



HAL
open science

Etude du comportement mécanique de la paroi cellulaire du bois par Microscopie à Force Atomique

Karl Bytebier

► **To cite this version:**

Karl Bytebier. Etude du comportement mécanique de la paroi cellulaire du bois par Microscopie à Force Atomique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00648700

HAL Id: tel-00648700

<https://theses.hal.science/tel-00648700>

Submitted on 6 Dec 2011

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.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

*Discipline: Mécanique et Génie Civil
Ecole doctorale: Information, Structures, Systèmes*

**Etude du comportement mécanique de la paroi
cellulaire du bois par Microscopie à Force Atomique**

par

Karl Bytebier

Soutenue publiquement le 19 décembre 2009

Jury

M. Troyon (Professeur des Universités, LMEN, Reims)	Rapporteur
E. Toussaint (Maître de Conférences, LMI, Aubière)	Rapporteur
J. Gril (Directeur de Recherche CNRS, LMGC, Montpellier)	Directeur de Thèse
H. Maigre (Maître de Conférences, LAMCOS, Lyon)	Examineur
G. Lévêque (Professeur des Universités, IES, Montpellier)	Examineur
P. Gall-Borrut (Professeur des Universités, IES, Montpellier)	Examineur

Membres invités

O. Arnould (Maître de Conférences, LMGC, Montpellier)
R. Arinero (Maître de Conférences, IES, Montpellier)

Remerciements

Mes premiers remerciements sont adressés aux membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Evidemment, ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien sans l'implication de Joseph Gril, mon directeur de thèse, mais aussi d'Olivier Arnould et Richard Arinero (pour le LMGC et l'IES respectivement), qui ont su me guider au cours de ces trois années, et me motiver en trouvant les mots justes aux moments les plus opportuns.

Bien sûr, je n'oublie pas les nombreuses personnes qui ont su m'apporter leurs conseils et leur expertise dans différents domaines. Je ne citerai pas tout le monde, mais je souhaite que certains noms figurent ici.

En premier lieu, mes pensées vont à Chantal Romano, secrétaire de l'équipe Mécanique de l'Arbre et du Bois, dévouée à la cause des thésards, sans qui la vie au labo serait bien plus compliquée.

Je remercie dans son ensemble l'équipe MAB pour toutes ces discussions si riches d'enseignements, en soulignant bien sûr les échanges avec Bruno Clair, qui m'a initié au monde du bois et a apporté toutes ses connaissances en termes d'anatomie pour l'interprétation des différents résultats obtenus au cours de ma thèse.

Même si je n'étais qu'un utilisateur de l'AFM extérieur à l'IES, je n'en oublie pas pour autant les quelques personnes que j'y ai côtoyées : Messieurs Paul Girard et Michel Ramonda, spécialistes de la machine qui m'ont dépanné plusieurs fois.

La vie de doctorant ne serait pas ce qu'elle est sans d'autres doctorants, je vais donc ici même, donner les noms de mes facétieux complices.

Je commence par celui qui a commis l'irréparable en même temps que moi : Bertrand Marcon, ou Monsieur « week-end à rallonge » (tu permets que je m'inspire de tes propres remerciements ?), puisse l'avenir t'être doux et plein de voyages dans des trains à l'autre bout du monde.

Ah, la petite touche d'exotisme : Jana Dlouha, qui, à l'heure où j'écris ces quelques lignes, est en vacances post doc au Japon. Merci pour tout et plus encore.

Maintenant, quelqu'un qui râle encore plus que moi (c'est possible !!) et qui n'a que trop tardé à rejoindre LE bureau: Cédric Montero, en colère contre le système, contre un certain fabricant de voitures français (*on est au courant Monsieur*), et qui est en train de rédiger son manuscrit (héhé !). Bon courage.

Enfin, et pas des moindres, quelqu'un qui connaît les vraies valeurs (en tout cas qui sait jouer sur un sol altéré) : Julien Colmars, qui a commencé comme petit stagiaire de rien du tout même pas digne d'un regard mais qui s'est avéré être un sacré comparse. Toi aussi, bon courage pour la rédaction, n'oublie pas qui tu es (ndlr : phrase mystérieuse sans aucun lien avec le reste du texte).

Hop hop hop ! Si je l'oublie je vais avoir droit à une scène : Céline Bytebier, épouse aimante et soutien moral de tous les instants, merci de m'avoir supporté.

Sommaire

CHAPITRE 1 LE BOIS: DE SON ORIGINE BIOLOGIQUE A SES

CARACTERISTIQUES MECANIQUES	9
A. Anatomie du bois	10
1. Description générale	10
2. Le bois à l'échelle du cerne	12
3. Le bois à l'échelle de la cellule	14
4. Les constituants chimiques du bois	17
B. Propriétés mécaniques du bois	20
1. Les propriétés mécaniques des constituants chimiques du bois	22
2. Les propriétés mécaniques à l'échelle des parois cellulaires	25
3. Les propriétés mécaniques à l'échelle des fibres et du tissu	29
4. Analyse des mesures des propriétés mécaniques de la couche S2 des cellules de bois	31
5. Conclusions	33

CHAPITRE 2 LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE: OUTIL

DE CARACTERISATION A L'ECHELLE SUBMICROMETRIQUE	37
A. Description de l'AFM	38
1. Principe général	38
2. Le microlevier : le cœur de l'AFM	39
3. Le système de mesure de la déflexion du levier	40
4. Les forces d'interaction	40
B. Les différents modes d'imagerie de l'AFM	42
1. Le mode contact	43
2. Le mode non-contact	44
3. Le mode contact intermittent	44
C. L'AFM en tant qu'outil de caractérisation mécanique	45
1. Mécanique du contact	45
2. Les courbes force/déplacement	49
3. Les modes à "contact vibrant"	54
D. Conclusions	60

CHAPITRE 3 CARACTERISATION MECANIQUE PAR AFM EN MODE

CONTACT RESONNANT	63
A. Principe de fonctionnement du mode contact résonnant	64
1. Principe pratique	64
2. Les spectres de résonance	65
3. Dynamique du levier en vibration	68
4. Imagerie mécanique	71
B. Calibration	74
1. Calibration de la raideur du levier	74
2. Calibration du rayon de la pointe	85
3. Réponse expérimentale du levier	93

CHAPITRE 4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL: PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ETALONNAGE DES MATERIAUX DE REFERENCE 99

A. De l'arbre à l'échantillon	100
1. La mise en forme initiale	101
2. Mesure de l'angle des microfibrilles	105
3. L'inclusion et la mise en forme finale	108
B. Etalonnage des matériaux de référence	112
1. Caractérisation macroscopique basses fréquences par DMA	113
2. Caractérisation microscopique basse fréquence par nanoindentation et nanoDMA.	117
3. Caractérisation macroscopique hautes fréquences par propagation d'ultrasons	131
4. Conclusion sur les mesures des propriétés mécaniques des matériaux de référence	138
C. Conclusions	138

CHAPITRE 5 RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE CHATAIGNIER 141

A. Résultats préliminaires	142
1. L'imagerie par AFM	142
2. Mesure des propriétés mécaniques du bois	146
B. Quantification des résultats	149
1. Quantification des propriétés viscoélastique des couches de la paroi cellulaire à partir des spectres de résonance	149
2. Cartographie des propriétés mécaniques du bois	152
3. Mise en évidence des artefacts de coupe sur les propriétés mécaniques apparentes du bois	154
4. Vers la détermination de la matrice de rigidité de la paroi cellulaire	159
5. Conclusion	161

