamaker et module) en utilisant le sinus de la phase et en y injectant la variation expérimentale de l'amplitude avec la distance. Parmi les différentes expressions de la dissipation que nous avons déterminées selon le type de la force de trainée visqueuse, une seule est capable de rendre compte des variations expérimentales de la phase à indentations inférieures à  $10 nm$  : l'expression donnant une force de trainée proportionnelle à l'indentation qui correspond à une pointe hémisphérique indentant un matériau de viscosité constante. Dans ce cas, les valeurs de viscosités obtenues sont indépendantes du rayon de la pointe.

La prédiction d'une viscosité  $\eta \sim \eta_m \frac{\phi^2}{a^2}$  proportionnelle au nombre de monomères contenus dans les segments de chaînes déplacés par la pointe ou de façon générale dépendant de l'indentation n'a pas été vérifiée. Le domaine de variation du diamètre de contact pointe-surface, estimé entre  $5$  et  $25 nm$  peuvent correspondre à des échelles où les rôles respectifs des domaines élastomères et vitreux sont difficiles à bien séparer.

Les valeurs de viscosité mesurées sont similaires à celles obtenues précédemment

pour les ajustements d'amplitude : entre 6 et 13*Pas*. Ce sont des valeurs faibles, correspondant à une viscosité mettant en jeu des mouvements locaux des chaînes.

La sensibilité de l'oscillateur et la taille de la pointe ont permis de mesurer des variations de viscosité avec quelques nanomètres de résolution latérale ainsi que le montre la comparaison entre une section de phase d'une image et les résultats d'ajustement des courbes d'approche retrait correspondante. On peut escompter qu'avec des pointes plus fines, par exemple les pointes dites "ultra fines", on obtiendrait une résolution encore supérieure.

Cependant, si les copolymères permettent de clairement montrer que l'on peut détecter des variations de propriétés mécaniques locales, l'origine physique de ces différences est plus délicate à établir. Comme nous l'avons dit, on ne peut exclure une contribution des séquences vitreuses lorsque l'on est sur une zone élastomère. En considérant ces nœuds vitreux comme des points de réticulation du réseau (figure 5.15), une façon peut-être plus appropriée d'aborder de façon quantitative la réponse mécanique d'un système complexe en fonction de l'échelle spatiale à laquelle il est analysé est d'étudier un type plus simple de polymère enchevêtré. C'est cette étude que nous abordons dans le dernier chapitre.

## Chapitre 6

# Lois d'échelles dynamiques.

### 6.1 Raideur effective de l'échantillon et facteur de qualité

Pour accéder aux propriétés mécaniques avec une sensibilité maximale on est conduit à utiliser un facteur de qualité élevé. En Tapping cela permet d'améliorer la sensibilité de l'oscillateur en réduisant la largeur de bande. Sur la figure 6.1 on a représenté les pics de résonance d'un système pointe-levier de facteur de qualité  $Q = 525$  à la pression atmosphérique et de  $Q = 23000$  à  $210^{-7} Torr$ . En se plaçant à une fréquence fixe proche de la résonance, la variation d'amplitude consécutive à un décalage en fréquence  $\Delta(\frac{\omega}{\omega_0})$  donné sera beaucoup plus importante pour  $Q = 23000$  que pour  $Q = 525$ . Ceci signifie qu'avec un  $Q$  élevé une force très faible va suffire à provoquer des variations importantes des paramètres de l'oscillation.

De l'expression A.3 de la pente de variation de l'amplitude en fonction de la distance pour une interaction purement répulsive  $p(a, Q) = (\frac{\partial a}{\partial d}) = \frac{1}{1 + \beta(a) (Q\kappa_s)^{-2/3}}$ , on déduit que quelle que soit la raideur de l'échantillon, pour un produit  $Q\kappa_s$  suffisamment élevé la pente  $p$  est égale à 1.

Les courbes d'approche-retrait obtenues sur une surface de polyisoprène, matériau de module d'Young  $E = 210^6$ , nous permettent de tester cette prédiction. La figure 6.2 montre des courbes d'approche-retrait en amplitude obtenues avec la même pointe SUPER-SHARP, avec 3 facteurs de qualité :  $Q = 525$  (pression atmosphérique),  $Q = 2740$  (15mb) et  $Q = 23000$  ( $210^{-7} Torr$ ). Les pentes  $p(a)$  sont respectivement  $p = 0.51$ ,  $p = 0.77$ ,  $p \approx 1$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pour  $Q = 23000$  le temps d'amortissement long du régime transitoire (page 1.3.1) oblige à utiliser des vitesses de balayage lentes. Par conséquent l'effet de la dérive verticale de l'échantillon peut fausser la mesure

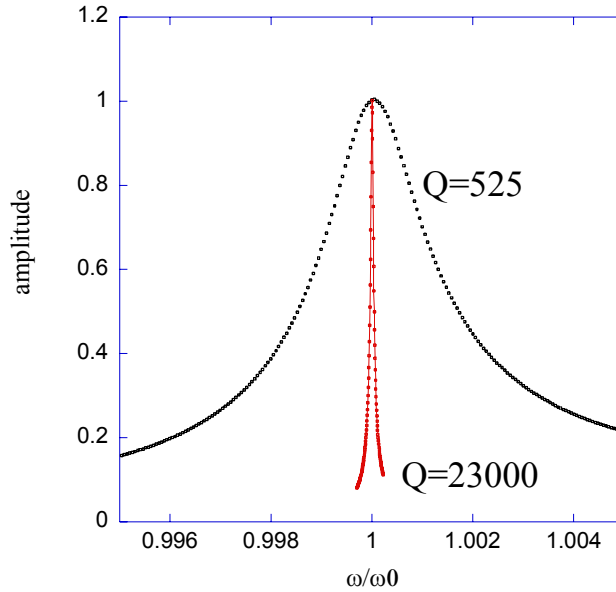


Figure 6.1: Amplitudes expérimentales en fonction de la fréquence réduite  $\frac{\omega}{\omega_0}$  pour le même système pointe-levier avec deux facteurs de qualité  $Q$ , sans interaction avec la surface.

Ces pentes sont obtenues sur la partie quasi-linéaire des courbes (voir figure 6.2) qui ne correspond pas nécessairement à la même profondeur d'indentation  $\delta$  pour les 3 facteurs  $Q$ . La raideur du contact  $k_s = E\phi(\delta)$  n'est donc pas la même sur les 3 portions de courbes où la pente est mesurée. La différence d'indentation  $\delta$  entre  $Q = 525$  et  $2740$  est d'environ  $1nm$ , le diamètre  $\phi$  de l'aire de contact est donc peu différent, par contre pour  $Q = 23000$  l'indentation peut être considérée comme nulle.

Le facteur de qualité, en augmentant la sensibilité de l'amplitude d'oscillation aux forces répulsives empêche d'indenter l'échantillon. En augmentant  $Q$  la force appliquée sur la pointe nécessaire à la réduction d'amplitude devient de plus en plus faible. Par conséquent la force et la déformation imposées à l'échantillon diminuent également. Même sur un matériau très mou donc "peu répulsif" les mesures avec indentation peuvent être rendues impossibles.

---

de la pente, et donner des pentes différentes lors de l'approche et du retrait.

Ceci a été corrigé en supposant une vitesse de dérive constante lors de l'enregistrement de la courbe et en prenant la moyenne des pentes à l'approche et au retrait (pente à l'approche 1.05, pente au retrait 0.96) .

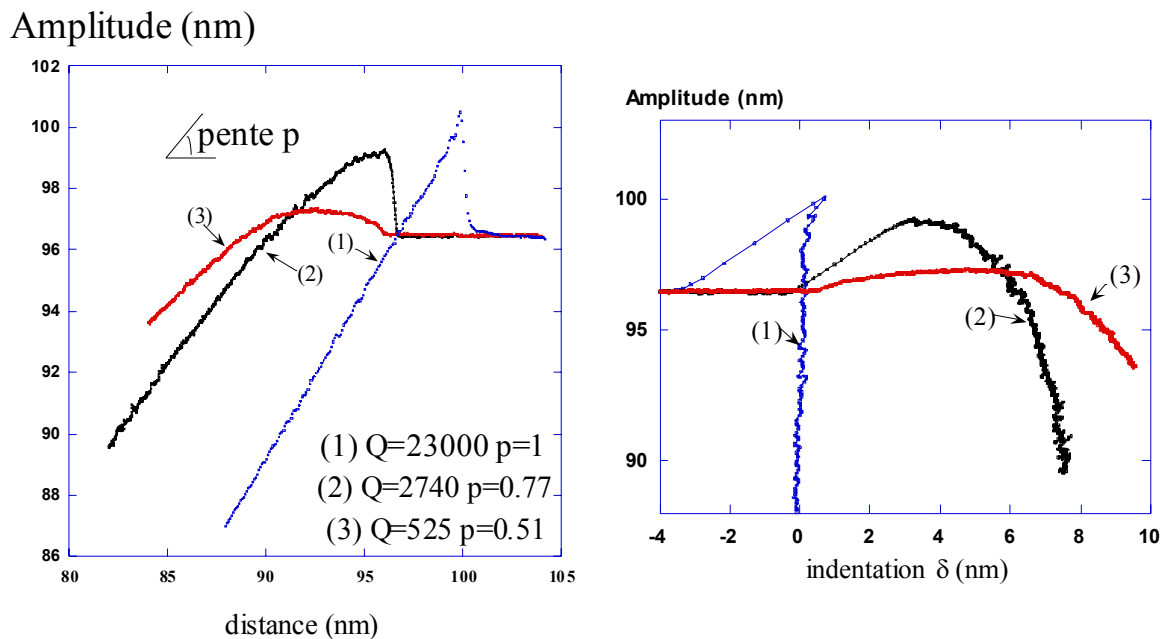


Figure 6.2: Illustration expérimentale de l'effet du facteur de qualité sur la pente de  $A(D)$ , amplitude en fonction de la distance. Courbes d'approche-retrait en amplitude obtenues avec une même pointe sur une surface de polyisoprène à 3 pressions soit 3 facteurs de qualité de l'oscillateur. Les pentes  $p$  sont mesurées sur les parties linéaires des courbes, en dessous des points indiqués par les flèches. Les mêmes courbes sont représentées à droite en fonction de l'indentation  $A - D$ .

Cela permet d'envisager d'accéder à la structure d'objets mous ou à la topographie de surfaces molles. En variant le facteur  $Q$  en mode Tapping on peut donc passer d'une analyse des propriétés mécaniques à la topographie d'un échantillon mou.

Le mode Tapping présente par conséquent l'incontestable avantage de permettre des mesures de relief pur y compris sur des matériaux de faibles modules élastiques. Par contre une étude par MFA de la dépendance d'échelle de la dynamique d'un polymère fondu, se heurtent, avec ce mode, à l'impossibilité d'obtenir à la fois une indentation de la pointe dans la surface et une sensibilité élevée (paragraphe 6.1). En mode **NCR**, pourvu que le contrôle automatique de gain maintienne l'amplitude d'oscillation constante, une diminution de distance pointe surface d' $1nm$  s'accompagne d'une augmentation d'indentation d' $1nm$ . La pente de variation de l'amplitude en fonction de la distance est nulle: Par conséquent quel que soit le facteur de qualité de l'oscillateur on peut mesurer ses paramètres en fonction

de l'indentation de la pointe et faire ainsi varier la taille de l'objet en interaction.

De plus le mode **NCR** permet de séparer les interactions conservatives et dissipatives et produit un signal proportionnel au coefficient d'amortissement  $\gamma_{int}$  de l'échantillon, le  $D_{amp}$ . On dispose donc avec le  $D_{amp}$  d'un signal plus directement lisible en termes d'énergie dissipée que les variations de phase et d'amplitude qui contiennent à la fois l'effet des interactions conservatives et dissipatives. C'est-ce que nous allons voir à présent.

## 6.2 Expérience en NCR

La machine utilisée pour ces expériences est décrite des pages 24 à 34.

Les courbes présentées dans cette section ont été obtenues en vide secondaire avec une pression de  $10^{-7}Torr$ , sur un échantillon de polyisoprène non-réticulé de masse moléculaire  $M_w = 205KDa$ . La nature liquide viscoélastique de ce polyisoprène oblige à utiliser un récipient (ici une capsule de calorimétrie différentielle faisant office de mini-bassine) pour éviter un écoulement à temps longs sur le microscope.

Les systèmes pointe-levier de type SUPERSHARP-NCL [12] (figure 6.3) présentent en courbe d'approche-retrait la signature de pointes de taille inférieure à la plupart des pointes de type POINTPROBE [12]. L'utilisation de pointes *supersharp* pour tester ces lois d'échelles permet de démarrer l'indentation avec un diamètre de contact inférieur à la distance entre enchevêtrements. Ces systèmes pointe-levier ont également des courbes de résonance plus souvent proches de l'oscillateur harmonique que les pointes *pointprobe*. Leurs facteurs de qualité obtenus à ces pressions sont compris entre 20000 et 23000, leurs fréquences de résonance entre 185 et 190kHz.

### 6.2.1 Protocole expérimental et traitement des données

Une courbe d'approche-retrait est enregistrée, pour une amplitude d'oscillation donnée en un point  $(X, Y)$  de la surface puis, sauf indication contraire, cette position est modifiée d'une centaine de nanomètres avant d'enregistrer une autre courbe. Les fréquences de balayage vertical varient de 0.1Hz à 1Hz, les amplitudes d'oscillation de 10 à 100nm. On obtient simultanément la courbe donnant le déplacement de la fréquence de résonance et l'accroissement du coefficient d'amortissement (figure 6.4). Nous considérerons uniquement les courbes donnant l'évolution du coefficient d'amortissement, les courbes de déplacement



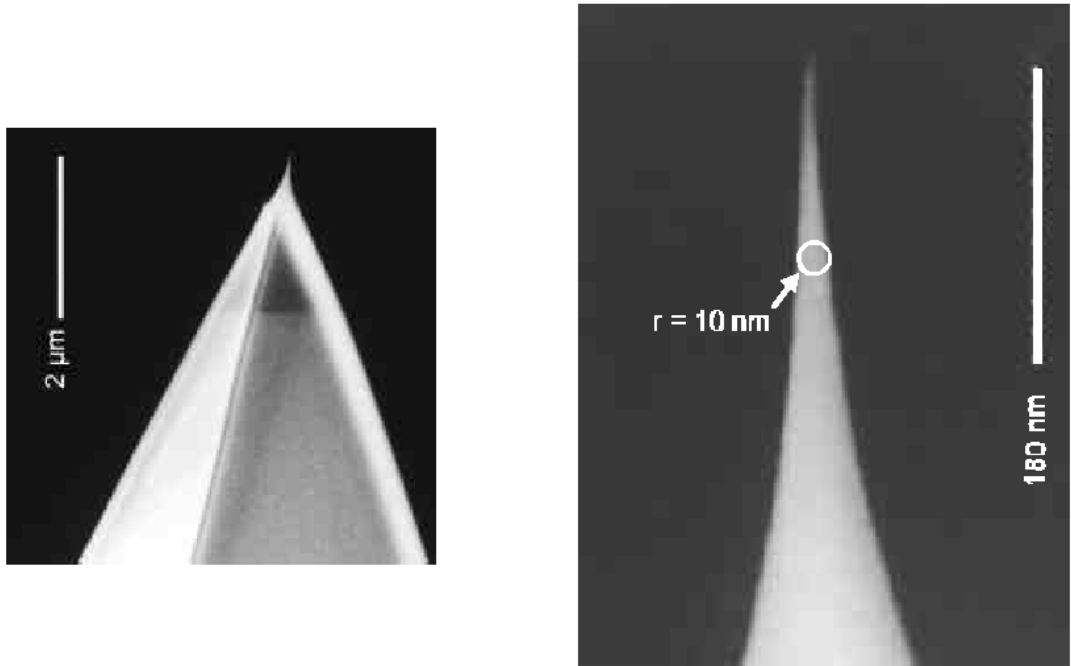


Figure 6.3: Images en microscopie électronique à transmission montrant le sommet d'une pointe supersharp-ncl jusqu'à quelques micromètres et quelques centaines de nanomètres de l'apex.

de la fréquence de résonance ne nous servant qu'à déterminer la position de la surface (voir figure 6.5).

La courbe donnant le signal  $D_{amp}$  en *Volts* en fonction du déplacement vertical du tube piézoélectrique est convertie en variations du coefficient d'amortissement réduit en fonction de l'indentation. Pour cela on utilise la relation  $D_{amp}(\delta) = D_{amp0}(1 + \frac{\gamma_{int}(\delta)}{\gamma_0})$  en volts, où  $D_{amp0}$  est le signal d'amortissement du système pointe-levier sans interaction pointe-surface, en appliquant l'opération  $\frac{D_{amp}(\delta)}{D_{amp0}} - 1$  aux courbes expérimentales. Rappelons qu'avec un facteur de qualité de 20000 et une amplitude d'oscillation de  $10nm$ , l'énergie dissipée par l'oscillateur par période (expression B.6) est de l'ordre de  $10^{-18}J$ .

Comme nous l'avons montré page 31 la valeur de  $D_{amp0} = \frac{\nu}{\nu_0} \frac{A}{QK}$  en volts est déterminée par le coefficient d'amortissement  $\gamma_0$  à travers  $Q$  et par les gains de la boucle d'auto-oscillation à travers  $K$ . Le domaine de variation autorisé du signal de  $D_{amp}$  étant compris entre 0 et  $11Volts$  la valeur de  $D_{amp0}$  doit être suffisamment faible pour que l'augmentation

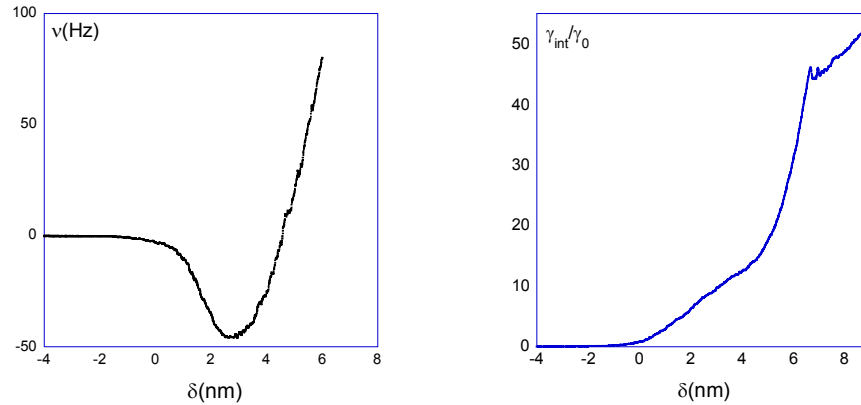


Figure 6.4: Courbes d'approche sur le PI 205KDa donnant en fonction de l'indentation les variations de la fréquence d'oscillation  $\nu$  en Hertz et le coefficient de frottement dû à l'interaction  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}$  en unités du coefficient de frottement sans interaction  $\gamma_0$ . L'amplitude d'oscillation est de 25nm.

d'amortissement ne sature pas le  $D_{amp}$ . Plus le facteur de qualité est élevé plus il nous sera aisé d'obtenir une valeur de  $D_{amp0}$  basse.

Pour obtenir l'abscisse des courbes précédentes nous avons eu à déterminer la position de la surface par rapport à l'oscillateur. Dans le cas du Tapping nous avons utilisé l'instabilité de l'amplitude d'oscillation à proximité de la surface, dans le cas présent nous utiliserons le déplacement de la fréquence de résonance. A partir de l'équation A.5 de l'annexe A et en imposant  $a = A/A_0 = 1$  correspondant à une valeur fixe de l'amplitude à la résonance, on démontre non seulement que la fréquence de résonance est très sensible à la distance pointe surface  $D$  mais également que pour des petites pointes, dans le cas d'une interaction de Van der Waals, une augmentation rapide du taux de variation de cette fréquence apparaît pour des distances situées entre 2 et 1nm suivant la valeur de l'amplitude d'oscillation. Ceci permet de localiser la surface comme le montre la figure 6.5.