Introduction

L'étude du bois en tant que matériau a mis en évidence de grandes variabilités dans ses comportements. Répondant à un besoin physiologique donné (changement des besoins selon les saisons, accès à la lumière, topographie et composition du sol sur lequel l'arbre se développe, résistance au vent...), la production de bois a tout pour différer d'un arbre à un autre et souvent encore plus au sein d'un même arbre. Si à cela on ajoute l'influence de paramètres tels que la température et l'hygrométrie une fois le bois débité, la mise en place de bases de données fiables sur les propriétés mécaniques macroscopiques du bois semble délicate. Ceci a amené les scientifiques à s'intéresser au bois à une échelle à laquelle il serait possible de définir un élément de base dont les propriétés seraient plus "fiables". Ainsi, petit à petit, on est passé du bois à l'échelle du cerne, au bois à l'échelle des cellules, puis des parois cellulaires, et même jusqu'aux composés chimiques élémentaires de la matière ligneuse. Différentes techniques sont utilisées comme l'indentation, la traction sur fibres isolées, ou bien encore la microscopie à force atomique.

L'utilisation de la microscopie à force atomique au sein de l'équipe Mécanique de l'Arbre et du Bois du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil date des travaux de thèses de Bruno Clair. A cette époque, celui-ci cherchait dans une partie de sa thèse, à mettre en évidence les processus de retrait au séchage de la paroi cellulaire. Plusieurs techniques et méthodes avaient alors été utilisées, dont la microscopie à force atomique. C'était le point de départ de la collaboration avec une équipe du Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique (LAIN), spécialiste de la technique sur l'Université Montpellier 2, aujourd'hui devenu une partie de l'Institut d'Electronique du Sud.

Ces travaux visaient dans un premier temps à montrer l'influence du séchage sur le retrait des différentes couches de la paroi cellulaire en mesurant la topographie de la surface d'un échantillon de bois. Les premiers résultats étaient concluants. Pourquoi alors ne pas explorer plus avant cette technique et notamment ses capacités dans le domaine des études des propriétés mécaniques ? La mise au point en parallèle par Richard Arinero, étudiant en thèse au LAIN à la même période, de nouvelles techniques AFM, et particulièrement la méthode du contact résonnant, allait être à l'origine de nouvelles voies d'investigation des propriétés mécaniques du bois à l'échelle de la paroi cellulaire. Les premiers résultats, qualitatifs, obtenus par Bruno Clair et Richard Arinero, ont permis de mettre en évidence des différences de comportement mécaniques des couches de la paroi cellulaire jusqu'alors principalement théoriques.

C'est dans la continuité de ces travaux que s'inscrit cette thèse, avec pour objectif la mise au point de protocoles expérimentaux (préparation d'échantillons de bois, calibration de des différents paramètres intervenant dans les mesures par AFM...) visant la quantification des propriétés mécaniques à l'échelle des couches de la paroi cellulaire de bois.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation du bois en tant que tissu biologique, avec la présentation de sa structure cellulaire et notamment l'arrangement des parois cellulaires et les propriétés mécaniques connues à ce jour.

Vient ensuite la partie concernant la microscopie à force atomique, avec une description de son principe de fonctionnement et des différentes utilisations qu'il en est fait, et plus particulièrement ses aptitudes dans le domaine de la caractérisation mécanique.

Dans le troisième chapitre, la technique du contact résonnant que nous avons utilisée sera abordée plus en détail. On y abordera le principe de la méthode, l'application de cette méthode à la détermination de propriétés mécaniques et l'imagerie. On s'attardera en particulier sur les différentes phases de calibration de la raideur du microlevier et du rayon de sa pointe. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux de référence seront présentés.

Le quatrième chapitre sera dédié à tous les aspects de la préparation des échantillons de bois, avec une description détaillée des différentes étapes. Les différentes méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux de référence utilisés dans le chapitre précédents seront décrites pour enfin être comparées.

Le cinquième et dernier chapitre présentera les résultats obtenus sur le bois. On y expliquera l'influence de la préparation des échantillons sur les images observées, et en particulier les effets de coupe. On présentera les résultats quantitatifs obtenus par étalonnage à l'aide de matériaux de référence. Enfin, les premiers résultats visant à la caractérisation des propriétés de la paroi cellulaire, voire des composants de l'ultrastructure, dans plusieurs directions seront présentés.

Chapitre 1

Le bois: de son origine biologique à ses
caractéristiques mécaniques

Le bois est un matériau complexe, présentant une structure composite multiéchelles. Il présente, en particulier dans la direction du fil, un excellent rapport propriétés mécaniques/masse volumique (*i.e.*, propriétés spécifiques). Cette caractéristique provient de sa structure anatomique à la fois composite et hautement hiérarchisée. On distingue l'échelle macroscopique, celle du cerne, visible à l'œil nu, l'échelle microscopique, au niveau des cellules, et l'échelle de l'ultrastructure, au niveau des parois cellulaires et en-dessous.

A. Anatomie du bois

1. Description générale

Le bois, avant d'être un matériau, est un ensemble de tissus (ensemble de cellules ayant la même fonction) organiques assurant différentes fonctions dans l'arbre par le biais de différents types de cellules. Il assure à la fois un rôle de soutien mécanique, de réseau de conduction de la sève brute, de stockage de substances nutritives mais aussi de protection contre les agents de dégradation (insectes, champignons...) et de "muscle" pour la réorientation des axes (tronc, branches) [Mouliou *et al.*, 2006].

On peut distinguer les deux grandes classes d'arbres que sont les résineux (ou gymnospermes ou encore conifères) et les feuillus (ou angiospermes), chacune ayant développé une "stratégie" particulière. En effet, les résineux, plus anciens, ont opté pour une solution "simple" : un seul type de cellules, les trachéides, se charge des fonctions de conduction (cellules à parois fines et large lumen) (fig. I.1), de soutien (cellules à parois épaisses et lumen étroit) et de moteur actif à la réorientation dans la direction axiale, le stockage étant assuré par des cellules radiales et axiales, les parenchymes. Les feuillus ont pour leur part développé un système plus complexe, composé de cellules spécialisées : le soutien mécanique et le rôle de moteur actif de la réorientation sont assurés par les fibres, cellules de faible diamètre aux parois relativement épaisses, la conduction de la sève brute par des vaisseaux longs, assemblage de cellules courtes de grand diamètre aux parois relativement fines, et le stockage, comme pour les résineux, par des parenchymes. Dans les deux cas, la protection vis-à-vis des agents de dégradation est globalement assurée par la présence (ou non) de substances chimiques appelées extractibles. La dureté du bois (densité) peut aussi jouer un rôle.

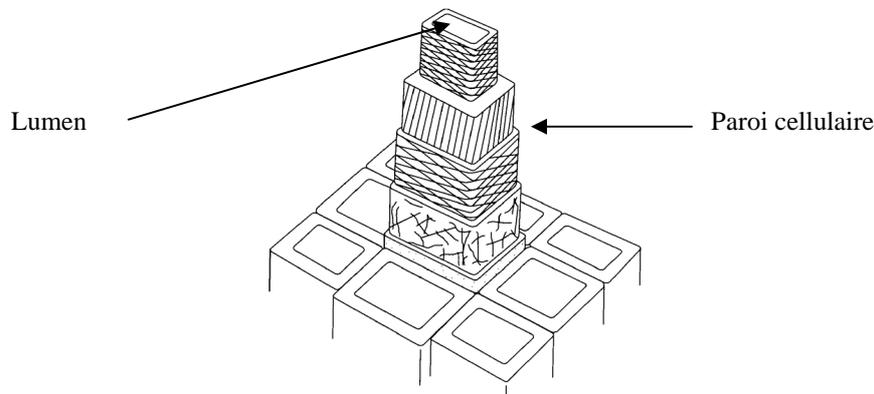


fig. I.1: cellules de bois, qui se présentent sous la forme de "tubes", dont la paroi est composée de couches. Le trou central est le lumen.

La différenciation des cellules a lieu au niveau de l'assise génératrice libéro-ligneuse, ou cambium (fig. I.2). Cette fine couche de cellules initiales, située à la périphérie de la tige entre

le liber (partie interne de l'écorce) et le bois, est à l'origine de la croissance en diamètre de l'arbre, elle peut se diviser et générer de nouvelles cellules de bois (ou xylème) vers l'intérieur de l'arbre et de liber (ou phloème) vers l'extérieur de l'arbre [Fahn, 1990]. Dans un premier temps, ces cellules nouvellement formées sont souples et contiennent un protoplasme (noyau et cytoplasme). Au cours de la phase dite de maturation (fin de la différenciation), la paroi des cellules s'épaissit par l'apparition de différentes couches, formant une nouvelle paroi dite secondaire, dont la composition chimique et l'arrangement structurel varient. La plupart des cellules (sauf les parenchymes) perdent ensuite leur contenu et meurent. C'est à ce moment que chaque cellule prend son rôle définitif, que la paroi se lignifie et que se mettent en place les contraintes dites de maturation : au cours de cette phase, la nouvelle cellule a tendance à rétrécir dans la direction longitudinale [Boyd, 1972], mais cette déformation est bloquée par l'adhésion aux cellules plus anciennes, plus rigides. Ainsi, la nouvelle cellule est précontrainte en tension tandis que, de par l'équilibre mécanique, les cellules directement plus anciennes, initialement elles aussi en tension, le sont un peu moins, et de proche en proche, la tension devient compression, pour au final obtenir un faciès de distribution des précontraintes allant de la tension (périphérie de l'arbre) à la compression (cœur de l'arbre) (fig. I.3) [Archer, 1986; Fournier *et al.*, 1991]. Ce champ de distribution de contraintes internes auto-équilibrées permet à la tige d'avoir une meilleure résistance à la flexion (e.g., vent, poids propres, poids des fruits pour les branches) car les cellules en périphérie restent globalement toujours en tension et elles résistent mieux à des contraintes de traction que de compression (e.g., problème de flambement de leurs parois).

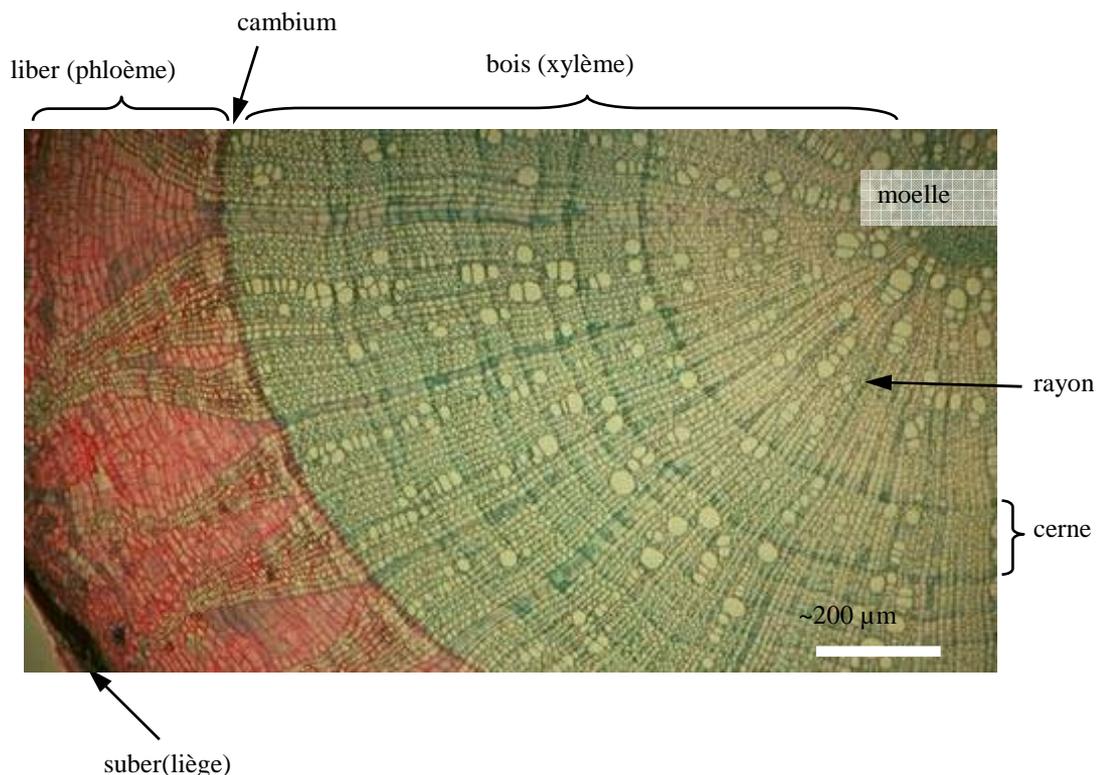


fig. I.2: coupe anatomique transversale d'un tronc de tilleul (8 ans) d'après [www.snv.jussieu.fr/bmedia/bois/index.htm]

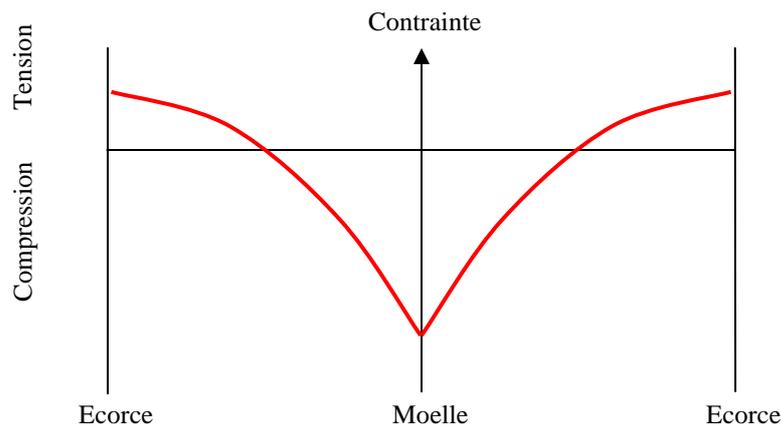


fig. I.3: répartition des contraintes symétrique de croissance dans le tronc d'après [Fournier et al., 1991]

Cette capacité à générer des contraintes de croissances pour augmenter sa résistance mécanique permet aussi à l'arbre de contrôler l'orientation de ses axes (pour redresser sa tige après une tempête par exemple). Cette stratégie de redressement repose sur la mise en place d'un champ de contraintes de croissance asymétriques générant ainsi un moment permettant de fléchir la tige [Archer, 1986; Alméras *et al.*, 2005] ou de contrer l'effet de l'incrément de poids propre dû à la croissance [Alméras *et al.*, 2009]. Celui-ci est obtenu par des différences de vitesses de croissances secondaires entre deux cotés de la tige et/ou par la création d'un type de bois particulier d'un côté de la tige : le bois de réaction. Encore une fois, on peut distinguer deux stratégies différentes, en plus de la possibilité de différence de croissance entre les deux faces du tronc (excentrement). Les conifères créent du bois de compression sur la face inférieure du tronc, les cellules en phase de maturation ayant tendance à gonfler dans la direction axiale [Timell, 1986], alors que la plupart des feuillus ont pour leur part opté pour la solution inverse, ils créent du bois de tension sur la face supérieure du tronc en accentuant le phénomène de mise en tension des cellules. Certaines espèces de feuillus développent des cellules de bois de tension ayant une morphologie particulière avec une paroi comportant une couche gélatineuse dite G [Clair *et al.*, 2006].