Comme on peut le voir sur la courbe de dissipation de la figure 6.5 l'oscillateur perd également de l'énergie en non contact. Ceci amène à un décalage de 0 de la courbe de dissipation pour ne prendre en compte que la dissipation due à l'indentation. Le décalage dû à l'interaction en non contact est d'autant plus important que l'amplitude de l'oscillation

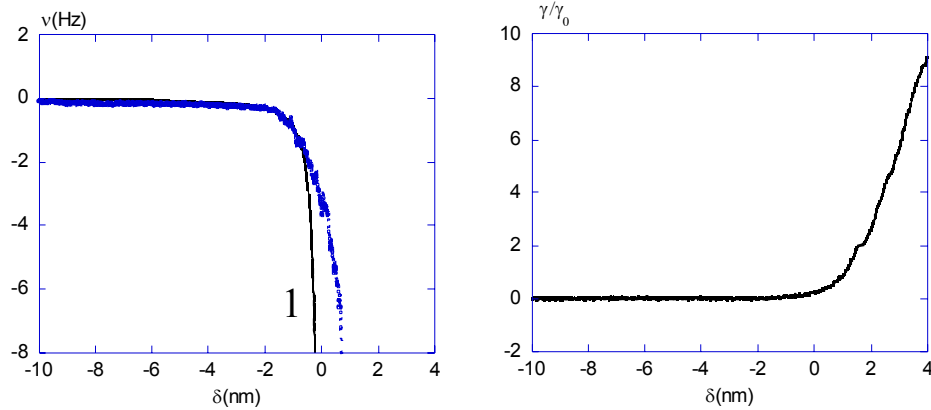


Figure 6.5: Agrandissement de la partie non-contact de la courbe précédente. (a) positionnement de la courbe sur l'axe des abscisses. La courbe 1 est une courbe théorique obtenue par l'expression 5 de l'annexe A prenant en compte une interaction de VdW sphère-plan avec  $Q = 20000$ ,  $\kappa_a = 10^{-6}$ , et  $a = 1$ . L'indentation  $\delta$  et la distance pointe surface  $D$  sont reliées par  $\delta = A - D$  avec  $A$  constante en mode NCR. (b) détermination de l'offset de  $\gamma_{int}$  dû à la dissipation en non-contact.

est petite. Dans la présentation de nos résultats, nous ne discuterons pas plus en avant ce qui concerne l'interaction en non contact pour nous concentrer sur le comportement des courbes lors de l'indentation.

## 6.2.2 Description des courbes

Sur la figure 6.6 est présentée une série de mesures à différentes amplitudes avec deux pointes. Toutes ces courbes montrent des structures similaires où on peut distinguer trois régimes:

- i) Dans la première partie de la courbe, on observe une croissance modérée de la dissipation.
- ii) Dans un domaine étroit d'indentation  $\simeq 1\text{nm}$  apparaît une transition avec un accroissement très notable du coefficient d'amortissement.
- iii) Enfin après cet accroissement avec une pente élevée suit un comportement avec une croissance plus faible en fonction de l'indentation.

Si ce comportement général de la courbe est toujours observé, l'évolution qu'elle montre en fonction de l'indentation peut dépendre de la fréquence de balayage en  $z$ . Sur la

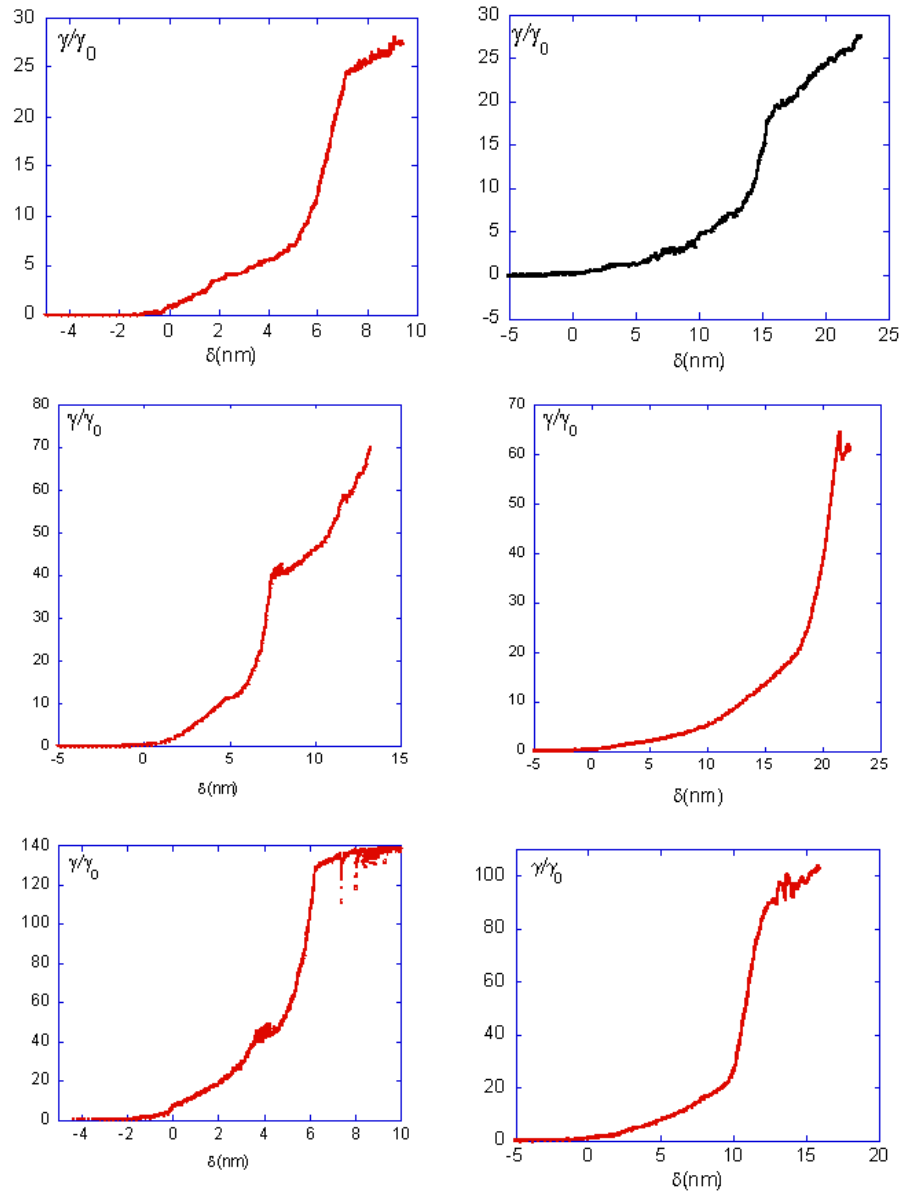
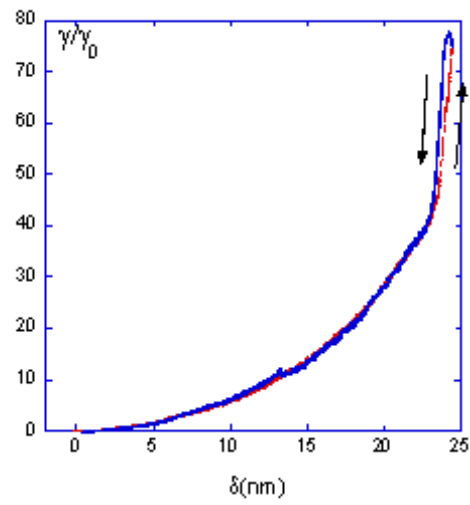


Figure 6.6: Courbes d'amortissement réalisées avec deux pointes différentes respectivement pour la colonne de gauche et la colonne de droite. Colonne de gauche de haut en bas:  $A = 40, 25, 10$  nm; colonne de droite de haut en bas:  $A = 75, 40, 20$  nm.

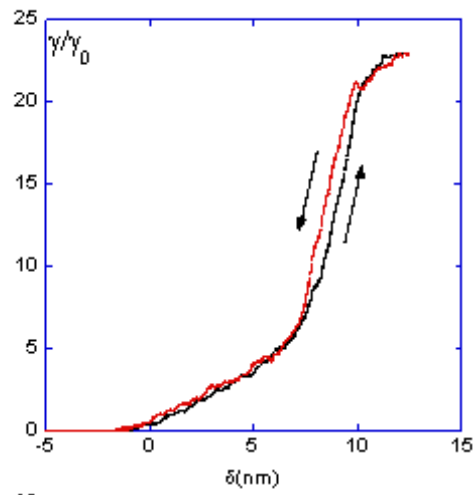
figure 6.7, sont reportées des mesures à différentes fréquences de balayage. A basse fréquence de balayage les courbes aller et retour sont peu différentes. A une fréquence plus élevée, la forme générale de la courbe demeure la même mais la pente de variation du coefficient d'amortissement diffère dans la zone de transition, de plus la courbe retour se distingue nettement de la courbe aller.

A la fréquence de balayage de  $0,5Hz$  et pour le domaine d'indentation analysé nous ne sommes plus dans des conditions de quasi-stationnarité de la mesure. Comme indiqué au chapitre I, paragraphe 1.3.2 le temps nécessaire pour atteindre l'état d'oscillation quasi-stationnaire est de l'ordre de la  $ms$ . Cette valeur donne le temps nécessaire à la boucle d'asservissement pour rétablir l'amplitude à sa valeur de consigne  $A_c$  après une variation d'amortissement. Lorsque la variation de la dissipation devient importante sur quelques pas de mesure, la boucle d'asservissement peut ne plus suivre et la mesure s'effectue avec une amplitude d'oscillation notablement différente de celle de la valeur de consigne. Le critère de stationnarité pertinent n'est pas l'intervalle de temps entre chaque point de mesure mais le pas d'indentation et la variation de dissipation correspondante. En effet si l'interaction est constante ou quasi-constante sur plusieurs pas de mesure il n'y aura pas de changement d'état de l'oscillateur. Par exemple dans le domaine d'accroissement faible de l'amortissement, pour  $0.5Hz$  l'intervalle de temps entre chaque mesure est de  $(2/4096)s = 0.5ms$ , mais chaque pas correspond à un déplacement de  $(5/4096)nm \simeq 1pm$  pour un balayage de  $5nm$ . Considérant que dans cette zone un déplacement de l'ordre de l'*Angström* conduit à une variation de la dissipation appréciable, cela conduit à un intervalle de temps entre deux mesures d'une variation de dissipation de  $50ms$ , ce qui est supérieur au temps nécessaire au C.A.G. pour rétablir  $A_c$ . Effectivement sur la figure 6.8, on voit que l'allure de la courbe à  $0.5Hz$  ne s'écarte de la courbe à  $0.1Hz$  que dans le domaine d'accroissement rapide.

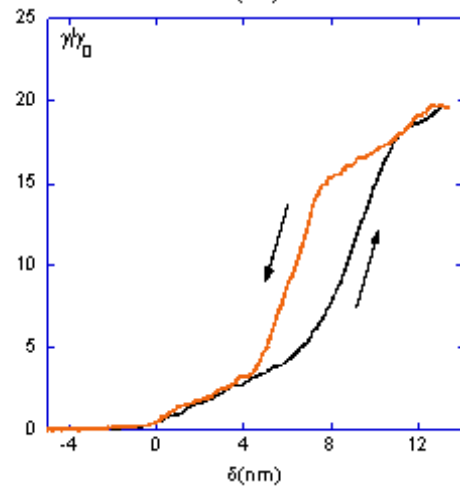
Le comportement de la boucle d'asservissement est non-linéaire et impossible à décrire de façon simple [41], seules des simulations par le NC-AFM virtuel construit par G.Couturier sont à même de pouvoir rendre compte du comportement de cette boucle quand celle-ci ne parvient plus à maintenir l'amplitude constante pour chaque pas de mesure. L'adaptation de cette machine virtuelle pour simuler des mesures similaires aux nôtres est en cours. Dans la suite de la présentation sauf indication contraire nous nous restreindrons à l'analyse des courbes réalisées à  $0.1Hz$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 6.7: Courbes d'amortissement réalisées à différentes fréquences de balayage (a) 0,1Hz et  $A = 40\text{nm}$  (b) 0,1Hz et  $A = 75\text{ nm}$  (c) 0,3Hz et  $A = 75\text{nm}$ . Les flèches indiquent le sens du balayage.

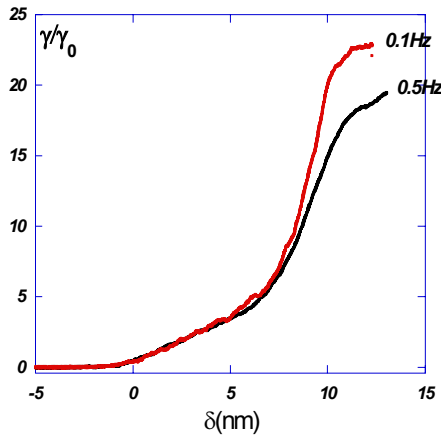


Figure 6.8: Comparaison des parties aller des courbes (b) et (c) de la figure précédente à 0,1Hz et 0,5Hz.

### 6.3 Analyse des courbes de dissipation: relation temps-échelle spatiale

Comme indiqué au chapitre II, le choix du polyisoprène et l'analyse de ces courbes sont basés sur l'idée qu'un polymère enchevêtré possède deux types de viscosité suivant l'échelle spatiale à laquelle il est étudié: Une viscosité microscopique pour des échelles spatiales inférieures à la distance  $\xi = d_t$  entre nœuds et une viscosité macroscopique pour les échelles spatiales supérieures à cette valeur. La figure 6.9 illustre l'analogie proposée entre nos résultats et la prédiction d'un saut d'une viscosité moléculaire à une viscosité macroscopique.

Bien que la mesure ne concerne pas la viscosité en fonction de la taille mais le coefficient d'amortissement de l'oscillateur en fonction de l'indentation, on peut soupçonner une correspondance entre le type de mouvements moléculaires suscités soit par la pointe en fonction de l'indentation soit par la particule en fonction de sa taille. Notre interprétation des courbes d'amortissement précédentes est donc celle d'une transition entre un régime sans désenchevêtrement à faible indentation et un régime de désenchevêtrement à partir d'une indentation critique.

Pour une indentation ou une dimension de la pointe inférieure à la maille du réseau de chaînes  $\xi$ , on s'attend à des temps de relaxation rapides. Une estimation du

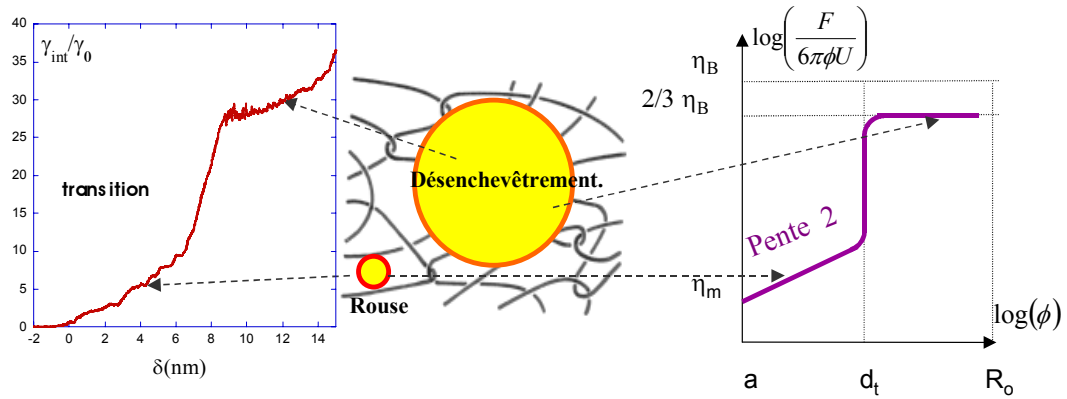


Figure 6.9: Courbe d'amortissement réduit  $\gamma_{int}/\gamma_0$  sur le polyisoprène et prédictions de  $F$ . Brochard-Wyart et P.G. de Gennes pour la viscosité aux échelles  $\phi$  inférieures à  $R_0$  [59].

temps de relaxation d'un segment de chaîne entre enchevêtrements pour un polyisoprène est  $\tau_e \simeq 10^{-8}s$  (paragraphe 2.1.1). Par contre dès qu'une modification du réseau de chaînes est nécessaire on doit considérer des temps de relaxation plus lents. Dans ce cas, l'échelle de temps la plus longue est donnée par le temps de reptation,  $\tau_{rep} \simeq 0.1s$  pour un polyisoprène de  $205KDa$  à (paragraphe 2.3). En conséquence les premières parties des courbes doivent correspondre à des processus de relaxation rapides et les autres domaines à des processus de relaxation plus lents.

Pour montrer qu'aux indentations faibles correspondent des mouvements moléculaires de temps de relaxation courts par rapport au temps d'interaction pointe-surface, et aux indentations plus importantes des temps de relaxation longs, nous allons utiliser les dépendances en amplitude des expressions du coefficient d'amortissement en contact-intermittent.

- Quand les temps de relaxation du polymère sont tels que  $\tau_s \ll \tau_{rés}$  les coefficients d'amortissement donnés par les lois de type Stokes (pages 82 à 3.5.2) ou le régime asymptotique  $\tau_s n_0 \omega \ll 1$  du modèle de Maxwell (page 92) conduisent aux lois de puissance:

$$\gamma_{int} \propto \eta \frac{\delta^\alpha}{A^{3/2}} \quad (6.1)$$



- Pour les temps de relaxation longs du polymère le régime asymptotique  $\tau_s \omega \gg 1$  du modèle de Maxwell (page 92) donne :

$$\gamma_{int} \propto \eta \frac{\delta^\beta}{A^{5/2}} \quad (6.2)$$

La dépendance en amplitude du coefficient d'amortissement,  $A^{-3/2}$  pour les temps courts, contre  $A^{-5/2}$  pour les temps longs permet d'accéder aux temps de relaxation du polymère. Afin de déterminer si les domaines identifiés correspondent à différents régimes de relaxation nous devons réaliser des mesures à différentes amplitudes. Une telle séquence de mesures est reportée sur la figure 6.10 en changeant entre chaque courbe d'approche-retrait la position latérale  $(X, Y)$  sur la surface. Ce déplacement latéral permet d'éviter les effets dus à une modification de l'échantillon par la pointe (voir paragraphe suivant). Si le matériau suit les comportements asymptotiques proposés ci-dessus, l'opération  $\gamma_{int} A^{3/2}$  (resp.  $\gamma_{int} A^{5/2}$ ) sur les courbes à différentes amplitudes doit conduire à une courbe unique si les temps de relaxation du polymère sont courts (resp. longs).

Les résultats des opérations  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} \times A^{3/2}$  et  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} \times A^{5/2}$  sur les courbes précédentes sont donnés figure 6.10.

Le résultat de l'opération  $\times A^{3/2}$  est donné en (a): les parties correspondant aux faibles indentations se fondent en une seule courbe. Le comportement du coefficient d'amortissement dans cette zone correspond donc à une réponse rapide du polymère.

En (b) est appliquée sur la même série de courbes l'opération  $\times A^{5/2}$ . On constate que les transitions des différentes courbes se raboutent les unes aux autres pour former une seule courbe.

Un tracé en log-log (figure 6.11) montre que dans cette zone les courbes s'alignent pour donner une pente de 3,8 indiquant une loi de puissance  $\gamma_{int} \propto \delta^{3.8}$ . Du fait des domaines d'indentation et de dissipation limités qu'autorisent nos mesures, cette loi de puissance n'est qu'indicative. Néanmoins elle est proche de la prédiction donnée par l'équation 3.73 page 92 pour une forme conique qui prédit une dépendance en indentation en  $\delta^{3.5}$ . La partie transitoire des courbes obéit aux prédictions sur les dépendances en amplitude (quelle que soit la forme de la pointe) et en indentation (pour une pointe conique) pour un coefficient d'amortissement dû à des temps de relaxation de l'échantillon longs au regard de la période d'oscillation.

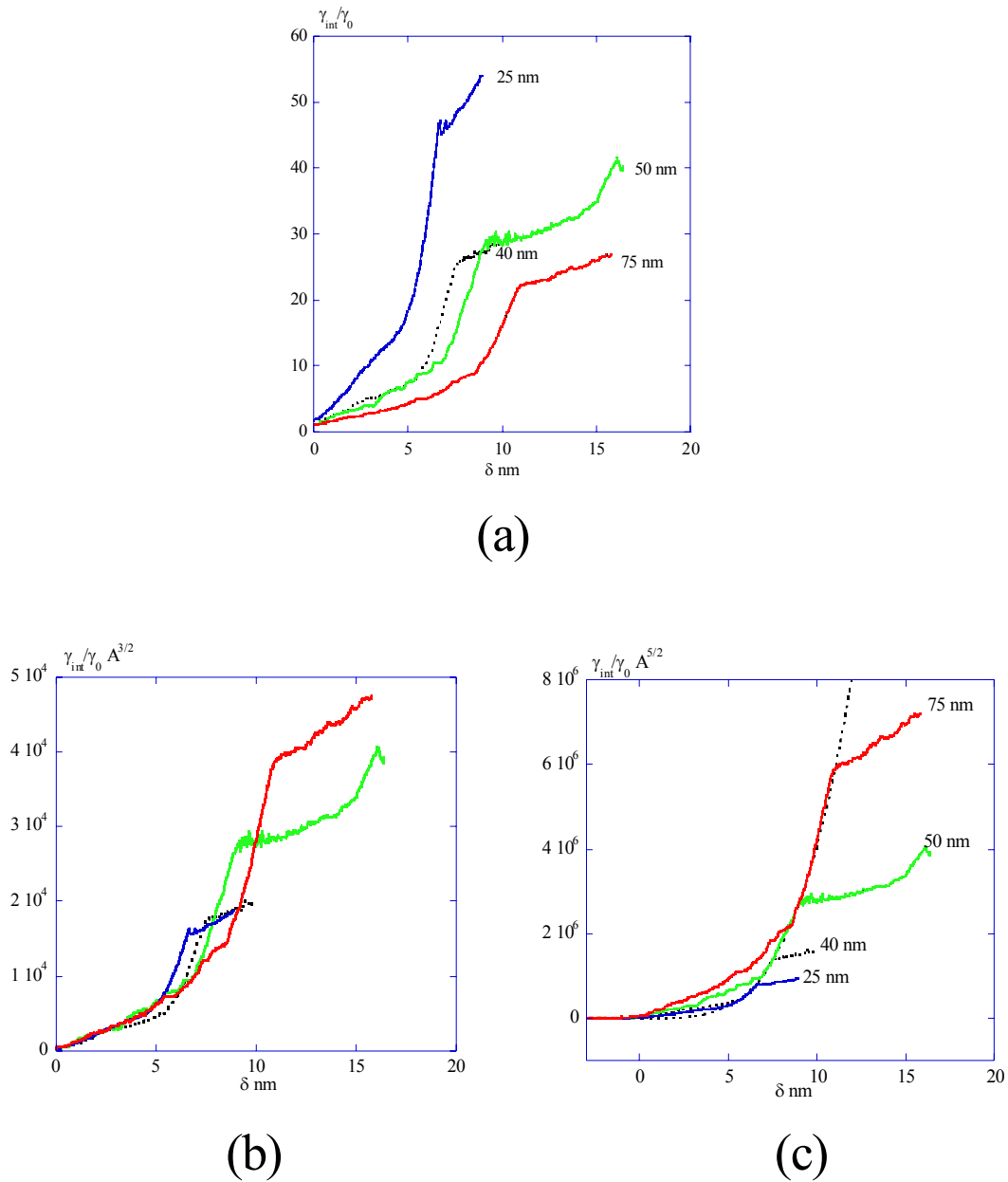


Figure 6.10: Courbes donnant le coefficient de frottement réduit de l'oscillateur  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0}$ , dû à l'interaction, en fonction de l'indentation  $\delta$  de la pointe dans la surface pour 4 amplitudes d'oscillation  $A = 25, 40, 50$  et  $75$  nm. L'amplitude d'oscillation  $A$ , en diminuant, augmente  $\gamma_{int}$  et diminue l'indentation à laquelle la transition apparaît: ces deux effets sont liés à l'augmentation du temps d'interaction  $\tau_{rés} \simeq \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$ . (a) Tracé de  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^{3/2}$  en fonction de l'indentation  $\delta$  pour les courbes à différentes amplitudes précédentes. (b) Tracé de  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^{5/2}$  en fonction de l'indentation  $\delta$  pour la même série de courbes. La courbe en pointillés correspond à une loi en  $\delta^{3.8}$ .

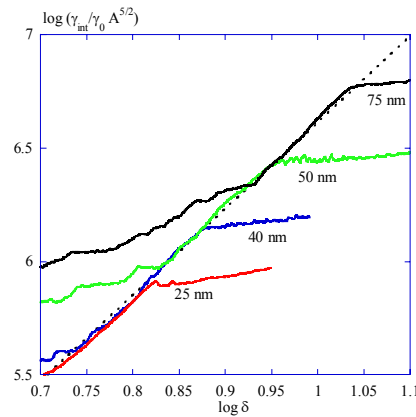


Figure 6.11: Courbes précédentes  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^{5/2}$  tracées en échelle Log-Log. La pente de la droite sur laquelle les différentes courbes s'alignent est de 3,8.

L'analyse précédente permet d'identifier de façon non ambiguë les contributions à la dissipation provenant des processus à relaxation rapide et celles provenant des processus à relaxation lente; rapide et lent s'entendant toujours par rapport au temps d'interaction entre la pointe et le milieu et la période de l'oscillateur pointe-levier respectivement. Nous en avons déduit que la partie à faible indentation des courbes correspond à des mouvements des chaînes sans désenchevêtrement alors que l'accroissement rapide de la dissipation est imputable au désenchevêtrement.

Une conséquence inévitable de la sollicitation de mouvements des chaînes de temps de relaxation longs est que la perturbation de l'arrangement moléculaire par la pointe, le rajeunissement, ne se résorbera pas "instantanément". Le retour à l'état initial avec un réenchevêtrement sous l'effet des fluctuations thermiques, le vieillissement, se fera sur une durée beaucoup plus longue que la période d'oscillation. Nous avons donc affaire à un réseau de plus en plus déformé s'écartant de sa configuration d'équilibre.

Dans le cas de mesures de viscosité à fréquence nulle et pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = V/R \ll \frac{1}{\tau_{rep}}$  (paragraphe 2.1.3), le polymère demeure à l'équilibre à toutes les échelles spatiales, ce que supposent les prédictions sur la dépendance d'échelle de la viscosité de F.Brochard-Wyart et P.G. de Gennes. Dans notre cas la situation est différente puisque  $\dot{\gamma} = \frac{1}{\tau_{rés}}$  avec pour valeur minimale  $1/T = \nu \simeq 2 \cdot 10^5 s^{-1} \gg \frac{1}{\tau_{rep}} \simeq 10 s^{-1}$  (page 2.3). De plus notre mesure se fait sur des temps courts ( $t < \tau_{rés}$ ): la viscosité est celle du démarrage de l'écoulement ( $t < 4\tau_R$  voir pages 2.1.3 à 2.1.3) et non pas celle de l'état stationnaire,

contrairement à ce que supposent les mêmes lois d'échelles.

L'une des preuves immédiates de l'écart aux prédictions sus-citées est la chute de la pente de  $\gamma_{int}(\delta)$  aux indentations les plus élevées. Elle apparaît dans un domaine d'indentation pour lequel les temps de relaxation longs prédominent ce qui devrait conduire à observer une loi de puissance en indentation  $\gamma_{int} \propto \delta^{7/2}$  (équation 3.73). En conséquence, une croissance plus faible du coefficient  $\gamma_{int}$  correspond à une chute de la viscosité. Une façon d'accéder à la viscosité  $\eta'$  est de multiplier les courbes expérimentales par  $\frac{A^{5/2}}{\delta^{7/2}}$  (figure 6.12), en supposant que les temps de relaxation restent longs aux indentations les plus élevées et en considérant une viscosité unique pour chaque indentation  $\delta$ . Dans le cas d'un seul mode viscoélastique, l'expression 3.73 montre que l'on obtient  $\frac{\eta_s}{(\omega\tau_s)^2}$  qui est la viscosité  $\eta'$  du modèle de Maxwell dans le cas  $\omega\tau_s \gg 1$ . Dans certains cas cette chute peut conduire à des valeurs  $\eta'$  très faibles, du même ordre que la viscosité déduite du début de la courbe par l'opération  $\times \frac{A^{3/2}}{\delta^{5/2}}$ , de quelques dizaines de Pa.s.

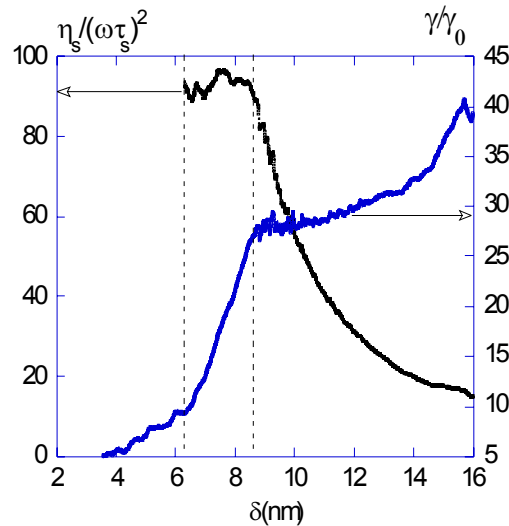


Figure 6.12: Viscosité  $\frac{\eta_s}{(\omega\tau_s)^2}$  calculée à partir du coefficient d'amortissement  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ .

Comme on peut le voir sur la figure 6.12 les valeurs du facteur  $\frac{\eta_s}{(\omega\tau_s)^2}$  sont de l'ordre de 100. Si on fixe  $\tau_s = \tau_{rep} = 0.1s$  cela conduit à des valeurs de viscosité  $\eta_s$  très supérieures à la viscosité à fréquence nulle  $\eta_0 = 5 \cdot 10^4 Pa.s$  (voir page 56), en fixant  $\eta_s = \eta_0$  cela conduit à  $\tau_s \ll \tau_{rep}$ . Nous y reviendrons dans la discussion des résultats.

On peut soupçonner une analogie entre la courbe précédente et la viscosité lors de démarrages d'écoulements plans montrés figure 2.5. On observe sur les deux types de données une chute de viscosité. Elle est située après l'"overshoot" sur les écoulements plans et après la transition du coefficient d'amortissement sur nos courbes. Une interprétation envisageable, reliant nos expériences aux mesures macroscopiques, est que l'overshoot et la transition du signal de Damping correspondent à une viscosité accrue associée au démarrage de l'écoulement <sup>2</sup>. Dans les expériences macroscopiques, l'overshoot à très haut gradient de vitesse se produit toujours pour des temps de l'ordre de grandeur de  $\tau_R$ , le temps de Rouse le plus long, après le démarrage de l'écoulement de Couette plan [69]. Dans nos expériences, la transition se produit pour des temps de résidence de l'ordre de  $1.5\mu s$ , une valeur également de l'ordre de grandeur de notre évaluation de  $\tau_R$  (voir page 173).

## 6.4 Transitoires du réseau et rajeunissement de l'échantillon

De cette analyse des courbes en termes de temps de relaxation et de viscosité on déduit que dès lors que la profondeur d'indentation est suffisamment grande pour solliciter les enchevêtrements, le réseau évolue et se désenchevêtre de façon durable. soit la viscosité déduite de la courbe à faible indentation est *surévaluée*.

Pour aborder cet aspect des résultats, nous avons réalisé deux séries de courbes à la même position  $X, Y$ . La première série à des indentations suffisamment faibles pour ne pas observer la transition du *Damping*, la seconde comportant une transition. Les courbes sont enregistrées avec une fréquence de balayage en  $z$  de  $0.5Hz$ . Rappelons également que nous n'observons pas de différence en fonction de la vitesse de balayage entre  $0.1$  et  $0.5Hz$  dans le premier domaine de dissipation.

Un groupe de 3 courbes correspondant au premier protocole est montré figure 6.13. Tant que l'on reste dans le domaine des faibles indentations, correspondant aux processus de relaxation rapides, on observe que les courbes sont reproductibles.

Une série de courbes à une profondeur d'indentation suffisante pour observer une transition et sans délai entre chaque courbe <sup>3</sup> est montrée figure 6.14.

---

<sup>2</sup>Cet écoulement étant créé par le déplacement du rhéomètre dans le cas des expériences macroscopiques ou par l'enfoncement de la pointe dans notre cas.

<sup>3</sup>Ici la nécessité d'observer une transition peut nécessiter d'augmenter la profondeur d'indentation, donc la hauteur du tube piézoélectrique entre deux courbes ce qui nécessite un délai supplémentaire de  $10s$  (durée d'enregistrement d'une courbe).

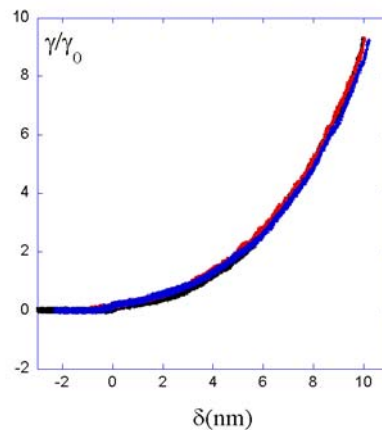


Figure 6.13: 3 courbes de *Damping* en fonction de l'indentation enregistrées à la même position  $(X, Y)$  sans délai entre chacune. Amplitude d'oscillation  $A = 40nm$ .

La première observation est que le domaine de croissance rapide se décale vers des valeurs d'indentation de plus en plus élevées. L'interprétation immédiate est que nous observons bien un désenchevêtrement (ou rajeunissement) graduel du réseau après chaque courbe réalisée à une indentation suffisante. Pour obtenir à nouveau une courbe proche des premières courbes de la série comportant une transition à des indentations faibles il est nécessaire d'attendre quelques minutes que le polymère vieillisse (se réenchevêtre) à nouveau.

La seconde observation est que pour une valeur d'indentation donnée, la dissipation est de plus en plus faible dans le domaine de relaxation rapide. Cette décroissance peut signifier que la dissipation à faible indentation dépend de l'état du réseau. Dans les deux cas, ces résultats nous amènent à ré-examiner le domaine que nous avons identifié comme le domaine de relaxation de Rouse en incluant l'influence de la structure du réseau y compris à faible indentation.

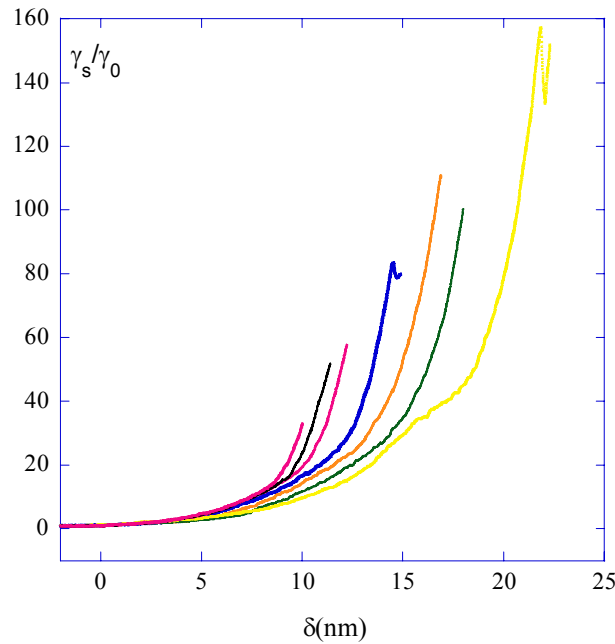


Figure 6.14: Courbes d'amortissement en fonction de l'indentation enregistrées successivement à la même position de l'échantillon. La fréquence de balayage est de  $0.5\text{Hz}$ , l'amplitude d'oscillation de  $20\text{nm}$ .

## 6.5 Sélection spatio-temporelle des modes de relaxation: tentative d'insertion d'une dépendance d'échelle de la réponse viscoélastique

Dans l'étude des propriétés des systèmes viscoélastiques, la fréquence de sollicitation est la variable privilégiée. Nous n'avons pas la possibilité d'effectuer les mesures sur plusieurs décades de fréquence généralement obtenues pour les polymères. En effet lors de la sollicitation de l'échantillon par l'oscillateur le domaine de fréquence est très restreint, puisque le temps d'interaction varie au maximum d'un ordre de grandeur. L'influence de ces variations du temps d'interaction est incluse dans les lois en  $\frac{\delta^\beta}{A^\alpha}$ .

Par l'équivalence temps température [62], nous pourrions élargir le domaine de fréquence en faisant varier la température de l'échantillon. Mais cela pose des problèmes pratiques tels que la mise à l'équilibre thermique de l'oscillateur AFM [118].

Afin de rendre compte du comportement viscoélastique non-linéaire de notre échan-

tillon, nous prendrons appui sur une modélisation du type de celle utilisée par Inoue et al. [69] pour décrire leurs mesures mécaniques d'une solution semi-diluée de polymère enchevêtré (voir page 43 à 45). Le module de relaxation est donné par une combinaison linéaire des réponses lentes du réseau et de celles dues aux changements de conformation rapides des chaînes

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^{N_R} \frac{i\omega\tau_p}{1 + i\tau_p\omega} + \sum_{q=1}^N \frac{g_q i\omega\tau_q}{1 + i\tau_q\omega} + i\omega\eta_\infty \quad (6.3)$$

La première somme correspond aux modes de relaxation d'une chaîne de Rouse, temps courts, et décrit la transition entre la zone vitreuse et le plateau caoutchoutique. La seconde somme décrit la réponse du réseau et correspond à la zone terminale (temps longs) du plateau caoutchoutique avant la transition liquide d'un polymère fondu. Le dernier terme correspond à la réponse vitreuse à temps très courts.

Pour décrire sur 10 décades  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ , Inoue et al. sont conduits à fixer  $N = 13$ ,  $N_R = 1000$ ,  $\eta_\infty = 0,75 Pa.s$ .

L'expression 6.3 peut être exprimée en termes de viscosité:

$$\eta'(\omega) + i\eta''(\omega) = \sum_{p=1}^{N_R} \frac{\eta_p}{1 + i\tau_p\omega} + \sum_{q=1}^N \frac{\eta_q}{1 + i\tau_q\omega} \quad (6.4)$$

Rappelons que la partie réelle de la viscosité permet d'obtenir le coefficient d'amortissement grâce à l'expression suivante (voir page 93), obtenue dans le cas d'une pointe de surface conique:

$$\gamma_{int}(\delta) = \frac{4}{\pi} \frac{\delta^4}{A^3} \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \eta'(n\omega) \quad (6.5)$$

Pour les temps longs Inoue et al. utilisent la relation de dispersion  $\tau_q = \tau_{rep}/1.5^{q-1}$ . Dans notre cas, il n'est pas nécessaire de considérer la contribution de tous les modes. Pour s'en convaincre il suffit d'examiner le comportement asymptotique aux temps longs. Avec  $\tau_{rep} = 0.1s$  et  $q = 13$ , le temps de relaxation le plus court serait de l'ordre de la *ms*, ce qui avec  $\eta'(\omega) \sim \eta/(\tau_{13}\omega)^2$ , nécessite  $\eta \sim 10^5 - 10^6 Pa.s$  pour être détectable dans la mesure de dissipation. Cette approximation conduit à considérer que seul le mode lié aux nœuds du réseau le plus rapide aura une contribution significative.



Pour la contribution des modes de Rouse, de façon similaire à ce qui fut fait à partir de l'équation de Stokes, nous considérons que seul le mode correspondant au diamètre de contact de la sphère est excité. L'ensemble de ces simplifications donne l'expression suivante pour  $\eta'$  :

$$\eta'(n\omega) = \frac{\eta_p}{1 + (\tau_p n\omega)^2} + \frac{\eta_M}{1 + (\tau_e n\omega)^2} \quad (6.6)$$

avec  $\eta_M$  une viscosité macroscopique et  $\tau_e$  le temps le plus rapide du réseau. Nous devons maintenant prendre en compte la sélection spatiale des modes de relaxation moléculaire, à la fois pour les mouvements locaux et ceux de reptation. La viscosité du mode de Rouse  $p$  est donnée par  $\eta_p \approx \eta_m (\phi_p/a)^2$  où  $\phi_p = a\sqrt{\frac{N}{p}}$  est le diamètre de l'aire de contact entre la sphère et le polymère à une indentation donnée,  $\eta_m$  la viscosité monomérique et  $a$  la taille d'un monomère et  $\tau_p = \tau_R/p^2 \approx \frac{\tau_R}{N^2} (\phi_p/a)^4$  où  $\tau_R$  est le temps de Rouse le plus long.

Lors de nos expériences, la contribution du désenchevêtrement à la dissipation est supposée dépendre du rapport du diamètre de contact  $\phi_p$  à la distance entre enchevêtrements  $\xi$ , ce qui conduit à pondérer cette contribution par une fonction  $f(\frac{\phi_p}{\xi})$ . Pour l'interprétation de mesures de sédimentation d'une particule de taille nanométrique dans un réseau de polymère semi-dilué dont ils font varier la concentration, *D. Langevin* et *F. Rondelez* [60] sont conduits à utiliser l'expression suivante:

$$f\left(\frac{\phi_p}{\xi}\right) = \frac{\eta_M}{1 + \frac{\eta_M}{\eta_0} \exp[-(\frac{\phi_p}{\xi})^\alpha]} \quad (6.7)$$

L'exposant  $\alpha$  est prédit être de 2.5 pour un réseau à nœuds fixes. Dans une configuration où les nœuds sont mobiles la barrière est réduite et une valeur inférieure est attendue. Les expériences de sédimentation amènent les auteurs à utiliser  $\alpha = 1$ . En insérant l'expression 6.6 avec la sélection spatiale sur le deuxième terme donnée par la fonction 6.7 dans l'équation 6.5 et en ne retenant que les comportements asymptotiques,  $\tau_p n_0 \omega \ll 1$  et  $\tau_e \omega \gg 1$  (voir page 91), nous obtenons:

$$\gamma_{int}(\delta) = \frac{4}{\pi} \frac{\delta^4}{A^3} \left[ \frac{\eta_m}{3} \left(\frac{\phi_p}{a}\right)^2 \frac{A^{3/2}}{\delta^{3/2}} + \frac{\eta_M}{1 + \frac{\eta_M}{\eta_m} \exp[-(\frac{\phi_p}{\xi})^\alpha]} \frac{1}{(\tau_e \omega)^2} \frac{A^{1/2}}{\delta^{1/2}} \right] \quad (6.8)$$

Pour une pointe " ultra fine " une forme conique est mieux adaptée, avec  $\phi_p = \delta \tan(\beta)$ , avec  $\beta$  l'angle au sommet du cône. Pour une pointe hémisphérique nous prendrons  $\phi_p = \sqrt{2R\delta}$  avec  $R = 30nm$ . Sur la figure 6.15 sont reportées les courbes calculées avec l'équation 6.8 pour différentes valeurs de la distance entre enchevêtrements  $\xi$ . La tendance générale de l'influence de la distance entre enchevêtrements apparaît sur ces courbes calculées.