2. Le bois à l'échelle du cerne

L'observation à l'œil nu de la section d'une tige permet déjà observer le caractère hétérogène du bois (fig. I.4), notamment par la présence de différentes zones. La première à partir de la moelle est le duramen, elle est constituée de cellules mortes, et n'a qu'un rôle de soutien mécanique. La mort des cellules est accompagnée par la sécrétion de phénols oxydés (extractibles), favorisant la durabilité du bois et qui peuvent dans certains cas être à l'origine d'une pigmentation particulière. Vient ensuite une zone appelée aubier, souvent plus claire, qui est une zone comportant de l'ordre de 10% de cellules vivantes (*i.e.*, les parenchymes [Navi, 2005]). C'est là qu'a lieu la conduction (montée) de la sève brute (principalement en périphérie). Enfin, on peut distinguer le cambium, couche très fine à la périphérie de l'aubier, puis l'écorce.

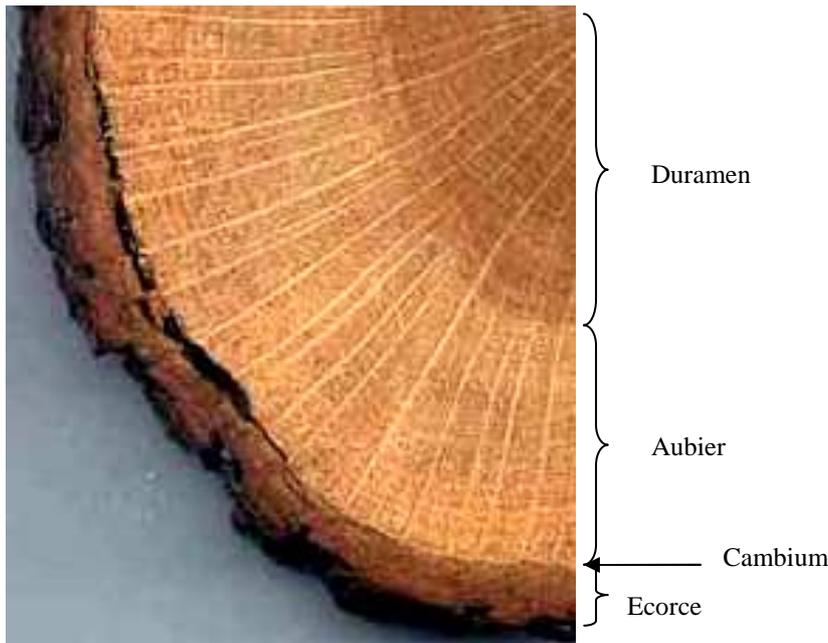


fig. I.4: coupe transversale de chêne sur laquelle on peut observer différentes zones d'après
[www.snv.jussieu.fr/bmedia/bois/index.htm]

Les observations à cette échelle mettent aussi en évidence, pour les arbres des zones tempérées, l'aspect saisonnier de leur croissance et l'évolution des besoins physiologiques au cours de l'année (fig. I.5). Au printemps, l'arbre, sortant d'une période d'inactivité avec des conditions climatiques hivernales ayant pu conduire à des embolies des vaisseaux, a besoin d'un maximum de substances nutritives et d'eau, il favorise donc les cellules dédiées à la conduction (les vaisseaux). En conséquence, le bois produit est généralement relativement poreux et de couleur claire, c'est le bois initial ou de printemps. Durant l'été et jusqu'au début de l'automne, les besoins en conduction sont moindres, l'arbre produit alors le bois dit final ou d'été, plus dense et composé principalement de fibres et assurant ainsi son soutien mécanique. L'ensemble des deux zones s'appelle un cerne, la transition entre les deux peut être plus ou moins marquée selon les essences.

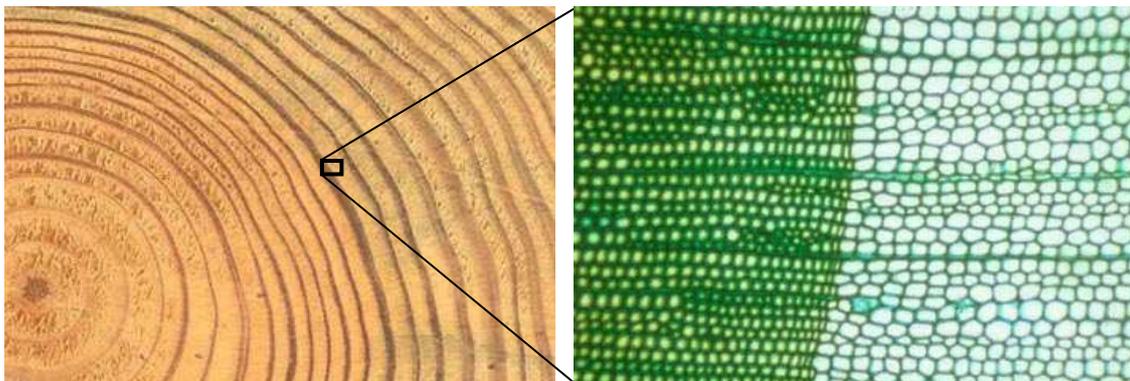


fig. I.5: a) exemple de bois (pin) présentant des cernes bien marqués, signe de l'alternance entre les croissances initiale et finale, b) à gauche, des cellules de bois final aux parois épaisses et aux lumens étroits; à droite, des cellules de bois initial, dont le lumen est plus large et les parois fines. D'après
[www.snv.jussieu.fr/bmedia/bois/index.htm]

Cette structure, due aux modes de division et de croissance des cellules dans l'arbre, amène trois directions principales d'anisotropie (fig. I.6): la direction longitudinale (L), dans la direction des fibres, la direction radiale (R), dirigée du cœur vers l'écorce, et la direction tangentielle (T). Ces directions sont associées à des plans caractéristiques : transverse (perpendiculaire à L), plan radial (perpendiculaire à T et passant par la moelle) et tangentiel (perpendiculaire à R et ne passant pas par la moelle).

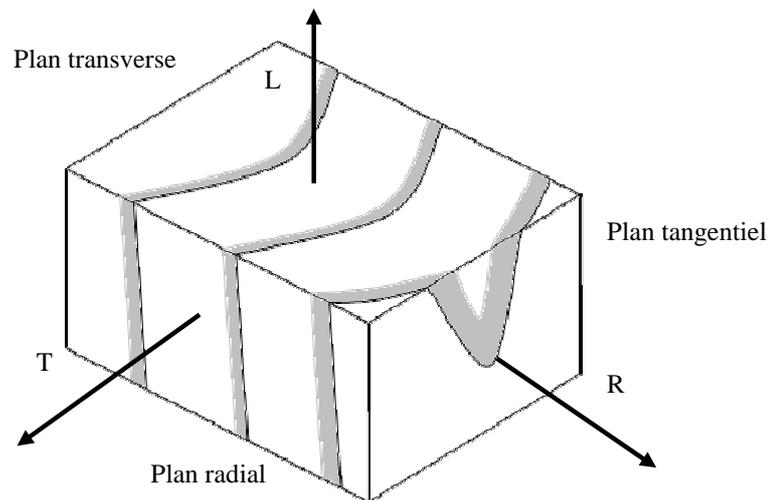


fig. I.6: plans de référence du bois

3. Le bois à l'échelle de la cellule

Les cellules sont l'élément de base du bois duquel dépendent les propriétés aux échelles supérieures. La disposition des cellules, en "nid d'abeilles", définit le plan ligneux (fig. I.7).

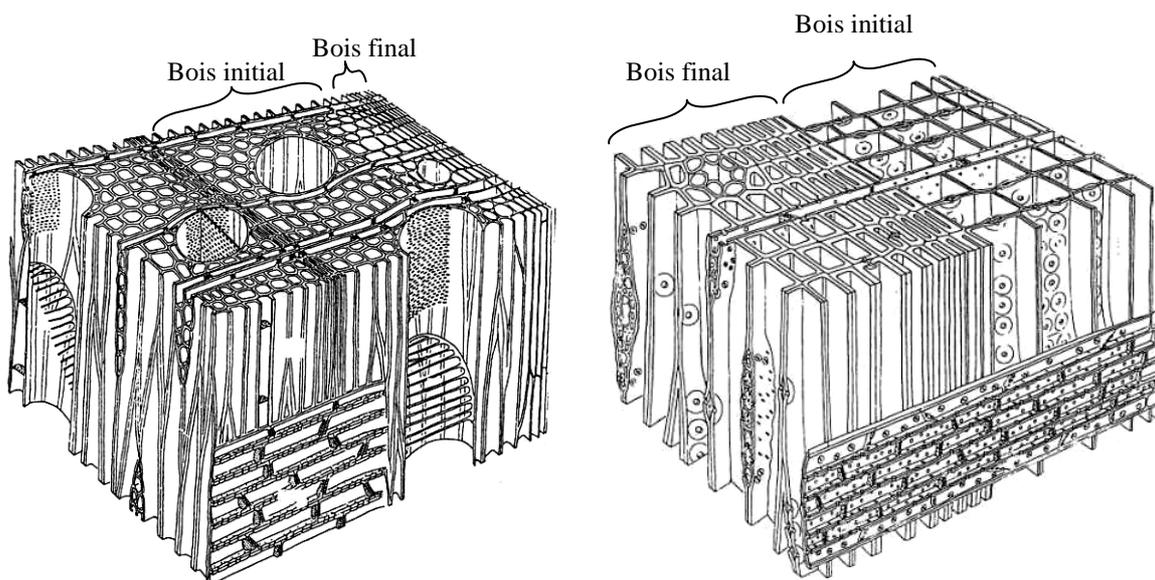


fig. I.7: a) plan ligneux typique d'un feuillu et b) celui d'un résineux (la croissance ayant eu lieu de la gauche vers la droite) d'après [Placet, 2006]

Après division au niveau du cambium, les cellules se différencient au cours tout d'abord d'une phase de croissance cellulaire: la cellule n'a qu'une paroi primaire fine, qui grandit dans la direction radiale et dans la direction longitudinale par croissance intrusive (fig. I.8). Cette première phase est suivie d'une phase de développement correspondant à la formation progressive d'une paroi, dite secondaire, par dépôt couche par couche, vers l'intérieur de la cellule, de microfibrilles de cellulose semi-cristalline enrobées dans une matrice d'hémicelluloses (fig. I.9). Cette phase est en général suivie de la lignification de la paroi cellulaire. On appelle généralement maturation la fin de la différenciation cellulaire où la paroi a pratiquement atteint son épaisseur finale mais continue d'être le siège de modifications chimiques induisant une évolution importante de ses propriétés mécaniques (*i.e.*, passage de faiblement rigide et très extensible à fortement rigide et peu extensible).

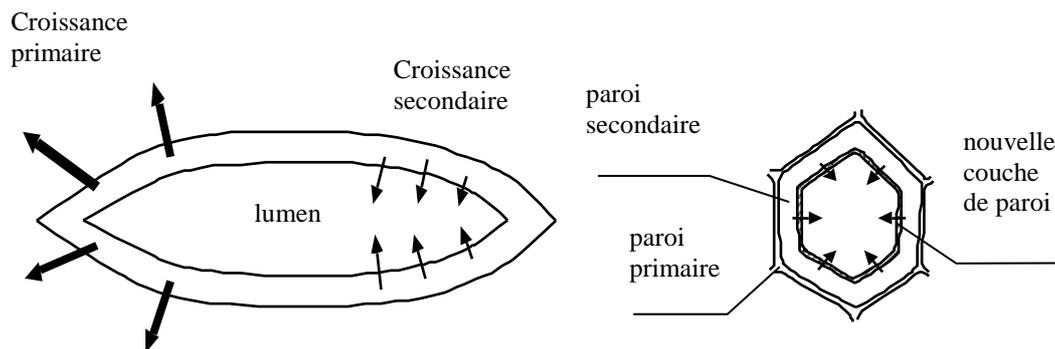


fig. I.8: vue en coupe longitudinale et transversale d'une cellule en cours de différenciation : croissance primaire et secondaire.

Chaque couche présente une composition et une structure particulières qui lui confèrent un comportement mécanique propre :

- **La lamelle mitoyenne** : présente dès la formation de la cellule et principalement composée de substances pectiques et de lignines mais pas de cellulose, elle constitue le lien entre les cellules. Son épaisseur est de l'ordre de 0,5 à 1,5 μm .
- **La paroi primaire** : présente elle aussi dès la fin de la division de la cellule. On l'associe souvent à la lamelle mitoyenne (*i.e.*, "compound middle lamella" ou CML) car elles ne sont pas distinctes en microscopie optique. En effet, d'une épaisseur de 0,1 μm dans l'arbre, elle rétrécit jusqu'à 0,03 μm après séchage du bois du fait de sa grande teneur en eau. Elle est principalement constituée de lignine et d'hémicelluloses, déposées dans un réseau de microfibrilles de cellulose sans orientation particulière.