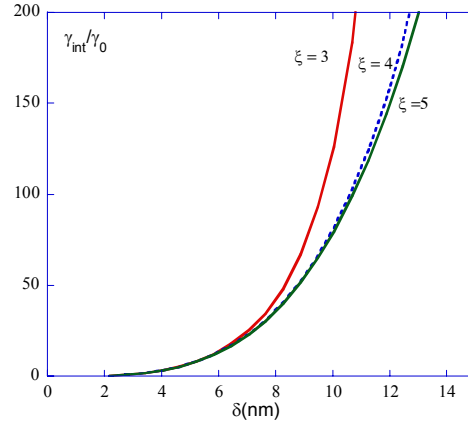


Figure 6.15: Coefficient d'amortissement réduit en fonction de l'indentation calculé par l'équation IV-15 pour différentes valeurs de la distance entre enchevêtrements  $\xi$ .

On peut facilement s'affranchir de la condition des temps courts  $\tau_p n_0 \omega \ll 1$  utilisée pour obtenir le premier terme de l'équation 6.8. En effectuant les substitutions  $\eta_p = \eta_m (\phi_p/a)^2$  et  $\tau_p = \frac{\tau_R}{N^2} (\phi_p/a)^4$  dans l'équation 6.6 on obtient:

$$\gamma_{int}(\delta) = \frac{4}{\pi} \frac{\delta^4}{A^3} \left[ \sum_{n=1}^{n_0} \eta_m \frac{n^2 \frac{N^4}{(\phi_p/a)^6}}{\frac{N^4}{(\phi_p/a)^8} + (\tau_R n \omega)^2} + \frac{\eta_M}{1 + \frac{\eta_M}{\eta_m} \exp[-(\frac{\phi_p}{\xi})^\alpha]} \frac{1}{(\tau_e \omega)^2} \frac{A^{1/2}}{\delta^{1/2}} \right] \quad (6.9)$$

Avec  $n_0 = T/\tau_{res} \approx \pi \sqrt{A/2\delta}$ . Sur la figure 6.16 sont représentées quelques courbes calculées avec la somme sur les harmoniques  $n\omega$  pour différentes valeurs de  $\tau_R$  (premier terme de l'expression 6.9) ainsi qu'une courbe correspondant à la condition des temps courts (premier terme de l'expression de 6.8). On peut remarquer qu'à faible indentation toutes les courbes se superposent: ceci signifie que, pour tous les  $\tau_R$  utilisés, le temps de relaxation  $\tau_p = \frac{\tau_R}{N^2} (\phi_p/a)^4$  satisfait à la condition des temps courts aux faibles

indentations.

Pour  $\tau_R = 0.1T$ , l'expression approchée rend bien compte du comportement général à toute indentation, la variation de  $n_0$  avec  $\delta$  est donc correctement décrite par le rapport  $(A/2\delta)^{3/2} \propto n_0^3$  (chapitre 3, équation 3.71).

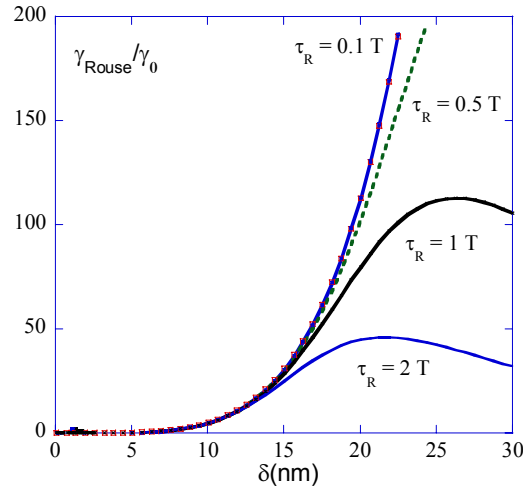
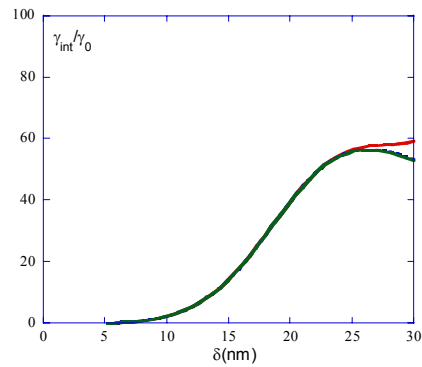


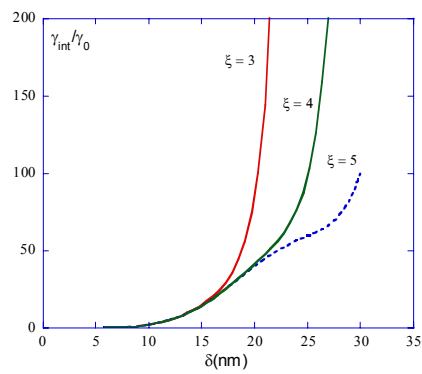
Figure 6.16: La courbe asymptotique calculée avec le premier terme de l'équation est confondue avec la courbe calculée sans approximation avec  $\tau_R = 0, 1T$ .

Lorsque nous combinons ces courbes avec la contribution du réseau, suivant la valeur de  $\tau_R$  un aplatissement apparaît sur la courbe de dissipation. Qualitativement, cet aplatissement rappelle celui observé sur les courbes de dissipation pour lesquelles la distance entre enchevêtrements est augmentée (figure 6.14). Cet aplatissement peut ainsi s'expliquer par un mode de relaxation de Rouse des portions de chaînes sollicitées par la pointe relativement long, de l'ordre de la période  $T$ . Il sera d'autant plus marqué que la forme de la pointe diminue la loi de puissance en indentation de l'amortissement. Par exemple dans le cas d'une réponse viscoélastique mettant en jeu les seuls modes de Rouse avec une sphère nous aurons une loi en  $5/2$  plutôt qu'une loi en  $7/2$  pour un cône.

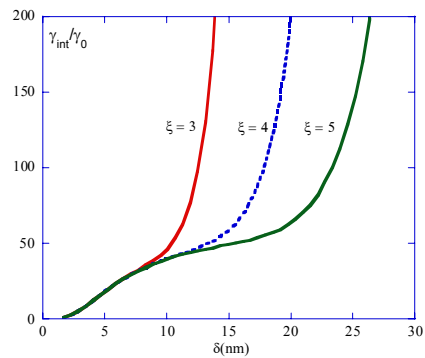
Lorsque l'on calcule le coefficient d'amortissement par l'équation 6.9 donnant la contribution pondérée du réseau, un résultat notable est qu'il nous est très difficile, voire impossible, d'obtenir des évolutions similaires à celles observées expérimentalement avec un exposant  $\alpha = 1$ . Il est nécessaire d'utiliser au moins l'exposant  $\alpha = 2$  comme le montre la comparaison entre les courbes des figures 6.17 a, b et c utilisant l'équation 6.9. Non



(a)



(b)



(c)

Figure 6.17: (a) cône  $\alpha = 1$ ,  $A=50$  nm,  $\tau_R = 1, \tau_e = 3$ . (b) cône  $\alpha = 2$ ,  $A=50$  nm,  $\tau_R = 1, \tau_e = 3$ . (c) sphère  $\alpha = 2$ ,  $A=50$  nm,  $\tau_R = .3, \tau_e = 3$ . Les viscosités utilisées sont  $\eta_m = 0.01$  Pas (viscosité monomérique) et  $\eta_M = 10^6$  Pas (viscosité macroscopique). La longueur monomérique est  $a = 0.4$  nm Les temps sont en unités de période  $T$ .

seulement dans les présentes simulations nous sommes amenés à utiliser une valeur faible de la viscosité monomérique,  $\eta_m = 0.01$  Pa s, par rapport aux valeurs rapportées dans la référence [62],  $\eta_m = 0.067$  à  $373K$ ,  $\eta_m = 1$  à  $298K$ , mais également une valeur forte de la viscosité macroscopique  $\eta_M = 10^6$  Pa s pour un temps long lié aux enchevêtrements  $\tau_e = 3T \sim 15\mu s$ . En utilisant l'exposant  $\alpha = 1$ , si nous voulons faire apparaître l'influence des nœuds du réseau cela conduit à utiliser soit un temps rapide pour la contributions des noeuds  $\tau_e = 0, 1T \sim 0, 5\mu s$ , soit à prendre une viscosité macroscopique 100 fois plus grande. Dans le premier cas cela n'est pas en accord avec nos observations expérimentales montrant un comportement en  $A^{5/2}$ , dans le second cas cela conduit à prendre une valeur de viscosité macroscopique très grande (nous reviendrons sur cet aspect lors de la discussion). Notons que  $\tau_e = 3T$  est à la limite des valeurs grandes par rapport à la période pour donner une loi en  $A^{5/2}$ . En tout état de cause avec l'exposant  $\alpha = 2$ , nous sommes à même de reproduire un certain nombre des courbes expérimentales observées à différents niveaux de la séquence de mesure. Par exemple sur la figure 6.17 pour la forme conique la courbe obtenue pour  $\xi = 4nm$ , reproduit bien l'allure de courbes intermédiaires montrées figure 6.14. De la même façon l'évolution de la courbe avec  $\xi = 5nm$  reproduit le comportement de la dernière courbe de la figure 6.14. L'évolution des courbes expérimentales en fonction du nombre de courbes d'approche-retrait effectuées, permet de s'attendre après une série d'expériences, à obtenir un réseau suffisamment relâché pour accéder à la relaxation de la chaîne dégagée de l'influence du réseau. Une telle courbe est présentée sur la figure 6.18.

Un comportement en loi de puissance est observé jusqu'à une valeur d'indentation de l'ordre de  $35nm$ , indiquant que jusqu'à cette profondeur d'indentation le milieu est pour l'essentiel libre de toute influence du réseau. Les courbes calculées dans la limite des temps rapides indiquent plutôt un comportement de type Rouse avec une loi  $\delta^{7/2}$ , la représentation en log-log de ces résultats expérimentaux montre un comportement intermédiaire avec une loi en  $\delta^3$ .

Notons la limite de notre analyse pour les indentations élevées. A partir de l'expression 2.5 on peut évaluer le temps de relaxation de l'ensemble de la chaîne libre de 205kDa:  $\tau_R = 10\mu s$  avec  $\eta_m = 0.01Pas = \frac{\zeta_0}{a}$ ,  $N = 3000$ ,  $a = 3 \cdot 10^{-10}m$ . Ce temps long fait qu'à partir d'une certaine indentation l'approximation de loi d'échelle  $\eta(\phi) = \eta_m \frac{\phi^2}{a^2}$  devient incorrecte. En d'autres termes si  $\tau_R$  est grand, à partir d'une certaine indentation le numérateur  $\eta_m(\phi_p/a)^2$  du premier terme de l'expression 6.9 n'est plus dominant. Cela conduit à une saturation de la dissipation susceptible d'expliquer une loi de puissance en

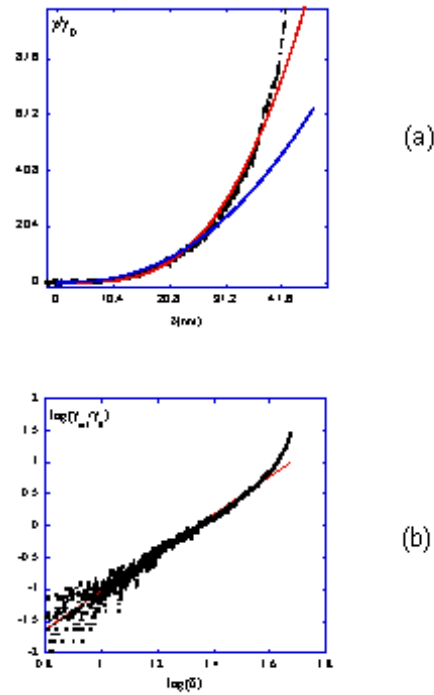


Figure 6.18: Evolution du coefficient d'amortissement après plusieurs séquences d'indentation. (a) Les deux courbes correspondent à des calculs dans l'approximation des temps rapides avec les lois de puissance  $\delta^{5/2}$  et  $\delta^{7/2}$ . (b) Représentation en log-log et ajustement par une fonction  $\delta^\alpha$ . La pente de la droite est  $\alpha = 3$ .

indentation  $\delta$  avec un exposant plus faible que celui prédit par le modèle de Rouse.

## 6.6 Discussion

Nous allons dans un premier temps discuter la fenêtre de temps qui correspond aux temps longs et aux temps rapides identifiés précédemment. Pour cela nous nous appuyons sur les coefficients d'amortissement calculés à partir de l'équation 6.9.

Nous avons vu que les calculs avec une pointe conique ne permettent de reproduire les courbes observées que pour des temps du réseau  $\tau_e \sim 3T$ , temps suffisamment longs pour obtenir une dépendance en amplitude proche de  $A^{5/2}$ . Pour les modes de Rouse les temps les plus longs sont ceux déterminés par l'indentation maximale  $\phi_p$ . En prenant le temps le plus long utilisé dans les calculs  $\tau_R = T = 5\mu s$ , cela nous donne par exemple pour un

diamètre de contact  $\phi_p = 5nm$  avec  $a = 0.4nm$  et  $N = 3000$ :

$$\tau_p = \left(\frac{\phi_p}{a}\right)^4 \frac{\tau_R}{N^2} = 1,3 \cdot 10^{-8}s$$

Comme pour les temps correspondant aux processus lents, cette valeur est à la limite des temps de relaxation rapides caractérisés par une dépendance en  $A^{3/2}$ .

Pour reproduire qualitativement la forme des courbes il nous est nécessaire d'affaiblir la contribution monomérique et de surévaluer la contribution du comportement du réseau tout en considérant des temps relativement rapides. Outre que l'oscillateur AFM à 200 kHz est sensible à une fenêtre étroite de temps de relaxation, on peut soupçonner deux raisons à ce que les calculs ne puissent pas être plus proches des observations expérimentales:

1) La première vient de la forme de la pointe et de la description du type de déformation engendré par son enfoncement. Si la façon simplifiée dont on décrit le type de déformation et les erreurs éventuelles que cela implique se répercutent de façon identique sur les modes rapides et longs, par contre la sélection spatiale des modes de Rouse amplifie l'influence de la forme de pointe choisie. Ainsi, on obtient des lois de puissance qui varient entre  $5/2$  et  $7/2$  pour la sphère et le cône respectivement. Nos calculs montrent que dans le cas de la sphère, la contribution des modes rapides devient moins importante, puisque l'on peut prendre des temps beaucoup plus courts pour le temps maximal de Rouse (voir figure 6.17, (b) et (c)). Outre le fait que nous ne sommes pas à même de décrire précisément les déformations imposées et par conséquent les contraintes résultant de ces déformations les pointes peuvent ne pas suivre une forme géométrique simple à toutes les échelles de notre indentation. Cette difficulté à obtenir une information précise sur la forme de la pointe est le problème récurrent de toutes les techniques de sondes locales, il fut discuté longuement dans le cas des expériences de STM. Les mesures d'AFM, logiquement à ces échelles, voire à des échelles similaires à la STM pour les expériences en UHV, retrouvent les mêmes difficultés. De ce point de vue, les divers modèles phénoménologiques que nous avons employés permettent d'indiquer où se situe l'importance des effets de forme et de taille de la pointe.

2) Les gradients de déformation que nous imposons sont élevés, de l'ordre de l'unité, et la fréquence d'excitation correspond à des temps de l'ordre de la microseconde. Cela conduit à des taux de cisaillement élevés, de l'ordre de  $10^6s^{-1}$ , très supérieurs aux valeurs maximales communément utilisées en rhéologie des polymères, typiquement de l'ordre de  $10^3s^{-1}$ .

Avec des fréquences d'excitation suffisamment plus élevées encore la réponse sera de type vitreux et ne mettra en évidence que l'organisation locale des monomères, dans ce cas l'éventuel ralentissement des processus de relaxation à l'échelle moléculaire est attribué à des effets de cage dus aux premiers voisins [119]. C'est à partir de cet argument que Stocker et al [110], expliquent que les images de surfaces de copolymères sont purement topographiques puisqu'à de telles fréquences on ne peut a priori escompter faire la différence entre les parties élastomère et vitreuse de leur copolymère: d'après ces auteurs l'indentation est nulle sur les deux composantes. Toutefois la fréquence de transition élastomère-vitreux, à température fixe, peut varier sur plusieurs décades. Elle est définie comme la fréquence à laquelle  $G'(\omega) = 10^7 Pa$ ,  $G'(\omega)$  étant le module de restitution. Pour le 1,2-Polybutadiène (présent dans le copolymère étudié par Stocker et al.) elle est de  $10^4 Hz$ , pour le polyisoprène elle est de  $10^7 Hz$  (valeurs à  $298^\circ C$ ) [62]. Ainsi sur certains polymères il est possible que les fréquences d'oscillation utilisées en AFM dynamique empêchent l'accès aux propriétés mécaniques.

Les mesures que nous avons réalisées sur les copolymères triséquencés [Chap. IV et V] ainsi que d'autres mesures effectuées sur des systèmes similaires [79, 78], montrent que les reliefs observés peuvent être purement mécaniques. Les mesures sur le polyisoprène vont strictement dans le même sens. Non seulement elles indiquent que l'on peut détecter une dépendance d'échelle des propriétés viscoélastiques du matériau, mais elles montrent également que les lois d'échelle appliquées à la viscosité peuvent être exploitées pour l'étude des propriétés viscoélastiques.

Cependant l'approche proposée qui décompose les contributions à la fonction de réponse viscoélastique en mode de Rouse de la chaîne et en un élément de Maxwell pondéré par une fonction d'échelle montre ses limites. Outre les limites intrinsèques liées à l'incertitude sur la forme de la pointe, l'exploitation de la loi d'échelle issue du modèle de Rouse ne tient pas compte des conditions aux limites imposées par le réseau. Comme le suggèrent les comportements multiples pour le domaine de relaxation rapide de la figure 6.14, l'influence du réseau donne lieu dans la plupart des cas à des croissances du coefficient d'amortissement qui diffèrent des lois de puissance prédites dans le cas d'un liquide de chaînes de Rouse de viscosité donnée par l'équation 2.12 page 42.

Pour terminer cette discussion, nous revenons sur les valeurs du préfacteur de viscosité  $\eta_M$  utilisés dans les calculs. Nous avons utilisé  $10^6 Pas$ , alors que la valeur de la viscosité à fréquence nulle est  $\eta_0 = 510^4 Pas$  (page 54).



Si, au lieu d'un seul élément de Maxwell, on en utilise plusieurs en série, on est conduit à  $\eta'(\omega) = \sum_{q=1}^N \frac{\eta_q}{1 + (\omega\tau_q)^2}$  avec  $\eta_q = \frac{\eta_1}{(1.5)^{q-1}}$  et  $\tau_q = \frac{\tau_{rep}}{(1.5)^{q-1}}$  [69]. Ils doivent vérifier  $\eta'(0) = \sum_{q=1}^N \eta_q = \eta_0$  et  $\eta'(\omega) = \sum_{q=1}^N \frac{\eta_q}{(\omega\tau_q)^2} = 50$ . La première équation est l'expression classique de la viscosité à fréquence nulle égale à celle à gradient de vitesse tendant vers 0. La seconde est obtenue à partir de la multiplication des courbes d'amortissement par  $\frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{A^{5/2}}{\delta^{7/2}}$  : on obtient des valeurs de l'ordre de 50 sur la partie transitoire (figure 6.12). Ceci est similaire au traitement du paragraphe, en considérant cette fois-ci une somme de modes lents au lieu d'un seul mode.

Comme  $\frac{\omega}{2\pi} = 180000$ ,  $\tau_{rep} = 0.1s$  et  $\eta_0 \simeq 50000Pas$  on peut satisfaire les équations  $\eta'(0) = \eta_0$  (mesures macroscopiques) et  $\eta'(\omega) = 50$  (nos mesures) en utilisant  $N \simeq 10$  et  $\eta_1 = 17000Pas$ . Ceci équivaut à utiliser un seul mode avec  $\eta_s = 310^6$  et  $\tau_s = \tau_{rep}$  puisque  $\sum_{q=1}^{10} \frac{\eta_q}{\omega^2\tau_q^2} = \frac{\eta_1}{\omega^2\tau_{rep}^2} \sum_{q=1}^{10} 1.5^p \simeq \frac{310^6}{\omega^2\tau_{rep}^2}$ . On retrouve une valeur de viscosité de l'ordre de  $10^6Pas$  pour un seul mode lent.

## 6.7 Conclusion

La transition entre une relaxation moléculaire de type Rouse et un mouvement de reptation a pu être mise en évidence par l'analyse du signal de *Damping* du mode **NCR** en variant l'indentation et le temps d'interaction avec un échantillon de polyisoprène.

Les dépendances en amplitude du coefficient d'amortissement  $\gamma_{int}$  sont différentes selon le temps de relaxation et permettent d'obtenir une information sur le type de mouvements moléculaires suscités. Cette interprétation de la transition observée sur les signaux d'amortissement en termes d'un changement de mouvements moléculaires suscités par la pointe est corroborée par un rajeunissement de l'échantillon ayant lieu uniquement lorsque la transition du signal de *Damping* est observée. Ceci indique que la transition met en jeu des déformations dont le temps de relaxation est plus long que la durée d'une courbe d'approche-retrait. Ces résultats permettent d'envisager d'exploiter la MFA dynamique pour l'étude des différents modes de relaxation d'autres systèmes complexes, par exemple les modes de repliement des protéines.

## Conclusion.

Ce mémoire a présenté une étude d'échantillons de copolymères et polyisoprène par les modes de MFA dynamique Tapping et Non-Contact Résonant. Cette étude nous a parfois conduits à utiliser les modes dynamiques de manière non-conventionnelle pour accéder à l'information souhaitée.

Comme première étape, la reconstruction par les courbes d'approche-retrait d'images d'échantillons de copolymères triséquencé en mode Tapping a montré la capacité de ce mode à réaliser une cartographie des propriétés mécaniques. Cette méthode de reconstruction permet de quantifier la part des propriétés mécaniques et de la topographie dans le contraste observé. Dans le cas d'un échantillon de copolymère triséquencé MAM le contraste s'est avéré contenir uniquement les variations de propriétés mécaniques entre les deux composantes, et par là même la planéité de la surface. L'étude du même copolymère en mode NCR a permis de confirmer ces résultats. On a pu détecter une différence d'énergie dissipée par l'oscillateur entre les deux phases du copolymère sans que la pointe touche la surface, ou en tout cas sans indentation, la possibilité de sauts de polymère sur la pointe n'étant pas exclue. Pour l'étude des propriétés mécaniques avec une perturbation minimale de l'échantillon, ce mode est donc adapté. Néanmoins l'exploitation des courbes d'approche-retrait du signal de Damping nécessaire à une étude similaire à celle menée en Tapping n'a pu être menée en raison d'un rapport signal sur bruit trop élevé du signal de *Damping*.

Après avoir démontré la sensibilité latérale des modes dynamiques aux variations de propriétés mécaniques, l'étape suivante fut une tentative d'accéder de manière quantitative aux propriétés des deux phases du même copolymère triséquencé. Ceci fut réalisé en exploitant les courbes d'approche-retrait en mode Tapping. Une modélisation adaptée à l'interaction avec un matériau mou viscoélastique a été nécessaire pour cela.

En premier lieu la forme caractéristique que montrent les variations de l'amplitude d'oscillation lors du début de l'indentation sur les matériaux mous nous ont conduits à prendre en compte une géométrie sphère-calotte pour l'interaction attractive entre la pointe et la surface. Le résultat du calcul donne un bon accord avec la mesure de ces variations. Nous montrons également qu'avec un diamètre d'aire de contact de l'ordre de 20nm, nous sommes à même de décrire l'ensemble de la réduction d'amplitude jusqu'à une indentation de 10nm sans qu'il soit nécessaire d'introduire une raideur locale dépendant explicitement du rayon de contact pour un module élastique de  $310^7 Pa$ . Par contre cela devient nécessaire

quand le module élastique est de l'ordre du double de cette valeur.

En second lieu pour décrire la dissipation de l'énergie de l'oscillateur par ces matériaux nous avons été amenés à développer différents modèles. Nous avons exploité la loi de Stokes afin de tenter de différencier les effets de formes de pointes de ceux dus aux propriétés intrinsèques des matériaux. Ces modèles conduisent à des coefficients d'amortissements qui obéissent à des lois de puissance en indentation différentes suivant la viscosité et la forme de la pointe. La comparaison entre les courbes calculées et les variations de phase de l'oscillateur en fonction de l'indentation nous permettent de déterminer la loi de puissance la plus appropriée.

Les viscosités obtenues sont très faibles par rapport à toutes celles mesurées macroscopiquement. Notre interprétation est que les faibles indentations de la pointe lors de cette expérience ne suscitent pas de déplacement du centre de gravité des chaînes, ni par conséquent de destruction des nœuds vitreux. Les viscosités très élevées associées aux nœuds vitreux n'ont pas permis de détecter une transition entre viscosités nanoscopique et macroscopique sur cet échantillon. Pour mettre en évidence une telle transition nous avons utilisé un polyisoprène non-réticulé enchevêtré dont les déplacements du centre de gravité des chaînes ont des temps caractéristiques beaucoup plus courts.

Le mode utilisé pour cette dernière expérience, le mode à amplitude constante, a été choisi pour deux raisons:

1) Le NCR génère le signal de *Damping*, qui contient uniquement l'effet des interactions non-conservatives.

2) En mode Tapping l'augmentation du facteur de qualité peut entraîner un gain de sensibilité de l'oscillateur tel que les forces nécessaires pour modifier l'amplitude d'oscillation deviennent très faibles, ceci a pour conséquence l'impossibilité d'obtenir une indentation de la pointe dans la surface. Or par définition pour détecter une dépendance d'échelle une variation de taille est requise.

Ce durcissement apparent d'une surface molle du point de vue de l'oscillateur en Tapping a pu être vérifié sur une surface de polyisoprène de module d'Young  $2MPa$ . Ce résultat montre que l'on peut accéder à la structure d'échantillons très mous, objets biologiques comme les cellules ou au relief de surfaces molles, sans les déformer. De plus avec une indentation quasi-nulle l'aire de contact l'est également ce qui implique que les propriétés de l'échantillon peuvent être analysées à plus petite échelle avec un facteur de qualité élevé.

Grâce au mode NCR une transition entre mouvements moléculaires rapides ( $< 10^{-8}s$ ) et mouvements moléculaires lents ( $> 10^{-5}s$ ) par rapport à la période d'oscillation a pu être détectée sur un polyisoprène de masse moléculaire  $205KDa$ . Une augmentation importante du coefficient de *Damping* se produisant sur moins d' $1nm$  de variation d'indentation en est la signature.

Les dépendances en amplitude du coefficient d'amortissement, différentes suivant le temps de relaxation, nous ont permis de séparer les parties de courbes correspondant aux temps courts et lents. Les mouvements lents des chaînes modifient la structure du réseau en le rendant plus lâche. Expérimentalement cette destruction partielle du réseau correspond à un déplacement de la transition vers des indentations plus grandes.

Pour modéliser ces effets de dépendance d'échelle, nous avons utilisé une combinaison linéaire des modes viscoélastiques de Rouse, sélectionnés spatialement, et des modes de reptation, pondérés par une fonction  $f(\frac{\phi}{\xi})$ ,  $\xi$  étant la distance entre enchevêtrements et  $\phi$  le diamètre de contact entre la pointe et le polymère. Un accord qualitatif a été obtenu avec les courbes expérimentales réalisées à différents états de déformation de l'échantillon. Les viscosités de l'échantillon déduites sont compatibles avec celles mesurées par d'autres techniques.

Pour corroborer ces résultats, on pourrait réaliser le même type d'expérience sur un polyisoprène réticulé: aucune transition du coefficient d'amortissement ne devrait alors être détectée, les mouvements de reptation des chaînes étant inhibés par les liaisons chimiques entre chaînes.

Le développement, ces dernières années, de techniques comme la MFA permet de mesurer les propriétés viscoélastiques de matériaux mous à des échelles inférieures au micromètre.

Par rapport aux expériences de rhéologie macroscopique la fenêtre de fréquences d'excitation et de taux de cisaillement que permet la MFA dynamique est étroite, une manière de l'élargir pourrait être une variation contrôlée de température de l'échantillon. D'un autre côté les fréquences élevées utilisées sont inaccessibles à d'autres techniques et permettent d'empêcher la formation d'un col entre la pointe et l'échantillon.

La mesure d'hétérogénéités viscoélastiques locales ou de propriétés mécaniques de petits objets, ne font déjà plus partie des perspectives. Par contre les liens entre macro- et micro ou nanorhéologie dans notre cas sont encore ténus. Si une comparaison des valeurs nano et macroscopiques de paramètres physiques suppose de connaître précisément la taille

et la forme de la sonde nanoscopique, ce qui est souvent une gageure pour la MFA, le fait de disposer d'une sonde du même ordre de grandeur que les longueurs microscopiques caractéristiques des polymères, comme la distance entre enchevêtrements, peut conduire à des idées nouvelles sur les origines moléculaires du comportement viscoélastique des polymères.

# Bibliographie

- [1] D.W. Pohl, W.Denk, M. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651–653 (1984).
- [2] D. Courjon, K. Sarayeddine, M. Spajer. *Optics communication* **71**(1-2), 23–28 (1989).
- [3] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
- [4] Albrecht, T.R., Grütter, P., Horne, D., Rugar, D. *J. Appl. Phys.* **69**(2), 668–673 (1991).
- [5] Gleyzes, P., Kuo, P.K., Boccara, A.C. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 25 (1991).
- [6] Q. Zhong, D. Innis, K. K. V. E. *Surface Science Letters* **290**, L888-L692. (1993).
- [7] R. Garcia, R. Pérez. *Surface Science Reports* **2002**, 197–301 (2002).
- [8] Keller, D.J., Francke, F.S. *Surf. Sci.* **294**, 409 (1993).
- [9] Villarubia, J.S. *Surf. Sci.* **321**, 287 (1994).
- [10] Atamny, F., Baiker, A. *Surf. Sci.* **323**, L314 (1995).
- [11] Jaraus, K.F., Stark, T.J., Russell, P.E. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3425 (1996).
- [12] [Http://Www.Nanosensors.Com](http://Www.Nanosensors.Com), U.
- [13] Silicon-MDT Ltd.
- [14] Landau, L.D., Lifchitz, E.M. *Théorie de L'élasticité*. Physique théorique, Tome 7. Editions MIR, Moscou, 2ème édition, (1990).
- [15] Landau, L.D., Lifchitz, E.M. *Mécanique*. Physique Théorique, Tome 1. Editions MIR, Moscou, 4ème édition, (1988).

- [16] C. Bustamante, D. K. *Phys. Today* **48**(33) (1995).
- [17] L.Nony. *Analyse de la Microscopie de Force Dynamique: Application À L'étude de l'ADN*. PhD thesis, Université Bx I, (2000).
- [18] G. Reiter, G. Castelein, J.-U. S. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5918 (2001).
- [19] F.S.-S. Chien, Y.C. Chou, T.T. Chen, W.-F. Hsieh, T.-S. Chao, S. Gwo. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 2465 (2001).
- [20] Mazeran, Pierre-Emmanuel . *Microscopie À Force Atomique et Imagerie Mécanique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, (20 Février 1998).
- [21] Elkaakour, Ziad. *La Microscopie À Force Atomique Comme Moyen D'étude Des Films de Polymères: Evaluation et Proposition D'une Approche Pour la Modification de Structures À L'échelle Submicrométrique*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 24 Janvier (1996).
- [22] Basire, C., Fretigny, C. *Experimental Study of the Friction Regimes on Viscoelastic Materials*. ACS Symposium Series, (2000).
- [23] B. Anczykowski, J.P. Cleveland, D. Krüger, V. Elings, H. Fuchs. *Appl. Phys. A* **66** (1998).
- [24] A.D.L. Humphris, A.N. Round, M. M. *Surface science* **491**, 468–472 (2001).
- [25] Hölscher, H. *Surface Science* **515**, 517–522 (2002).
- [26] NanoAnalytics GmbH (Www.Nanoanalytics.Com), Münster, G.
- [27] Nony, L., Boisgard, R., Aimé, J.-P. *J. Chem. Phys.* **111**(4), 1615–1627 (1999).
- [28] Kitamura, S., Iwatsuki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(L145-L148) (1995).
- [29] Kitamura, S., Iwatsuki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(L668-L671) (1996).
- [30] Aimé, J.-P., Boisgard, R., Nony, L., Couturier, G. *Phys. Rev. Lett.* **82**(17), 3388–3391 (1999).
- [31] Aimé, J.-P., Couturier, G., Boisgard, R., Nony, L. *Appl. Surf. Sci.* **140**, 333–338 (1999).

- [32] Geissibl, F.J. *Science* **267**, 68–71 (1995).
- [33] Sugarawa, Y., Otha, M., Ueyama, H., Morita, S. *Science* **270**, 1646 (1995).
- [34] Lüthi, R., Meyer, E., Howald, L., Haefke, H., Anselmetti, D., Dreier, M., Rüetschi, M., Bonner, T., Overney, R.M., Frommer, J., Güntherodt, H.J. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1673 (1994).
- [35] Bammerlin, M., Lüthi, R., Meyer, E., Baratoff, A., Lü, J., Guggisberg, M., Gerber, C., Howald, L., Güntherodt, H.J. *Probe Microscopy* **1**, 3–9 (1996).
- [36] Schwarz, A., Allers, W., Schwarz, U.D., Wiesendanger, R. *App. Surf. Sci.* **140**, 293–297 (1999).
- [37] *Proceedings of the First International Workshop on Noncontact Atomic Force Microscopy*. Appl. Surf. Sci., (Osaka (Japon) 21-23 Juillet 1998).
- [38] *Proceedings of the Second International Workshop on Noncontact Atomic Force Microscopy*. Appl. Surf. Sci., (Pontresina (Suisse), 1-4 Septembre 1999).
- [39] *Proceedings of the Third International Workshop on Noncontact Atomic Force Microscopy*. Appl. Surf. Sci., (Hamburg (Allemagne), Juillet 2000).
- [40] G. Couturier, J.-P. Aimé, J. S. R. B. . *European Journal of Physics : Applied Physics*. **15**, 141–147. (2001).
- [41] G.Couturier, R.Boisgard, L. N. e. J. A. (2002).
- [42] G. Couturier, J. P. Aimé, J. Salardenne and R. Boisgard. *J. Phys.D: Appl. Phys.* **34**, 1–5 (2001).
- [43] G. Couturier, R. Boisgard, L. N. and Aimé, J. P. (2002).
- [44] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2613 (1998).
- [45] F. Dubourg, J. P. Aimé, S. Kopp-Marsaudon, R. Boisgard, Ph. Leclère, R. Lazzaroni. *Eur. Phys. J. E.* **6**, 49–55 (2001).
- [46] Matthew S. Marcus, Robert W. Carpick, Darryl Y. Sasaki, M. A. Eriksson. *Physical review letters* **88**(22) Juin (2002).



- [47] Rouse, P. *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- [48] P.G. de Gennes. *Introduction to Polymer Dynamics*. Cambridge University Press, (1990).
- [49] H.Watanabe. *Prog. Polym. Science* **24**, 1253–1403 (1999).
- [50] Tadashi Inoue, K. O. *Macromolecules* **29**, 1595–1599 (1996).
- [51] Strobl G. *The Physics of Polymers*.
- [52] de Gennes P.G. *J. Chem. Phys.* **55**, 572–579 (1971).
- [53] M. Doi, S.F. Edwards. *J Chem Soc Faraday Trans* **74**, 1789–1801 (1978).
- [54] M. Doi, S.F. Edwards. *J Chem Soc Faraday Trans* **74**, 1802–1817 (1978).
- [55] M. Doi, S.F. Edwards. *J Chem Soc Faraday Trans* **78**, 1818–32 (1978).
- [56] M.Doï, S.F. Edwards. *J Chem Soc Faraday Trans* **75**, 38–54 (1978).
- [57] M. Doi, S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon, (1986).
- [58] Landau, L. and Lifchitz, E. *Mécanique Des Fluides*. Mir Edition, (1971).
- [59] F. Brochard Wyart, P. G. de Gennes. *Eur. Phys. J.* **E 1**, 93–97 (2000).
- [60] D.Langevin et F.Rondelez. *Polymer* **19**, 875–882 (1978).
- [61] J.D. Tong, R. Jérôme. *Polymer* **41**, 2499–2510 (2000).
- [62] Ferry, J. *Viscoelastic Properties of Polymers*, volume 3. New York: Wiley, (1980).
- [63] Graessley WW. *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1–179. (1974).
- [64] G. Luengo, J. Israelachvili, S. Granick. *Wear* **200**, 328–335 (1996).
- [65] G. Ianniruberto, G. Marrucci. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **95**, 363–374 (2000).
- [66] G. Ianniruberto, G. Marrucci. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **95**, 363–374 (2000).
- [67] Giovanni Ianniruberto, Giuseppe Marrucci. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **102**, 383–395 (2002).

- [68] G. Ianniruberto, G. Marrucci. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics* **65**, 241–246 (1996).
- [69] Tadashi Inoue, Yasuhiro Yamashita, Kunihiro Osaki. *Macromolecules* **35**, 1770–1775 (2002).
- [70] Menezes, E. V. Graessley, W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 1817 (1982).
- [71] Peter Sollich, François Lequeux, Pascal Hébraud, Michael E. Cates. *Physical review letters* **78**(10) (1997).
- [72] Daniel Bonn, Sorin Tanase, Bérengère Abou, Hajime Tanaka, Jacques Meunier. *Physical review letters* **89**(015701) (2002).
- [73] J. Van Alsten, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2570 (1988).
- [74] Granick, S. *Science* **253**, 1374 (1991).
- [75] G. Carson, H.W. Hu, S. G. *Tribology transactions* **35**, 405 (1992).
- [76] A.K. Khandpur et Al. *Macromolecules* **28**, 8796 (1995).
- [77] A. Rasmont, Ph. Leclère, C. Doneux, G. Lambin, J.D. Tong, R. Jérôme, J.L. Brédas, R. Lazzaroni. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **19**, 381–395 (2000).
- [78] Rasmont, A. *Etude Par Microscopie À Force Atomique de L'organisation Supramoléculaire Dans Les Films Minces D'élastomères Thermoplastiques Acryliques*. PhD thesis, Université de Mons-Hainaut. Service de chimie des matériaux nouveaux., (2002).
- [79] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch. *Macromolecules* **34**, 4159 (2001).
- [80] Zhang, R. *Polymer Data Handbook (1999)*. Oxford university press , 609–619.
- [81] C. A. Bero, C. M. Roland. *Macromolecules* **29**, 1562–1568 (1996).
- [82] Wang, L. *Appl. Phys. Lett.* **73**(25), 3781–3783 (1998).
- [83] Wang L. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2394 (1998).
- [84] Wang, L. *Surf. Sci.* **429**, 178 (1999).

- [85] Chen, J., Workman, R., Sarid, D., Höper, R. *Nanotechnology* **5**, 199 (1994).
- [86] Winkler, R.G., Spatz, J.P., Sheiko, S., Möller, M., Reineker, R., Marti, O. *Phys. Rev. B* **54**, 8908–8912 (1996).
- [87] Anczykowski, B., Krüger, D., Fuchs, H. *Phys. Rev. B* **53**(23), 15485–15488 (1996).
- [88] Garcia, R., San Paulo, A. *Phys. Rev. B* **60**(7), 4961–4967 (1999).
- [89] Bachelot, R., Gleyzes, P., Boccara, A. *Probe Microscopy* **1**, 89–97 (1997).
- [90] M.V. Salapaka, D.J. Chen, J. C. *Phys. Rev. B* , 1106 (2000).
- [91] A. San Paulo, R. Garcia. *PHYSICAL REVIEW B* **66** (2002).
- [92] Boisgard, R., Michel, D., Aimé, J.-P. *Surf. Sci.* **401**, 199–205 (1998).
- [93] Dürig U. *Surf. Interface Anal.* **27**, 467 (1999).
- [94] Hartmut Bielefeldt, Franz J. Giessibl. *Surface Science* **440**, 863–867 (1999).
- [95] Sasaki, N., Tsukada, M. *App. Surf. Sci.* **140**(3-4), 339–343 (1999).
- [96] Tang, H., Girard, C., Joachim, C. *J. Chem. Phys.* **108**, 359 (1997).
- [97] Perez, R., Stich, I., Payne, M.C., Terakura, K. *Phys. Rev. Lett.* **78**(4), 678–681 (1997).
- [98] G. Pätzold, A. Linke, T. Hapke, D.W. Heermann. *Zeitschrift Für Physik B* **104**, 513–521 (1997).
- [99] Dubourg, F., Aimé, J.-P. *Surf. Sci.* **466**, 137–143 (2000).
- [100] Piskounov., N. *Calcul Différentiel et Intégral.*, volume 2. Mir, (1970).
- [101] Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, New York, 2nd edition, (1992).
- [102] Aimé, J.-P., Michel, D., Boisgard, R., Nony, L. *Phys. Rev. B* **59**(3), 2407–2416 (1999).
- [103] R. Boisgard, J.P. Aimé, G. Couturier. *Surface Science* **511**, 171–182 (2002).
- [104] Odin, C. , Aimé, J.-P., Elkaakour, Z., Bouhacina, T. *Surf. Sci.* **317**, 321–340 (1994).