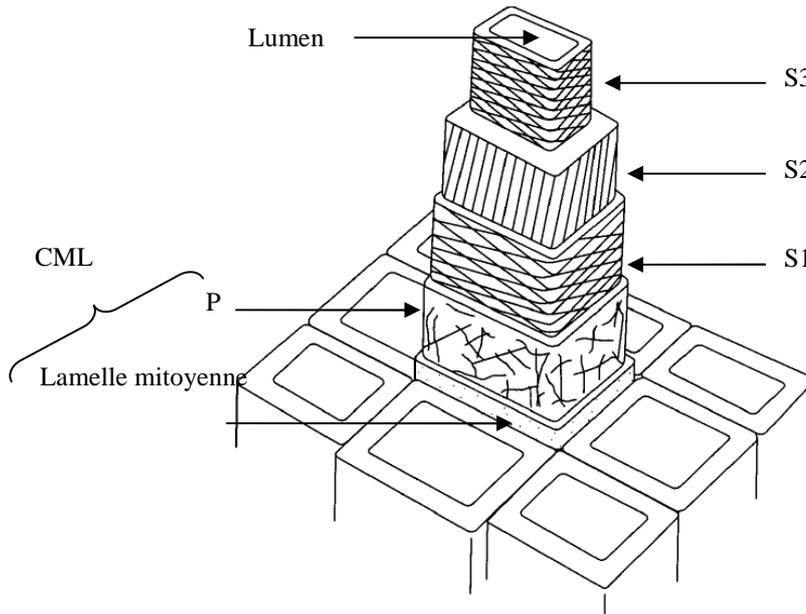


fig. I.9: la cellule est composée de plusieurs couches : la paroi primaire, la paroi secondaire comprenant trois couches S2, S2 et S3, et la lamelle mitoyenne servant de jonction entre les cellules. D'après [Norimoto *et al.*, 1989]

- La paroi secondaire** : formée par dépôts successifs après que la cellule a atteint ses dimensions définitives, elle est composée principalement de cellulose, sous forme de microfibrilles, mais contient aussi de la lignine et des hémicelluloses. L'angle que font les microfibrilles de cellulose avec l'axe de la cellule (*i.e.*, fibre) est appelé angle des microfibrilles noté AMF (fig. I.10). La paroi secondaire est composée de trois couches. La couche externe S1, d'une épaisseur de 0,1 à 0,35 μm (soit 5 à 10% de l'épaisseur de la paroi cellulaire), est constituée de microfibrilles de cellulose disposées en hélices orientées avec un AMF de 60 à 80°, tantôt de type S (pas à gauche), tantôt de type Z (pas à droite), formant ainsi un réseau croisé contribuant à la résistance mécanique dans le plan transverse. La couche S2, qui est la partie la plus volumineuse de la paroi cellulaire (1 à 10 μm d'épaisseur, soit de l'ordre de 80% de l'épaisseur totale de la paroi), est constituée principalement de microfibrilles de cellulose parallèles, ayant un AMF de 0 à environ 30°, elle représente la principale contribution au comportement mécanique longitudinal du bois. Enfin, la couche interne S3, d'une épaisseur de 0,5 à 1,1 μm , constituée de microfibrilles de cellulose dont l'orientation avec l'axe de la cellule forme un angle de 60 à 90°, garantit une certaine résistance au flambement en cas de compression ainsi qu'une résistance à la pression dans le lumen dans le cas de la conduction hydraulique. Dans le cas du bois de tension (fig. I.11) dit à couche gélatineuse, la couche S2 est plus fine et une couche supplémentaire G très épaisse, comportant un taux de microfibrilles de cellulose supérieur à celui de la S2, avec un AMF de 0°, et enrobé dans une matrice gélatineuse d'hémicellulose [Clair *et al.*, 2008] sans lignine est présente à l'intérieur de la cellule généralement en plus de la couche S2. Le bois de compression, au contraire, ne comporte pas de couche particulière mais un AMF très élevé (*e.g.*, de 30 à 50°) dans la couche S2 et moins de cellulose (de l'ordre de 20 à 30%) et plus de lignine (de l'ordre de 40%).

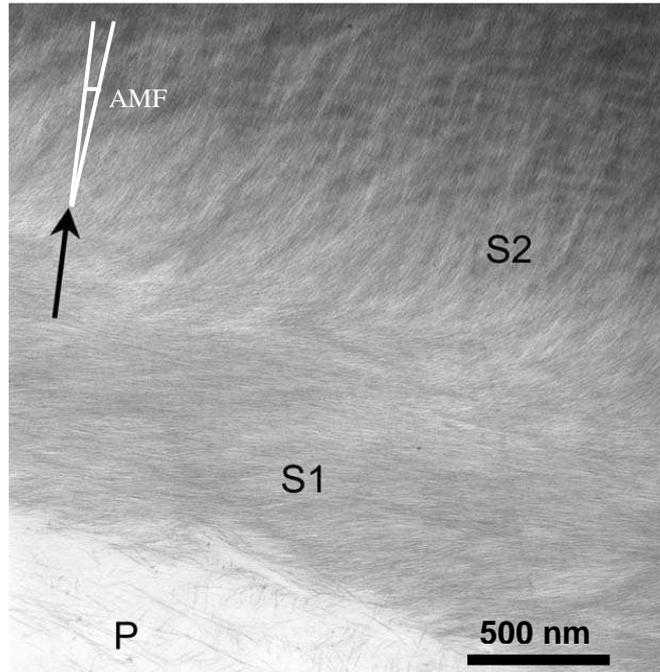


fig. I.10: vue en microscopie électronique en transmission de la paroi cellulaire de pin (*Pinus radiata*) mettant en évidence l'orientation des microfibrilles de cellulose dans les différentes couches de la paroi. La flèche indique l'axe de la fibre avec la définition de l'angle des microfibrilles AMF dans la couche S2. D'après [Donaldson et al., 2005].

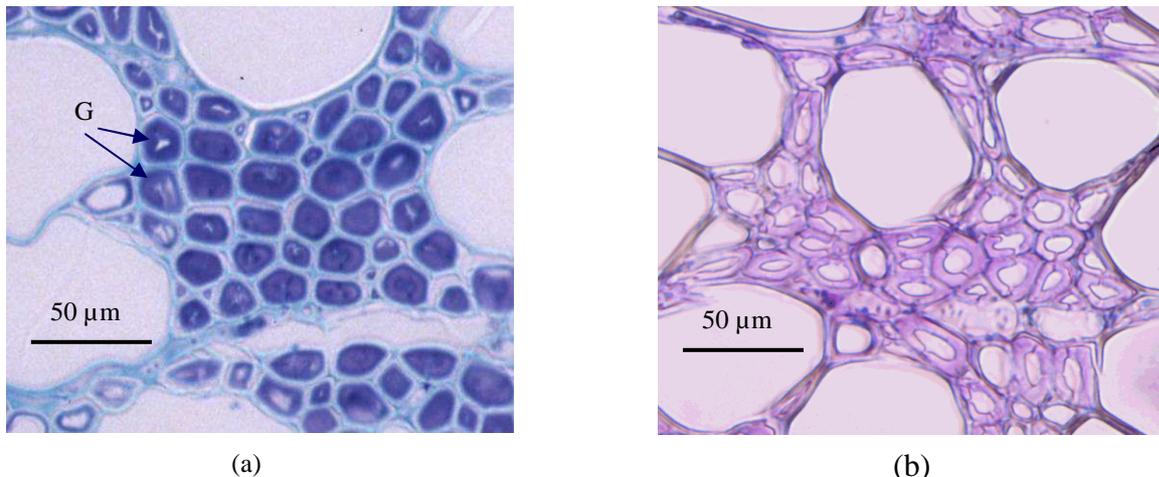


fig. I.11: vue en microscopie optique d'une coupe transversale de a) bois de tension avec présence de la couche G et de b) bois normal (B. Clair).