- [105] E. Guyon, J.P. Hulin. *Hydrodynamique Physique*. Intereditions, CNRS Editions., (1991).
- [106] N.Choimet. (2002).
- [107] J. Happel, H. Brenner. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1965.
- [108] O. P. Behrend et Al. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2551 (1999).
- [109] Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers, 3rd Ed.*; Elsevier: Amsterdam, 1990; p 790., (1990).
- [110] Stocker, W., Beckmann, J., Stadler, R., Rabe, J.P. *Macromolecules* **29**(23), 7502–7507 (1996).
- [111] Tamayo, J. and Garcia, R. *Langmuir* **12**, 4430–4435 (1996).
- [112] Michel, Denis. *Applications de la Microscopie À Force Atomique En Contact et Contact Intermittent À L'étude Des Polymères: Contraste Mécanique À L'échelle Du Nanomètre*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 12 Décembre (1997).
- [113] F. Dubourg, G.Couturier, J. P. Aimé, S. Marsaudon, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. Salardenne, R. Boisgard. *Macromol. Symp. "Recent Advances in Scanning Probe Microscopy of Polymers" editors V. V. Tsukruk and N. D. Spencer* **167**, 179 (2001).
- [114] H. P. Huinink, J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. V. D. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 2452–2462 (2000).
- [115] Matsen, M. W. *The Journal of Chemical Physics* **106**, 7781–7791 (1997).
- [116] F. Dubourg, S. Kopp-Marsaudon, P. L.-R. L. J. A. *European Physical Journal E* **6**, 387–397 (2001).
- [117] Aimé, J.-P., Boisgard, R., Nony, L., Couturier, G. *J. Chem. Phys.* **114**(11), 4945 (2001).
- [118] Bouhacina, T., Desbat, B., Aimé, J.-P. *Tribology Let.* **9**(1,2), 111–117 (2000).
- [119] Perez, J. *Physique et Mécanique Des Polymères Amorphes*. Lavoisier, Paris, (1992).

- [120] London, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **33**, 8–26 (1937).
- [121] Thompson, J.J. , Stewart, H.B. *Non Linear Dynamics and Chaos*. J. Wiley and sons, New York, (1991).
- [122] Manneville, P. *Structures Dissipatives, Chaos et Turbulences*. Aléa Saclay, (1991).
- [123] Gotsmann, B., Seidel, C., Anczykowski, B., Fuchs, H. *Phys. Rev. B* **60**(15), 11051–11061 (1999).
- [124] Gauthier, M. et Tsukada, M. *Phys. Rev. B* **60**(16), 11716–11722 (1999).
- [125] Dorofeyev, I., Fuchs, H., Wenning, G., Gotsmann, B. *Phys. Rev. Let.* **83**(12), 2402–2405 (1999).
- [126] Bennowitz, R., Foster, A.S., Kantorovich, L.N., Bammerlin, M., Loppacher, Ch., Schär, S., Guggisberg, M., Meyer, E., Shluger, A.L. *Phys. Rev. B* **62**(3), 2074–2084 (2000).
- [127] Chaikin, P. and T.Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*.
- [128] N.Choimet. (2001).

## Annexe A

# L'oscillateur en interaction conservative.

Nous allons décrire l'effet des interactions conservatives, élasticité et forces de Van der Waals, sur l'oscillateur. Nous considérons d'abord l'effet des forces de Van der Waals sans contact entre la pointe et l'échantillon, puis nous décrivons le contact intermittent avec une surface purement élastique.

### A.1 Forces attractives: cas des forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals proviennent de la polarisation des atomes. On peut distinguer trois types d'interactions atome-atome de Van der Waals [101]:

- Entre dipôles permanents d'orientation aléatoire: interaction de *Keesom*.
- Entre un dipôle permanent et un dipôle induit: interaction de *Debye*.
- Entre deux dipôles induits: interaction dispersive ou de *London-Van der Waals*. Ces interactions peuvent être attractives ou répulsives, le potentiel d'interaction d'une paire d'atome varie en  $\frac{1}{r^6}$  pour des distances  $r$  entre atomes suffisamment faibles.

Nous considérons ici uniquement les forces de Van der Waals dispersives ou de type dipôle induit-dipôle induit, qui sont les seules que nous rencontrerons. Elles proviennent de l'interaction entre dipôles issus des fluctuations des nuages électroniques. Elles existent donc aussi entre les atomes ne présentant pas de moment dipolaire permanent.

Entre deux molécules de polarisabilités électroniques  $\alpha_{01}$  et  $\alpha_{02}$ , le potentiel d'interaction de London est de la forme [120] :

$$W_{aa} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}h\tilde{\nu}_I}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{C_{dis}}{r^6}$$

$h$  est la constante de Planck et la fréquence  $\tilde{\nu}_I = \frac{\nu_{I_1}\nu_{I_2}}{\nu_{I_1} + \nu_{I_2}}$  avec  $\nu_{I_1}$  et  $\nu_{I_2}$  les fréquences d'ionisation des deux atomes.

En faisant l'hypothèse d'additivité des interactions  $W_{aa}$  entre paires de molécules, on peut calculer l'énergie d'interaction  $W_{1-2}$  entre deux objets 1 et 2 de forme quelconque, de volumes  $V_1, V_2$  et de nombres de molécules par unité de volume  $\rho_1, \rho_2$ :

$$W_{1-2} = - \int_{V_1, V_2} \dots \int \frac{C_{dis}\rho_1\rho_2}{\|\vec{r}_{12}\|^6} dV_1 dV_2 \quad (\text{A.1})$$

$\|\vec{r}_{12}\|$  est la distance entre deux unités de volume  $dV_1$  et  $dV_2$  appartenant respectivement aux corps 1 et 2.

Un paramètre utile est la constante de Hamaker  $H_{12}$  de l'interaction entre les corps 1 et 2 (en Joules) , définie par

$$H_{12} = \pi^2 C_{dis}\rho_1\rho_2 \quad (\text{A.2})$$

On peut relier  $H$  à la tension de surface  $\gamma_s$  (en  $mJm^{-2}$ ) par la relation  $\gamma_s = \frac{H}{24\pi d_c^2}$  [101], où  $d_c \simeq 0.165nm$ . La tension de surface définit en valeur algébrique l'énergie perdue par une surface lorsqu'elle passe du contact avec une autre à l'état de surface libre.

Pour le polyisoprène la tension de surface est  $\gamma_s = 32mJm^{-2}$ , on en déduit que  $H_1 = 2 \cdot 10^{-20}J$ . Pour la pointe en silicium  $\gamma_s = 39mJm^{-2}$ , d'où  $H_2 = 8 \cdot 10^{-20}J$ .

Grâce à la relation  $H_{12} = \sqrt{H_1 H_2}$  [101], on obtient pour la constante de Hamaker de l'interaction pointe-polyisoprène  $H_{12} = 4 \cdot 10^{-20}J$ .

Dans le cas où l'objet 1 est une sphère et l'objet 2 un milieu semi-infini limité par un plan, séparés par une distance  $\Delta$ , l'intégrale A.1 donne le potentiel

$$W_{s-p} = -\frac{HR}{6\Delta} \quad (\text{A.3})$$

Cette interaction est valable en non-contact, c'est-à-dire lorsque la distance  $\Delta(t) = D - z(t)$  est supérieure ou égale à  $d_c$ , distance définissant le contact. Elle agit pendant

la totalité de la période d'oscillation, mais en fait on peut ne la considérer comme non négligeable que pendant une fraction de la période (figure 3.1).

En prenant pour interaction pointe-surface une interaction de Van der Waals sphère-plan agissant sur toute la période,  $V_{int}(z(t)) = \frac{-HR}{6(D - A \cos(\omega t + \varphi))}$  ( $H, R, D$  étant respectivement la constante de Hamaker, le rayon de la sphère et la distance pointe-surface), l'application du principe de moindre action  $\delta S = 0$  à la fonctionnelle  $L(z, \dot{z}, t)$  (équation 3.6), permet d'obtenir le système d'équations d'Euler-Lagrange décrivant l'état stationnaire de l'oscillateur:

$$\begin{cases} \cos(\varphi) = Qa(1 - u^2) - \frac{aQ\kappa_a}{3(d^2 - a^2)^{3/2}} \\ \sin(\varphi) = -ua \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Système d'équations sans dimension avec  $d = \frac{D}{A_0}$ ,  $a = \frac{A}{A_0}$ ,  $u = \frac{\nu}{\nu_0}$  ( $A_0$  et  $\nu_0$  sont la fréquence et l'amplitude de résonance).  $\kappa_a = \frac{HR}{k_l A_0^3}$  est un paramètre donnant la force de l'interaction attractive. Ce système peut être utilisé pour calculer l'évolution des paramètres de l'oscillateur, phase et amplitude par exemple, lors d'une courbe d'approche retrait.

Le système A.4 contient les termes de l'oscillateur harmonique amorti en régime forcé. La première équation regroupe les termes non dissipatifs (provenant du forçage  $z(t)f \cos(\omega t)$ , de l'énergie potentielle  $\frac{1}{2}k_l z(t)^2$  et de l'énergie cinétique  $\frac{1}{2}m \dot{z}^2(t)$ ). Le sinus contient l'effet du terme d'amortissement  $z(t)f \cos(\omega t)$ . Les forces de Van der Waals apparaissent à travers le terme attractif  $-\frac{aQ\kappa_a}{3(d^2 - a^2)^{3/2}}$ , l'effet sur les paramètres de l'oscillateur des forces de VdW est donc contrôlé par le paramètre  $Q\kappa_a$ .

Les relations  $\varphi(D)$  et  $A(D)$ , à  $u$  et  $Q$  fixés, décrivant les courbes d'approche-retrait du mode Tapping sont obtenues grâce à ce système. Ce système est résolu en utilisant la relation trigonométrique  $\cos(\varphi) = \pm \sqrt{1 - \sin^2(\varphi)}$ . Les deux branches obtenues correspondent à des solutions physiques.

On peut aussi en déduire l'expression donnant la fréquence réduite  $u$  en fonction de l'amplitude réduite  $a$  pour une distance  $d$  donnée:

$$u_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{4Q^2} \left( 1 \mp \sqrt{1 - 4Q^2 \left( 1 - \frac{1}{a^2} - \frac{\kappa_a}{3(d^2 - a^2)^{3/2}} \right)} \right)^2} \quad (\text{A.5})$$



Inversée, cette expression donne la courbe de résonance  $a(u)$  de l'oscillateur en interaction attractive de Van der Waals. Ce pic est obtenu à partir des fonctions  $u_-(a)$  et  $u_+(a)$  avec  $a \in [0; 1]$ .  $u_-(a) \in [0; 1]$  est la branche correspondant aux fréquences inférieures à la fréquence de résonance  $\nu \leq \nu_0$ ,  $u_+(a) \in [1; +\infty]$  est celle correspondant à  $\nu \geq \nu_0$ . Lorsque la distance  $d$  diminue, le pic se distord et se décale vers les basses fréquences, entraînant les variations d'amplitude observables en courbe d'approche-retrait (figure A.1).

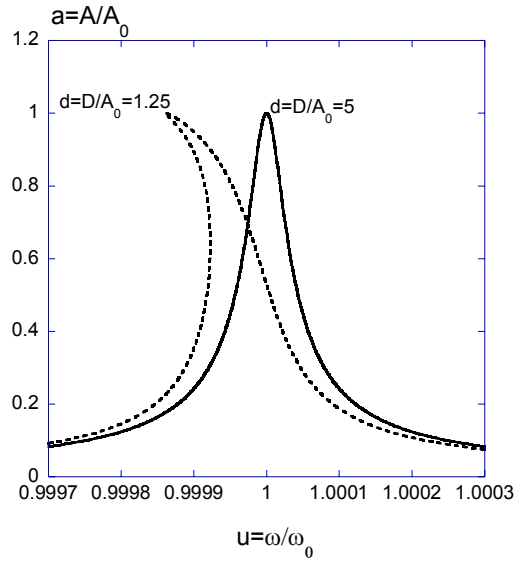


Figure A.1: Pics de résonance pour deux distances pointe-surface  $\frac{D}{A_0} = 5$  et  $\frac{D}{A_0} = 1.25$  avec une force de Van der Waals sphère-plan. Amplitude normée à l'amplitude à la résonance  $a = \frac{A}{A_0}$  en fonction de  $u = \frac{\omega}{\omega_0}$  fréquence normée à la fréquence de résonance. Les deux courbes correspondent à un facteur de qualité  $Q = 20000$ .

Le pic de résonance en interaction comporte des zones de stabilité et d'instabilité de l'oscillateur, comme le montre la figure A.2.

En résolvant le système A.4, des relations analytiques donnant la distance  $d$  et la phase  $\varphi$  en fonction de l'amplitude peuvent être obtenues

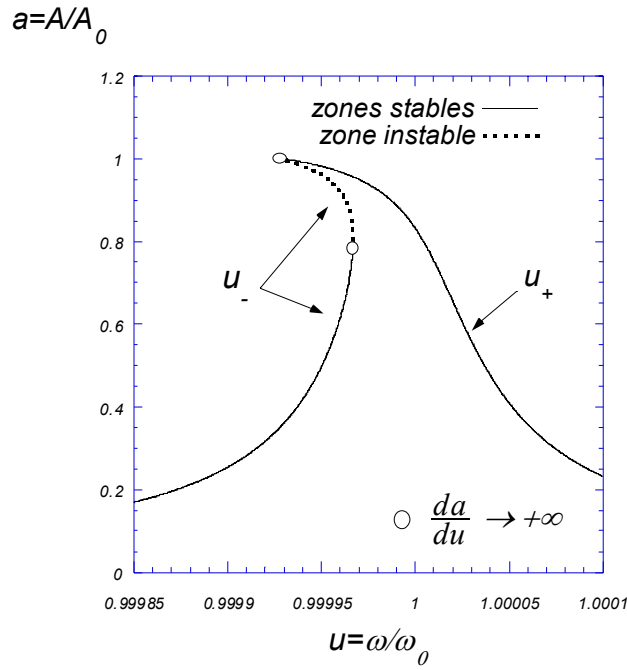


Figure A.2: Amplitude normée  $a = \frac{A}{A_0}$  en fonction de la pulsation normée  $u = \frac{\omega}{\omega_0}$  sous l'effet d'une interaction attractive de Van der Waals. On peut distinguer deux branches  $u_-$  et  $u_+$ . La branche  $u_-$  comporte un domaine instable compris entre les points de dérivée  $\frac{da}{du} = +\infty$ .

$$d_{\pm} = \sqrt{a^2 + \left( \frac{Q\kappa_a}{3 \left[ Q(1-u^2) \mp \sqrt{\frac{1}{a^2} - u^2} \right]} \right)^{2/3}} \quad (\text{A.6})$$

$$\varphi_{\pm} = \arctan \left( \frac{u}{Q(u^2 - 1) + \frac{Q\kappa_a}{3(d_{A_{\pm}}^2 - a^2)^{3/2}}} \right) \quad (\text{A.7})$$

Les indices  $\pm$  correspondent aux branches  $u_+$  et  $u_-$  du pic de résonance.

Lors de l'approche de la surface l'oscillateur commence entre d'abord en interaction de Van der Waals, son comportement est alors descriptible par les équations précédentes. A une fréquence inférieure à la fréquence de résonance le décalage vers les basses fréquences du

pic provoque une augmentation d'amplitude puis un saut lorsque le point de fonctionnement se trouve sur la branche instable du pic comme le montre la figure A.3:

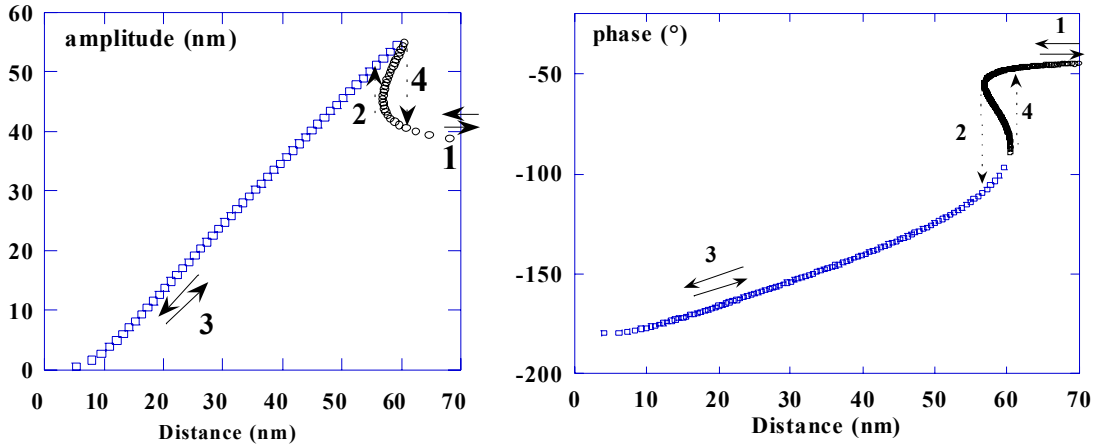


Figure A.3: *Interaction en non-contact.* Courbes théoriques d'amplitude et de phase en fonction de la distance issues des expressions (A-6) et (A-7). Les  $\circ$  correspondent à la branche  $u_-$ , les  $\square$  à la branche  $u_+$ . La séquence 1-2-3-4 et les flèches  $\rightleftharpoons$  représentent le chemin suivi lors d'une courbe d'approche ( $\leftarrow$ )-retrait ( $\rightarrow$ ). Les paramètres employés sont  $u = 0.9989$ ,  $Q = 500$ ,  $A_0 = 55nm$ ,  $\kappa_a = 6 \cdot 10^{-4}$ .

La figure A.4 est un agrandissement du cycle d'hystérésis de la courbe d'approche-retrait théorique précédente.

On peut voir les variations d'amplitude de la courbe précédente en termes de déplacement du pic de résonance à fréquence fixe, comme le montre la figure A.5:

Ces résultats montrent que l'interaction en non-contact est caractérisée par une valeur de phase inférieure à  $-90^\circ$ , correspondant à un point de fonctionnement se déplaçant sur la branche  $u_+$  du pic de résonance en interaction. Au contraire, l'interaction en contact intermittent se fait avec une valeur de phase supérieure à  $-90^\circ$  sur la branche  $u_-$ .

## A.2 Elasticité de l'échantillon

Une partie de l'énergie fournie par l'oscillateur pour indenter la surface est stockée sous forme élastique. Pour l'évaluer dans le cas d'une pointe d'apex sphérique nous partons de la théorie de Hertz d'un contact purement élastique entre une sphère de rayon  $R$ , de

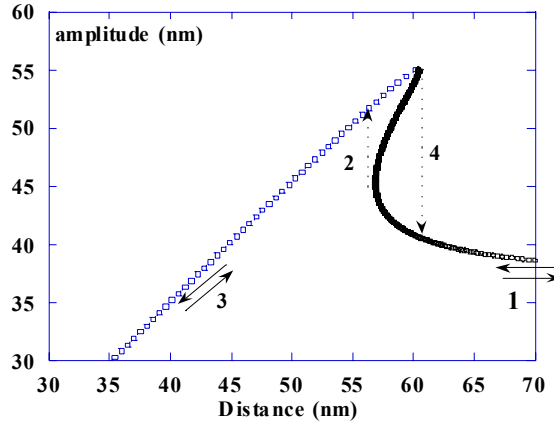


Figure A.4: Zoom sur le cycle d'hystérésis de la courbe d'approche-retrait en amplitude précédente.

module  $E_1$  et une surface de module  $E_2$ .