4. Les constituants chimiques du bois

Comme on l'a déjà vu dans les parties précédentes, le bois est composé de trois constituants chimiques principaux : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. La répartition de ces constituants varie d'une couche à l'autre [Panshin *et al.*, 1970] (figs. I.12 et I.13). Il existe en plus d'autres constituants appelés extractibles, en quantité très faible, qui contribuent généralement peu aux propriétés mécaniques du bois [Brémaud, 2006], mais lui donnent principalement sa couleur, son odeur et améliorent sa durabilité.

La cellulose est le composant majeur du bois (tableau I.1). C'est un polymère cristallin à environ 70%, organisé en microfibrilles très élancées (élancement supérieur à 10000) de 1 à 5nm de diamètre, elles-mêmes regroupées en agrégat [Salmén, 2004] [Xu *et al.*, 2007] (figs. I.14 et I.15). Les microfibrilles constituent en quelque sorte des fibres (par analogie avec un matériau composite), enrobés d'hémicelluloses et insérées dans une matrice de lignine (fig. I.14).

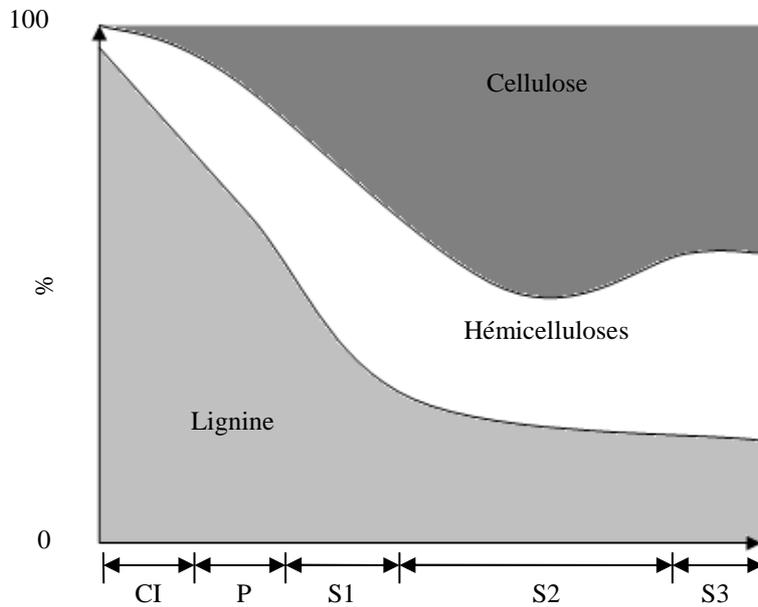


fig. I.12: ordre de grandeur de la répartition (en %) des différents constituants principaux de la paroi cellulaire en fonction de la couche considérée d'après [Panshin *et al.*, 1970]

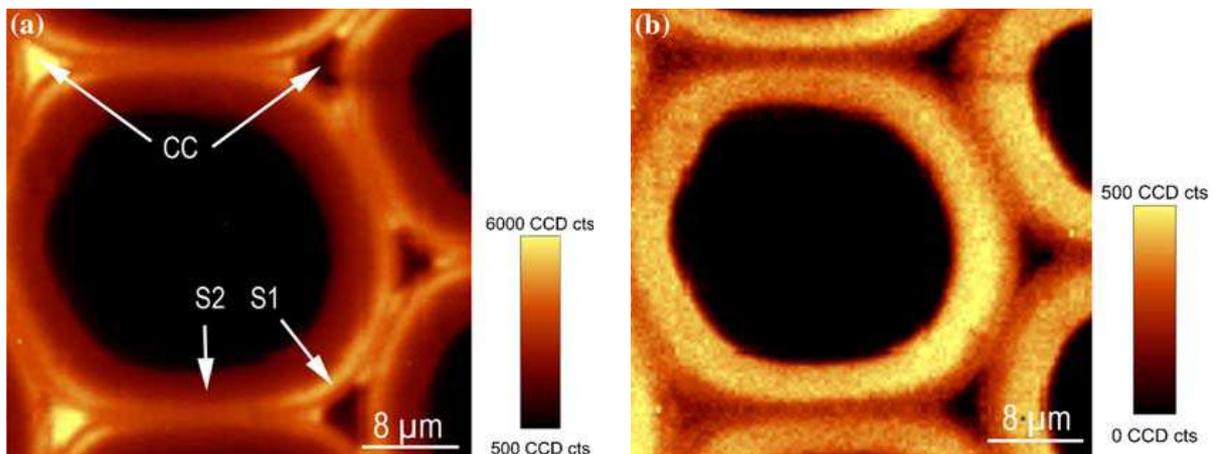


fig. I.13: cartographie en microscopie Raman de la concentration en a) lignine (1539-1709 cm^{-1}) et en b) cellulose (350-400 cm^{-1}) dans du bois de compression d'épicéa [Konnerth *et al.*, 2009].

	Composition (%)	Nature polymérique	Fonction
Cellulose	45 - 50	Molécule linéaire à 70 % cristalline	Fibre
Hémicelluloses	20 - 25	Molécule ramifiée amorphe	Matrice
Lignine	20 - 30	Réticulé tridimensionnel amorphe	Matrice
Extractibles	0 - 10	Molécule polymérique	Elément de protection

tableau I.1: composants chimiques du bois, ordre de grandeur de la composition, natures et fonctions.
D'après [Navi, 2005]

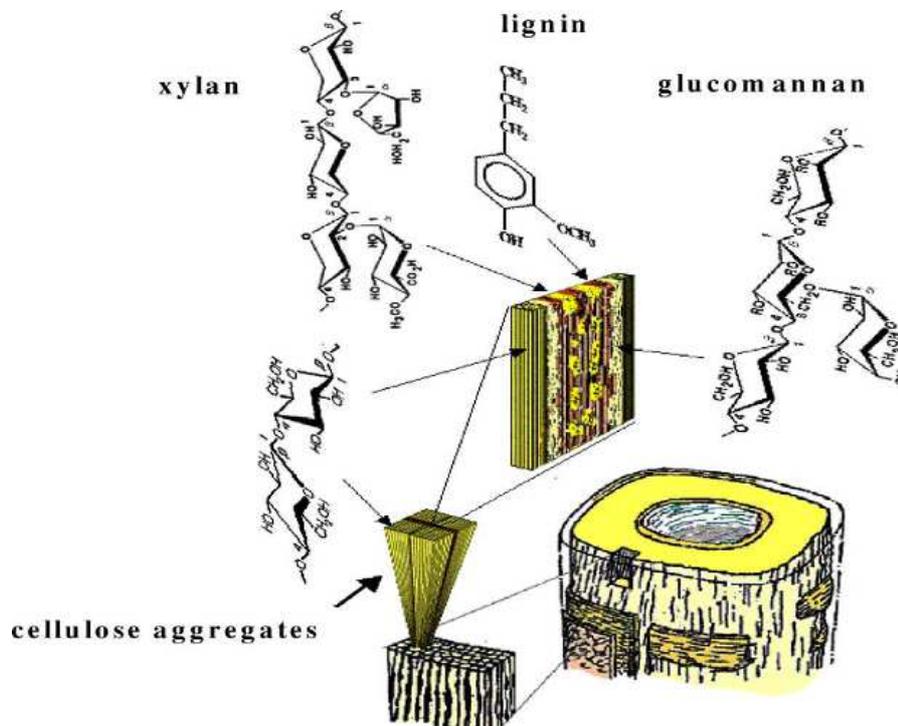


fig. I.14: structure polymérique de la paroi cellulaire du bois. Les xylan et glucomannan sont des hémicelluloses [Salmén, 2004].