La relation entre le rayon du contact  $\phi$  et la force élastique  $F$  est

$$\phi = (RFD)^{1/3} \quad \text{avec } D = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (\text{A.8})$$

La relation entre le rayon  $\phi$  et l'indentation  $\delta$  est

$$\delta = \frac{\phi^2}{R} \quad (\text{A.9})$$

D'où l'on déduit

$$F_e = \frac{R^{1/2} \delta^{3/2}}{D} \quad (\text{A.10})$$

Grâce à la relation  $F = \frac{\partial U}{\partial \delta}$  on peut déterminer  $U_e$ , l'énergie élastique emmagasinée dans la déformation

$$U_e = \frac{2}{5D} R^{1/2} \delta^{5/2}$$

Qualitativement, la théorie de Hertz décrit l'augmentation de la raideur effective  $k_s(\delta)$  du contact lorsque l'indentation augmente. De sorte que

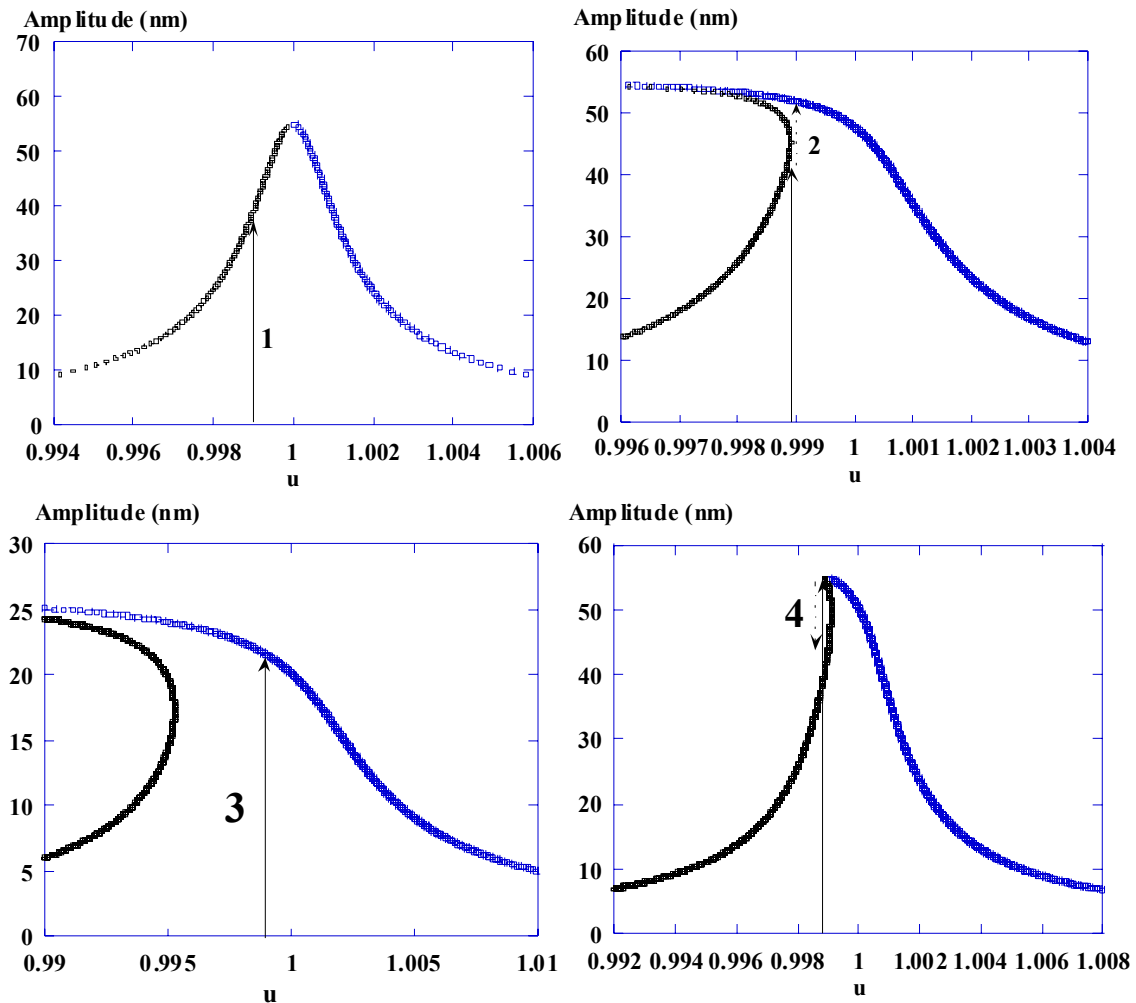


Figure A.5: Scénario correspondant à la courbe d'approche-retrait précédente. Les quatre courbes donnent l'amplitude en fonction de la fréquence pour 4 distances pointe-surface correspondant aux 4 points indiqués sur la courbe d'approche-retrait:  $D = 80\text{nm}$  (1);  $D = 57\text{nm}$  (2);  $D = 25\text{nm}$  (3) et  $D = 60.9\text{nm}$  (4). Les flèches indiquent les valeurs d'amplitude correspondant à la fréquence d'oscillation réduite  $u = 0.9989$ . En (1) l'oscillateur n'interagit pas avec la surface. En (2) le point de fonctionnement se trouve sur une zone instable de la branche  $u_-$  et l'oscillateur bifurque sur la branche  $u_+$ , d'où le saut d'amplitude lors de l'approche. En (3) le point de fonctionnement est situé sur la branche stable  $u_+$  et l'amplitude diminue avec la distance. En (4) pour une distance  $D = 60.9\text{nm}$  l'amplitude atteint l'amplitude à la résonance  $A_0$ , la branche stable  $u_+$  et la partie instable de la branche  $u_-$  sont alors quasiment confondues: l'oscillateur devient instable et bifurque vers ses valeurs d'amplitude et de phase libre.

$$F_e = k_s(\delta) \delta$$

En pratique  $E_1 \gg E_2$ , donc  $D \simeq \frac{3}{4} \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$ . La relation A.10, pour  $\nu_2 \simeq 0.5$  (valeur du polyisoprène) donne  $F_e \simeq 1,77 E_2 \sqrt{R\delta}$ . Le rayon de l'aire de contact est donné par  $\phi = \sqrt{\delta(2R - \delta)} \simeq \sqrt{2R\delta}$  pour  $\delta \ll 2R$ . Donc on peut approximer

$$F_e \approx \sqrt{2R\delta} E_2 \delta \approx E\phi\delta \approx k_s(\delta) \delta \propto \delta^{3/2}$$

$$U_e = \frac{2}{5} \delta F_e \propto \delta^{5/2} \quad (\text{A.11})$$

La question se pose alors de la valeur à donner à  $E$  pour décrire la raideur du contact. Dans le cas d'un polymère,  $E$  dépend de la vitesse de déformation ou du temps mis pour atteindre une déformation  $\delta$ . En dynamique, pour des fréquences d'oscillation de  $200\text{kHz}$ , le temps nécessaire pour atteindre l'indentation  $\delta$  à chaque période, est de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ . Il faudra en tenir compte dans la comparaison aux données macroscopiques des modules extraits des courbes d'approche-retrait. Le module mesuré ne sera pas le module d'Young.

Dans une situation où les variations de diamètre de contact  $\phi$  sont faibles le potentiel élastique  $U_e$  pourra être approximé par

$$U_{\text{rép}} = \frac{k_s}{2} (z(t) - D)^2$$

avec  $k_s = E\phi = \text{cte}$ , qui permet d'obtenir une expression analytique simple contrairement au potentiel A.11.

### A.3 Equations du mouvement de l'oscillateur pour une interaction purement élastique

Prenons le cas d'une interaction purement répulsive entre la pointe et la surface, de la form

e  $U_{\text{rép}}(z(t)) = \frac{k_s}{2} (z(t) - D)^2 = V_{\text{int}}[z(t)]$ . Elle est non nulle lors d'une période pendant le temps de résidence  $\tau_{\text{rés}} = \frac{2}{\omega} \arccos(1 - \frac{\delta}{A})$ , ou temps de contact qui correspond

aux positions de l'oscillateur telles que  $z(t) = A \cos(\omega t + \varphi) > D$  (voir page 61). On opère un décalage de l'origine des temps pour que  $t = 0$  corresponde à  $z(t) = A$  l'action de  $U_{rép}$  s'écrit

alors  $S_{rép} = \int_{-\tau_{rés}/2}^{\tau_{rés}/2} \frac{k_s}{2} (A \cos(\omega t) - D)^2 dt$ . L'application du principe de moindre action à l'équation 3.6 avec  $S_{rép}$  comme terme d'interaction permet d'obtenir le système

$$\begin{cases} \cos(\varphi) = Qa(1 - u^2) + \frac{Q\kappa_s}{\pi A_0} (\arccos(\frac{D}{A}) - D\sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}}) \\ \sin(\varphi) = -ua \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

où  $\kappa_s = \frac{k_s}{k_l}$  est le rapport des raideurs du levier et de l'échantillon.

Pour les faibles indentations  $\frac{\delta}{A} \ll 1$  on peut faire l'approximation  $\frac{Q\kappa_s}{\pi A_0} (\arccos(\frac{D}{A}) - D\sqrt{1 - \frac{D^2}{A^2}}) \simeq \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} Q\kappa_s a (1 - \frac{d}{a})^{3/2}$  A.12 d'où l'on déduit une expression  $d(a)$  de la distance en fonction de l'amplitude.

$$d = a \left[ 1 - \left( \frac{3\pi}{4\sqrt{2}} \frac{Q(u^2 - 1) + \sqrt{1/a^2 - u^2}}{Q\kappa_s} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{A.13})$$

La pente de l'amplitude en fonction de la distance peut être obtenue par la relation  $p(a) = \left( \frac{\partial d}{\partial a} \right)^{-1}$ :

$$p(a) = \frac{1}{1 + \frac{\beta(a)}{(Q\kappa_s)^{2/3}}} \quad (\text{A.14})$$

On voit que la pente est contrôlée par le produit  $Q\kappa_s$ , plus ce produit est élevé, plus la pente est proche de 1.

La fonction  $\beta(a)$  dépend non seulement de  $a$  mais aussi de la fréquence et de l'amplitude libre. La fonction  $\beta(a)$  [17] tend vers  $-\infty$  en  $a = 0$ , ( $p(a) = 0$ ), vers  $+\infty$  en  $a = a_l$  ( $p(a) = 0$ ). Entre ces 2 valeurs,  $\beta(a)$  varie quasi-linéairement, avec des valeurs maximales de l'ordre de 5 en dehors des points de divergence. La dépendance en  $a$  de la pente montre que la relation entre  $a$  et  $d$  n'est pas linéaire.

La pente  $p(a)$  est un paramètre important en mode Tapping. Pour une surface inerte (i.e. ne présentant pas de croissance de nanoprotubérance), elle est comprise entre 0 et 1. Une pente de 1 est la signature d'un matériau dur ou non indentable tel que  $\delta = 0$ : quand la distance  $D$  diminue de  $\Delta D$  l'amplitude est réduite d'autant:  $\Delta D = \Delta A - \Delta\delta = \Delta A$ . Sur

un matériau plus mou la pente est inférieure à 1 : l'effet de la réduction de distance pointe-surface est partagé entre diminution d'amplitude et augmentation  $\Delta\delta$  de l'indentation

$$p(a) = \frac{\Delta A}{\Delta D} = \frac{1}{1 - \frac{\Delta\delta}{\Delta A}}. \quad (\text{A.15})$$

La comparaison entre les expressions A.14 et A.15 montre que  $\frac{-\Delta\delta}{\Delta A} = \frac{\beta(a)}{(Q\kappa_s)^{2/3}}$ . Le produit  $Q\kappa_s = Q \frac{k_s}{k_l}$  contrôle la pente: le facteur de qualité  $Q$  de l'oscillateur y intervient de la même façon que la raideur de l'échantillon  $k_s = E\phi$ , avec  $E$  le module et  $\phi$  le diamètre de l'aire de contact.

Ceci signifie que quel que soit la valeur du module d'élasticité de l'échantillon, celui-ci apparaîtra dur du point de vue de l'oscillateur pour un facteur de qualité suffisamment élevé. Typiquement pour  $Q\kappa_s \gg 10$ , la pente est égale à 1 sur presque toute la courbe d'approche-retrait.

Pour un matériau de module élastique  $E = 510^7 Pa$ , un diamètre de contact  $\phi = 5nm$ , et une raideur de levier  $k_l = 45Nm^{-1}$ ,  $\kappa_s = 510^{-2}$ . Si  $\beta(a) = 1$  avec  $Q = 500$  on obtient  $p = 0.66$ , avec  $Q = 20000$ ,  $p = 0.96$ .

Une illustration expérimentale de ce résultat est donnée page 149.

Pour résumer on peut donner le comportement général des courbes  $A(\omega)$  lorsque l'oscillateur est en interaction:

- Les forces conservatives pointe-surface ont pour effet de distordre la partie haute du pic  $A(\omega)$  tout en provoquant un décalage en fréquence de l'ensemble de la courbe. Une force attirant la pointe vers la surface produit un décalage et une distorsion vers les basses fréquences, une force répulsive produit la même chose vers les hautes fréquences.
- Le pic comporte deux branches. La branche basse fréquence et la branche haute fréquence dont le point commun est en  $\omega = \omega_0$ . Ces branches présentent des zones instables provoquant une bifurcation sur l'autre branche.
- Les forces dissipatives provoquent un tassement et un élargissement du pic et ont tendance à gommer les non-linéarités ou distorsions de la résonance.



Ceci est une illustration d'un principe général: la dissipation contribue à éliminer les non-linéarités [121, 122].

La considération de ces trois points suffit à l'explication qualitative d'une grande partie des comportements observés en courbe d'approche-retrait 1.3.1.

## Annexe B

# Dissipation en non-contact.

En mode NCR, l'observation d'une augmentation du signal d'amortissement lorsque la surface approche-*alors que l'oscillateur est supposé se trouver dans une situation de non-contact*- a amené de nombreux groupes [35, 42, 123, 124, 125, 126] à se poser la question de l'origine de cette dissipation. B.Gotsmann et al. [123] incriminent une variation d'amplitude liée à la distorsion du pic en interaction de Van der Waals. M. Gauthier et M. Tsukada [124] modélisent les pertes d'énergies à travers un mouvement Brownien de l'échantillon. L. Dorofeyev et al. [125], dans le cas d'une pointe et d'une surface conductrices décrivent les pertes d'énergie induites par effet Joule et obtiennent une variation de l'énergie dissipée en  $(D - A)^{-4}$ .

Pour notre part nous considérons une perte d'énergie liée au déplacement de la surface sous l'effet des forces de Van der Waals. Lorsque une nanopointe oscille à proximité d'une surface, les forces de Van der Waals attractives peuvent provoquer un déplacement de matière sans contact avec la pointe. Si ce déplacement est celui d'un matériau viscoélastique son retard par rapport à la force exercée introduit une dissymétrie des forces de Van der Waals entre l'approche et le retrait de la pointe lors d'une période d'oscillation, donc une dissipation d'énergie. L'oscillateur fournit de manière irréversible un travail à l'échantillon.

Dans les situations de non-contact, les conditions aux limites sur la position de la surface sont libres. Le déplacement de la surface  $x_s$  sous l'effet de l'attraction de la pointe, ou nanoprotubérance, est contrôlé par la force qui dépend elle-même de la distance pointe-surface, donc de  $x_s$ , rendant nécessaire l'utilisation d'une équation auto-consistante [102]. Le calcul de l'énergie dissipée par l'oscillateur dans l'échantillon en prenant en compte l'effet d'une force sphère-plan et le déplacement résultant de la surface a été traité dans la

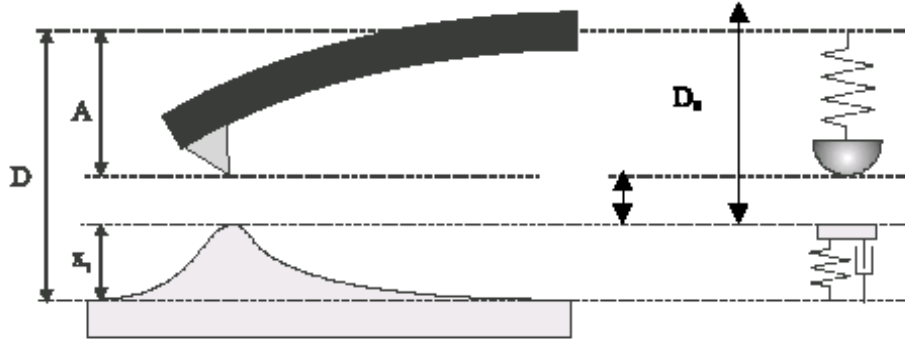


Figure B.1: Représentation d'une nanoprotubérance apparaissant sous l'effet de l'interaction attractive pointe-surface. Le comportement viscoélastique de la nanoprotubérance est décrit par un élément de Voigt. Le déplacement vertical de la surface par rapport à sa position d'équilibre est noté  $x_s$ ,  $A$  est l'amplitude d'oscillation, et  $D$  est la distance pointe-surface.

référence [103]. Pour simplifier le problème nous supposons que le déplacement de la surface est petit, c'est-à-dire  $x_s \ll A, D$  (figure B.1).

## B.1 Temps de résidence en non-contact

Dans le cas d'une situation où la pointe oscille sans contact la force de Van der Waals pointe-surface  $\frac{HR}{6(D - A \cos(\omega t))^2}$  ne devient non-négligeable que pendant une faible fraction de la période d'oscillation (section A.1, figure 3.1). D'où l'idée de décrire cette force par une fonction rectangulaire de période  $T$  (figure B.2). Dans une situation de non-contact, on peut considérer une distance moyenne  $\Delta$  en dessous de laquelle les forces de Van der Waals deviennent efficaces, ceci définit le temps de résidence  $\tau_{rés} \approx \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\Delta}{A}}$  et la hauteur de l'impulsion  $F_p = \frac{HR}{6\Delta^2}$ .

## B.2 Calcul de l'énergie dissipée par période

Le calcul de l'énergie de l'oscillateur dissipée par l'échantillon par période peut se faire en utilisant la théorie de la réponse linéaire grâce à l'expression

$$\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n\omega f^2(n\omega) \chi''(n\omega).$$

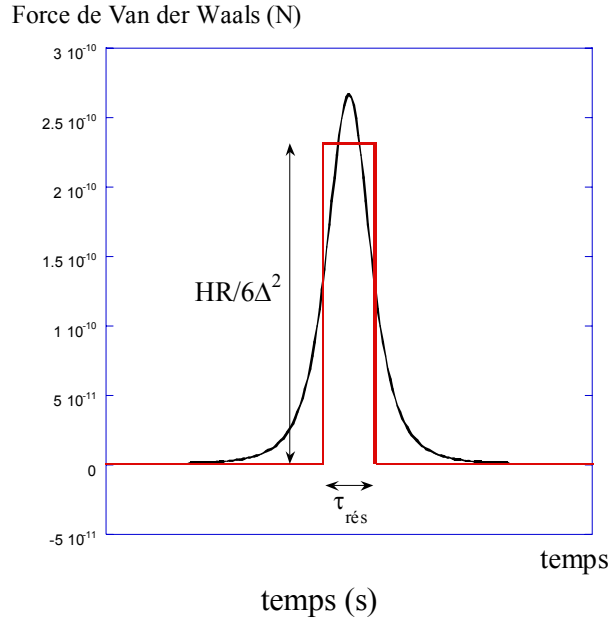


Figure B.2: La force de Van der Waals sphère-plan  $\frac{HR}{6(D-x(t))^2}$  est assimilée à un pulse de hauteur  $\frac{-HR}{6\Delta^2}$  et de largeur  $\tau_{rés} \approx \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\Delta}{A}}$ .

Une démonstration de cette expression est donnée dans [127].  $\chi''(\omega)$  est la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$  de l'échantillon.

Dans le cas où le temps de relaxation de l'échantillon est tel que  $\tau_s \ll \tau_{rés}$  la série de Fourier peut être remplacée par une intégration.

$$\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \omega \chi''(\omega) |f(\omega)|^2 \frac{d\omega}{\pi} \quad (\text{B.1})$$

### B.3 Calcul du coefficient d'amortissement

Nous utilisons le modèle de Kelvin-Voigt, décrivant un solide viscoélastique, la partie imaginaire de sa susceptibilité est

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega \gamma_s}{k_s + \omega^2 \gamma_s^2} \quad (\text{B.2})$$

Le spectre de Fourier de la force rectangulaire périodique est

$$f(\omega) = 2 \frac{F_p}{T} \left[ \frac{\sin(\omega \tau_{rés}/2)}{\omega} \right] \quad (\text{B.3})$$

En insérant B.2 et B.3 dans l'équation B.1 on obtient l'énergie dissipée par période:

$$\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{(HR)^2}{36\Delta^4} \frac{1}{k_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_s}{\gamma_s} \tau_{rés}\right) \right] \quad (\text{B.4})$$

L'énergie dissipée par période varie comme le carré de la force attractive, d'où une dépendance en  $\Delta^{-4}$ .

On peut retrouver ce résultat en calculant le travail de la force rectangulaire périodique  $F_p = \frac{HR}{6\Delta^2}$  sur l'intervalle  $[0, \tau_{rés}]$ . Le déplacement de la surface, régi par l'équation  $-\gamma_s \dot{e} - k_s e = F(t)$ , sous l'effet de la force constante  $F_p$  est

$$x(t) = \frac{HR}{6\Delta^2} \frac{1}{k_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_s}{\gamma_s} t\right) \right], \quad (\text{B.5})$$

avec pour condition initiale  $x(0) = 0$ .

On peut maintenant calculer le coefficient d'amortissement équivalent correspondant à cette énergie dissipée. Avec un coefficient d'amortissement  $\gamma_{éq}$  agissant pendant toute la période  $T$  l'énergie dissipée par période est

$$\langle E_{diss} \rangle_T = \pi \gamma_{éq}(\Delta) \omega_o A^2 \quad (\text{B.6})$$

où  $k_l$  est la raideur du levier. En utilisant les équations B.4 et B.6 on obtient une expression du coefficient d'amortissement équivalent de l'échantillon

$$\gamma_{vdw}(\Delta) = \gamma_{éq}(\Delta) = \frac{1}{\pi \omega_o} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{\Delta^4} \frac{1}{A^2} \frac{1}{k_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\tau_{rés} k_s}{\gamma_s}\right) \right] \quad (\text{B.7})$$

- Pour un temps de relaxation de l'échantillon  $\tau_s = \frac{\gamma_s}{k_s}$  long devant  $\tau_{rés}$ :  $\frac{\tau_{rés} k_s}{\gamma_s} \ll 1$  l'expression précédente peut être approximée par

$$\gamma_{vdw}(\Delta) \simeq \frac{2\sqrt{2}}{\pi \omega_o^2} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{\gamma_s} \frac{1}{\Delta^{7/2}} \frac{1}{A^{5/2}} \quad (\text{B.8})$$

Notons la dépendance en amplitude en  $A^{-5/2}$  du coefficient d'amortissement caractéristique d'un temps de relaxation long de l'échantillon.

- Pour  $\frac{\tau_{rés}k_s}{\gamma_s} \gg 1$ ,  $\exp(-\frac{\tau_{rés}k_s}{\gamma_s}) \simeq 0$  donc

$$\gamma_{vdw}(\Delta) \simeq \frac{1}{\pi\omega_o} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{\Delta^4} \frac{1}{A^2} \frac{1}{k_s} \quad (\text{B.9})$$

Le coefficient  $\gamma_{vdw}$  est un coefficient de friction équivalent, qui, agissant sur toute la période dissiperait la même énergie que celle qui est dissipée lors du contact pointe-surface. Un calcul prenant en compte l'expression exacte de la force de Van der Waals pointe-surface donne

$$\gamma_{vdw}(\Delta) \simeq \frac{\tau_s}{k_s} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{12\sqrt{2}} \frac{1}{\Delta^{9/2}} \frac{1}{A^{3/2}} \quad (\text{B.10})$$

Pour décrire cette "dissipation en non-contact" qui est détectable dans les signaux mesurés on utilise un coefficient d'amortissement équivalent  $\gamma_{vdw}$ . L'énergie dissipée par période dans l'échantillon est calculée puis comparée à l'énergie dissipée par l'oscillateur sans interaction.

## Annexe C

# Dissipation en non contact: application (cf chapitre 5) .

La prise en compte d'une source de dissipation supplémentaire est nécessaire pour décrire le retard de phase observé. Immédiatement après la bifurcation de phase et d'amplitude, le retard de phase donné par les expressions du chapitre 3, paragraphe 3.5.2 est très faible, et ne permet pas de reproduire le saut de phase, qui représente le retard de phase supplémentaire apparaissant juste après la bifurcation d'amplitude. Ce saut de phase croît lorsque l'amplitude diminue, augmentant l'écart entre le retard de phase théorique et expérimental (figure C.1).

Cette présence d'un écart entre phase théorique et expérimentale, écart augmentant quand l'amplitude diminue et indépendant de l'indentation, est caractéristique d'une dissipation liée aux forces attractives.

Le coefficient d'amortissement  $\gamma_{vdw}$ , a été introduit au paragraphe B, il varie en  $A^{-2}$ , et est indépendant de l'indentation. Bien qu'il ait été discuté dans l'hypothèse d'une absence de contact, ce modèle décrit le travail fourni par une force de Van der Waals à un matériau viscoélastique il est donc exploitable que la pointe touche ou non la surface.

Ici la réponse viscoélastique de la surface est supposée ne mettre en jeu que des déformations du réseau de chaînes, sans désenchevêtrement. L'amplitude d'oscillation élevée permettant d'éviter une croissance de nanoprotubérance trop forte avec désenchevêtrement (paragraphe 4.4.1).

Pour évaluer le terme  $\gamma_{vdw} = \frac{1}{\pi\omega_o} \left(\frac{HR}{6}\right)^2 \frac{1}{\Delta^4} \frac{1}{A^2} \frac{1}{k_s} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_{rés}k_s}{\gamma_s}\right)\right]$ , avec

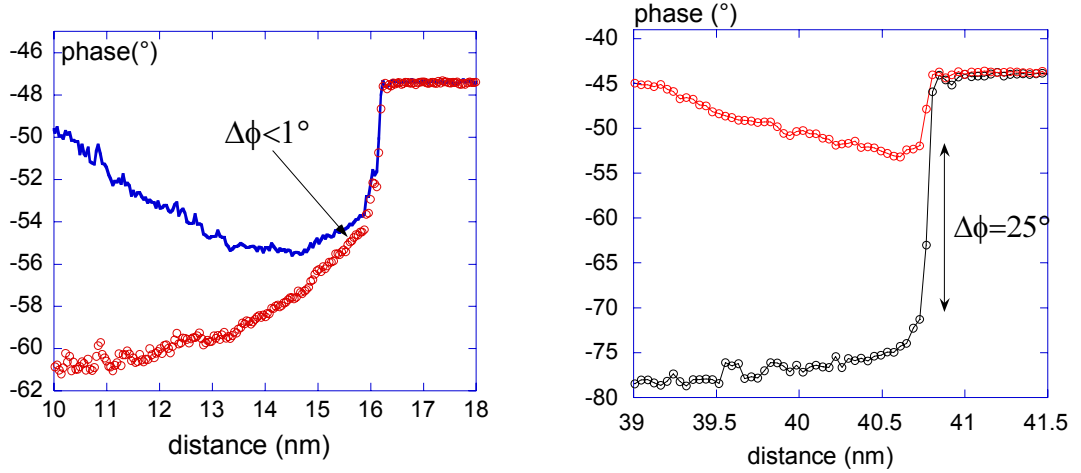


Figure C.1: Courbes d'approche montrant la phase à deux amplitudes d'oscillation libres  $A_l = 15nm$  (à gauche) et  $A_l = 7nm$  (à droite) sur un copolymère tribloc MBM.  $\Delta\phi$  représente l'écart initial (juste après le saut de phase, l'indentation est faible et la dissipation est principalement due aux forces de Van der Waals et non pas à l'indentation de la pointe) entre le retard de phase ne prenant pas en compte de dissipation de l'échantillon (donné par  $\phi = \arcsin(-ua)$ ) et la phase mesurée.

une raideur de l'échantillon  $k_s = G\phi$ , et un coefficient de frottement  $\gamma_s = \eta\phi$ . En prenant un temps de résidence B.2  $\tau_{rés} \approx 10^{-7}s$ , un module  $G \approx 10^8 Pa$ , une viscosité  $\eta \approx 10 Pa s$  (voir résultats des ajustements de la phase page 136) et un diamètre de l'aire de contact  $\phi \approx 10^{-9}m$  on obtient  $\frac{\tau_{rés}k_s}{\gamma_s} \approx 1$ , d'où

$$\gamma_{vdw} = \frac{1}{\pi k_s \omega_o} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{\Delta^4} \frac{1}{A^2} \left( 1 - \frac{1}{e} \right) = \frac{C}{A^2} \quad (C.1)$$

L'amplitude varie pour les courbes d'approche-retrait considérées entre  $47nm$  et  $55nm$ , les variations de  $\gamma_{vdw}$  sont donc faibles sur l'ensemble des courbes et il n'a qu'un effet d'offset sur la phase ou la dissipation. Comme le montre la figure C.2, le terme  $\gamma_{vdw}$  est dominant seulement aux faibles indentations.

L'expression de  $\gamma_{ind}$  utilisée est donnée page 86, équation 3.50, elle est tracée avec  $\eta = 10 Pa s$ , et les valeurs de  $A$  et  $D$  correspondant à la courbe d'approche-retrait en amplitude sur la zone intermédiaire. Le coefficient d'amortissement  $\gamma_{vdw}$  est tracé avec la variation de  $A$  correspondante et  $C = 25 \cdot 10^{-18} m^2$ .

La comparaison entre phases expérimentales et phases théoriques obtenues par



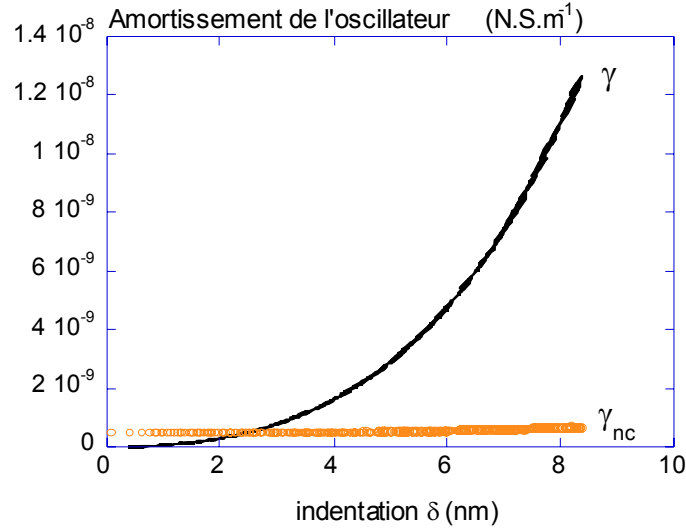


Figure C.2: Comparaison entre les dissipations de l'énergie de l'oscillateur par les forces de Van der Waals  $\gamma_{vdw}$  et par les forces visqueuses lors de l'indentation  $\gamma_{ind}$ .

l'expression 3.50 montre une similitude de forme avec un décalage de phase inférieur à  $0,5^\circ$ , indépendant de l'indentation. L'introduction du terme de dissipation via les forces de Van der Waals,  $\gamma_{vdw} = \frac{C}{A^2}$ , permet d'éliminer ce décalage. Les valeurs des paramètres  $C = \frac{1}{\pi k_s \omega_o} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{\Delta^4} \left( 1 - \frac{1}{e} \right)$  nécessaires pour l'ajustement sont de 18, 23, 38 ( $10^{-25} Nsm$ ) pour les domaines vitreux, intermédiaire et élastomère respectivement. Ces variations sont cohérentes avec la dépendance en  $\frac{1}{k_s}$  de  $C$ , une zone vitreuse ayant une raideur  $k_s$  plus forte qu'une zone élastomère. Le fait que les domaines de plus faible raideur dissipent plus l'énergie de l'oscillateur avait déjà été constaté sur les images de dissipation en non-contact résonant où les zones éclairées (dissipation forte) correspondaient à la phase élastomère (page 114).

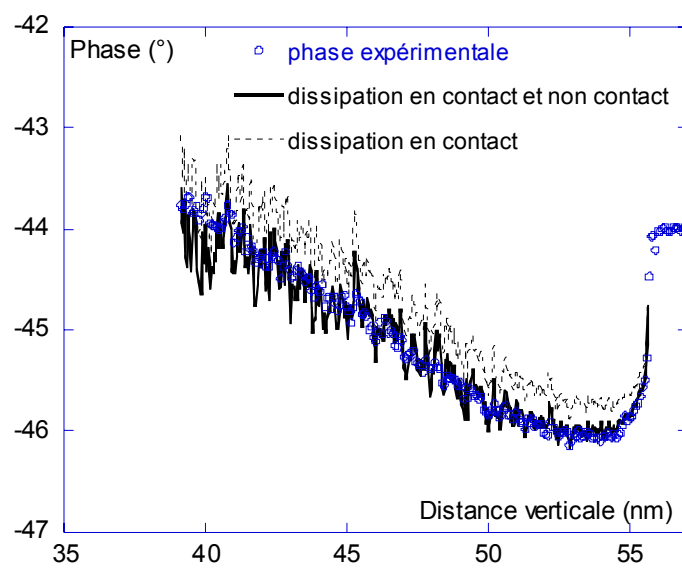


Figure C.3: Ajustement de la phase expérimentale sur une zone intermédiaire entre les phases vitreuses et élastomères par l'expression avec et sans terme  $\gamma_{vdw}$ . Le terme  $\gamma_{vdw}$  apporte un décalage en phase faiblement dépendant de l'indentation.

## Annexe D

# Calcul de la force de traînée sur une portion d'ovoïde.

Il s'agit ici de déterminer la force de traînée rencontrée par une portion d'ovoïde immergée dans un milieu semi-infini, correspondant à la situation décrite au chapitre 3, section 3.5.2. Ce calcul est dû à N.Choimet (2002)[128].

Dans un fluide de viscosité  $\eta$ , la force de traînée  $F_z$  sur un corps présentant une symétrie de révolution par rapport à l'axe  $z$  des coordonnées cylindriques  $(\rho, z, \phi)$  s'obtient par l'expression ([107], page114):

$$F_z = -\pi \int \frac{\partial}{\partial s}(\rho^2 p) ds - 4\pi\eta \int \frac{\partial}{\partial s}(\rho v_\rho) ds + \eta\pi \int \rho^3 \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{E^2 \psi}{\rho^2} \right) ds \quad (\text{D.1})$$

où  $p$  est la pression,  $v_\rho$  la vitesse radiale,  $\psi$  la fonction courant, et  $E^2$  un opérateur différentiel d'ordre 2.  $s$  et  $n$  sont les coordonnées "intrinsèques" de l'objet, définissant la tangente et la normale en chaque point de sa surface (figure D.1).

Si le corps est totalement immergé le chemin d'intégration doit être pris le long d'une section méridienne du corps dans le sens des  $s$  positifs, les bornes inférieure et supérieure étant les points d'intersection de la surface de l'objet et de l'axe de symétrie.

Pour le type d'objet auquel nous sommes intéressés, les coordonnées adaptées sont les coordonnées sphéroïdes prolates  $(\xi, \eta, \phi)$ , pour lesquelles on peut identifier  $\xi$  à  $n$  et  $\eta$  à  $s$ . Elles sont reliées aux coordonnées cylindriques  $(z, \rho, \phi)$  par

$$z + i\rho = c \cosh(\xi + i\eta) = c [\cosh \xi \cos \eta + i \sinh \xi \sin \eta] \quad (\text{D.2})$$

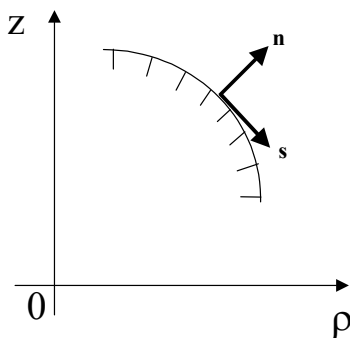


Figure D.1: Représentation des coordonnées cylindriques et des coordonnées intrinsèques  $(n, s)$  d'un objet géométrique.

avec  $c = \sqrt{a^2 - b^2}$ .

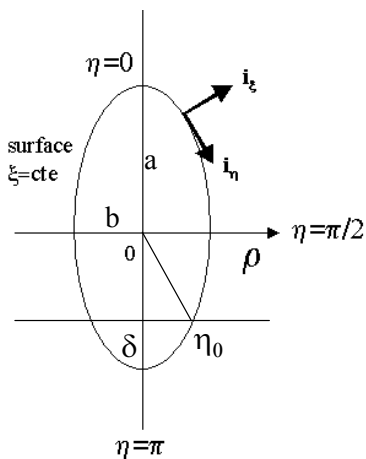


Figure D.2: Représentation des coordonnées prolates  $(\xi, \eta)$  et de leur système d'axes. La surface d'un objet prolate est définie par  $\xi = cte$ .

Par souci de concision on pose

$$\tau = \cosh \xi, \quad \zeta = \cos \eta \tag{D.3}$$

Comme on peut le voir sur la figure D.2 le chemin d'intégration permettant d'obtenir grâce à l'expression D.1 la force de traînée sur un sphéroïde prolate totalement

immergé est  $\int_0^\pi d\eta = \int_1^{-1} d\zeta$ .

Pour calculer la force de traînée  $F_z$  sur un sphéroïde prolate partiellement immergé il s'agit d'intégrer l'expression D.1 sur la partie du chemin sus-mentionné correspondant à la partie immergée de l'objet, soit  $\zeta$  compris entre  $\zeta_0$  et  $-1$  :

$$F_z = - \int_{\zeta_0}^{-1} \frac{\partial}{\partial \zeta} (\rho^2 p) d\zeta - 4\pi\eta \int_{\zeta_0}^{-1} \frac{\partial}{\partial \zeta} (\rho v_\rho) d\zeta + \eta\pi \int_{\zeta_0}^{-1} \rho^3 \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{E^2 \psi}{\rho^2} \right) d\eta \quad (\text{D.4})$$

$$\text{où } \zeta_0 = \cos \eta_0 = \frac{\delta - a}{a}.$$

La fonction courant en coordonnées sphéroïdes prolates est

$$\psi = -\frac{Vc^2}{2D} (\tau^2 - 1)(1 - \zeta^2) \left[ \frac{A}{2} \ln \left[ \frac{\tau^2 - 1}{\tau^2 + 1} \right] - \frac{\tau}{\tau^2 - 1} \right] \quad (\text{D.5})$$

où  $A = \frac{\tau_0^2 + 1}{\tau_0^2 - 1}$  et  $D = \frac{A}{2} \ln \left( \frac{\tau_0 + 1}{\tau_0 - 1} \right) - \frac{\tau_0}{\tau_0^2 - 1}$ . Elle permet d'obtenir la pression  $p$  et la vitesse radiale  $v_\rho$  du fluide:

$$p = \eta \frac{(A - 1)V}{cD} \frac{\zeta}{\zeta^2 - \tau^2} \quad (\text{D.6})$$

$$v_\rho = \frac{U}{2D} \left[ \frac{2\tau^2}{\tau^2 - 1} - A - 1 \right] \frac{\sqrt{\tau^2 - 1} \sqrt{1 - \zeta^2} \zeta}{\tau^2 - \zeta^2} \quad (\text{D.7})$$

De plus (cf. référence [107], pages 105 et 515)

$$E^2 \psi = \frac{1}{c^2} \frac{\tau^2 - 1}{\tau^2 - \zeta^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} + \frac{1}{c^2} \frac{1 - \zeta^2}{\tau^2 - \zeta^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} \quad (\text{D.8})$$

En substituant les expressions D.6, D.7, D.8,  $\rho = c\sqrt{\tau^2 - 1}\sqrt{1 - \zeta^2}$  dans l'expression D.4, et en utilisant  $d\eta = \frac{-d\zeta}{\sqrt{1 - \zeta^2}}$  et  $\frac{\partial}{\partial \xi} = \sqrt{\tau^2 - 1} \frac{\partial}{\partial \tau}$  on aboutit à la force de traînée axiale sur un ovoïde partiellement immergé

$$F_z = \frac{8\pi\eta Vc(\zeta_0 + 1)}{\left( (1 + \tau_0^2) \ln \left( \frac{\tau_0 + 1}{\tau_0 - 1} \right) - 2\tau_0 \right)}$$

qui, sachant que  $c/a = 1/\tau_0$  permet de retrouver l'expression 3.26.

## **RÉSUMÉ:**

Ce travail est une étude des propriétés de matériaux polymères à l'échelle du nanomètre par les modes dynamiques de modulation d'amplitude dit « Tapping » et de modulation de fréquence dit « Non-contact résonant » de la microscopie à force atomique.

Il débute par la détermination des origines physiques du contraste d'images obtenues sur des surfaces de copolymères triséquencés. Ce contraste se révèle être dû aux variations nanométriques des propriétés viscoélastiques.

L'étape suivante est une évaluation des constantes physiques des deux nanophases du copolymère triséquencé par l'analyse des courbes d'approche-retrait en modulation d'amplitude. Pour cela nous décrivons les effets sur l'oscillateur des interactions conservatives et non-conservatives entre la pointe et le polymère.

Puis un résultat expérimental charnière montre qu'en mode modulation d'amplitude avec un facteur de qualité  $Q$  suffisamment élevé un matériau de raideur locale très faible peut apparaître dur pour l'oscillateur, si bien que sa structure non-déformée peut être déterminée. Ce durcissement apparent implique une réduction de l'aire de contact pointe-surface et par conséquent un  $Q$  élevé peut conduire à une amélioration de la résolution sur les matériaux mous en mode modulation d'amplitude. De plus ces résultats montrent que la variation du facteur de qualité  $Q$  permet d'accéder sélectivement aux propriétés mécaniques ou topographiques.

La troisième et dernière partie est une étude de la dynamique dépendante d'échelle d'un polymère fondu enchevêtré, le polyisoprène ou caoutchouc d'Hévéa. Cette étude utilise le mode modulation de fréquence avec un facteur de qualité  $Q$  très élevé. Une transition entre deux types de mouvements moléculaires de temps de relaxation très différents est créée et détectée par l'oscillateur. La transition entre une relaxation moléculaire locale de type Rouse et une relaxation par reptation forcée amène un changement radical de l'énergie à fournir pour maintenir une amplitude d'oscillation constante de la nanopointe.

## ***Nanomechanics and dynamics of polymers studied by intermittent contact force microscopy.***

### **ABSTRACT:**

This work is a study of nanoscale properties of polymers using Tapping and Non-Contact AFM (NC) oscillatory modes of Atomic Force Microscopy.

It starts by the determination of the physical origins of contrast in AFM images of triblock copolymer surfaces. This contrast is shown to be solely due to nanometric variations of viscoelastic properties.

In a next step the local physical constants of the two phases of the copolymer are evaluated. We describe the effects on the oscillation parameters of conservative and non-conservative interaction between the nanotip and the polymer.

Then a turning point experimental result shows that, in Tapping mode, with a sufficiently high quality factor  $Q$  a soft sample can appear as a hard one, so that its unperturbed structure can be revealed. This apparent hardening means a reduction of the minimal tip-sample contact area hence can lead to an improvement of the resolution of soft samples in Tapping-mode. Moreover these result shows that local mechanical-dynamical properties or structure-topography of soft samples can be selectively accessed.

The third part is a study of the scale dependent dynamic behaviour of a melt of entangled polymer chains, an hevea rubber sample, with the NC mode and a very high  $Q$  factor. A transition between two kinds of molecular motions with widely separated relaxation times is stimulated and detected by the AFM oscillator. This transition from a Rouse-like motion to a disentanglement process leads to a drastic change in the energy necessary to maintain a constant oscillation amplitude of the nanotip.

**Spécialité :** Lasers et matière dense. Option nanophysique

**Mots clés :** Microscopie de force dynamique-Contact intermittent- Non contact- Dynamique des polymères. Nanorhéologie- Lois d'échelle.

**Keywords :** Dynamic force microscopy-Intermittent contact-Non contact-Polymer dynamics – Nanorheology-Scaling laws.

**Laboratoire CPMOH  
351, Cours de la libération  
33405 Talence.**

**F. Dubourg Nanomécanique et dynamique des polymères par microscopie de force en contact intermittent 2002**