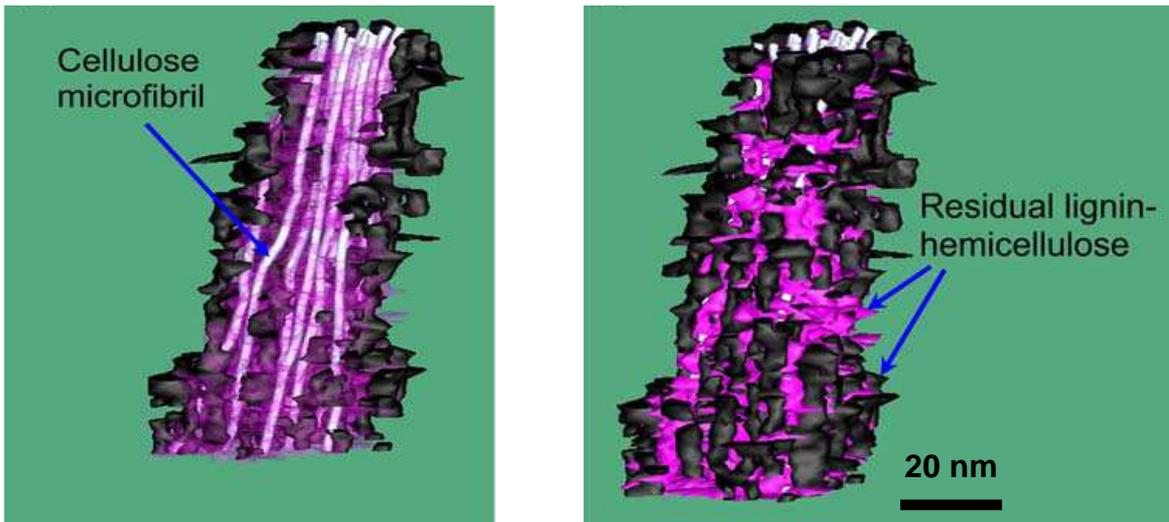


fig. I.15: tomographies 3D obtenues par microscopie électronique en transmission de microfibrilles de cellulose dans la couche S2 d'une paroi cellulaire de bois de printemps de pin (*Pinus radiata*) délignifiée [Xu et al., 2007].

B. Propriétés mécaniques du bois

Les caractéristiques mécaniques du bois (modules d'Young, coefficients de Poisson...) peuvent, de la même manière que pour d'autres matériaux, être déterminées par des essais macroscopiques (essais de traction par exemple). Mais les valeurs obtenues peuvent différer grandement d'un essai à l'autre : la structure hiérarchisée du bois en fait un matériau au comportement mécanique complexe et son caractère biologique avec variations des conditions de croissance entraîne une grande variabilité de ses propriétés qui dépendent de plus des conditions environnementales.

On peut distinguer plusieurs sources de variabilité. La plus évidente est celle qui existe entre les différentes espèces d'arbres (le plan ligneux et le type de cellules présentes dans le chêne sont différents de ceux de l'épicéa), mais la variabilité intraspécifique peut être au moins aussi importante et celle au sein de l'arbre encore plus grande (bois de printemps et d'été, différents types de cellules, variation des propriétés au sein des cellules, etc.). Le bois est avant tout un matériau biologique, dont la croissance est influencée par son environnement (sol, vent, concurrence entre arbres) ainsi que par des facteurs internes à l'arbre (patrimoine génétique). La combinaison de tous ces facteurs rend chaque morceau de bois unique, chacun présentant des singularités propres (présence éventuelle de nœuds) et un plan ligneux particulier (taille et densité des cernes, proportion de fibres, de vaisseaux, organisation et répartition des cellules, etc.), à cela on peut ajouter l'influence de l'état du matériau, et notamment son taux d'humidité interne (le comportement du bois anhydre n'est pas le même que celui du bois vert) ou encore son état de contrainte de maturation initial. Ainsi la prédiction des propriétés mécaniques du bois à l'échelle macroscopique n'est pas simple.

C'est la raison pour laquelle de nombreuses études portent sur la détermination des propriétés du bois à l'échelle de la fibre, qui est l'unité de base du bois, ou des matières élémentaires qui le composent (cellulose, lignine et hémicelluloses). A ces échelles les sources de variabilités sont plus faibles, même si il en existe encore un certain nombre (variations de l'AMF entre couches et au sein d'une même couche, ultrastructure des couches, etc.), on espère ainsi pouvoir expliquer plus facilement, ou du moins mieux comprendre, certains comportements macroscopiques couplés complexes comme le fluage mécanosorptif

ou encore la mise en place des contraintes de croissance. La mesure des propriétés mécaniques des constituants de base du bois permet d'alimenter des modèles théoriques ou des simulations multi-échelles du comportement rhéologique éventuellement couplé. Il existe un très grand nombre de modèles appliqués au bois à diverses échelles dans la littérature [Hofstetter *et al.*, 2009] et nous n'en citerons ici que quelques exemples. Ces modèles d'homogénéisation peuvent être classés en trois catégories suivant les échelles considérées : les modèles basés sur un volume élémentaire représentatif de géométrie simplifiée imbriquant divers constituants (échelle des couches, des cellules, etc.), les modèles composites lamellaires (échelle de la paroi et des cernes) et les modèles cellulaires (échelle du tissu). La fig. I.16 montre l'imbrication de ces différents modèles permettant d'aller des polymères constituant la paroi cellulaire jusqu'à l'échelle du tissu.

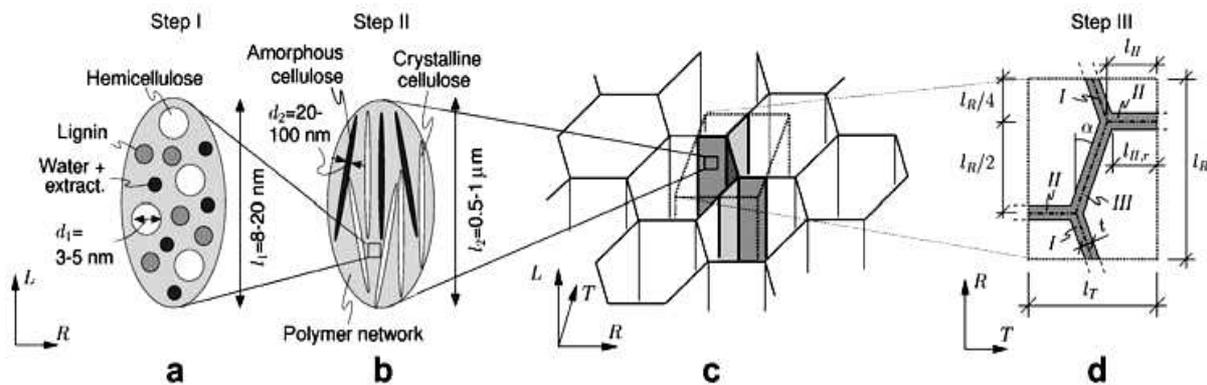


fig. I.16: exemple d'un schéma d'homogénéisation en quatre étape [Hofstetter *et al.*, 2007].

Les propriétés d'une couche de la paroi cellulaire sont obtenues par une homogénéisation de type auto-cohérente ou de Mori-Tanaka, avec des inclusions sphériques ou cylindriques, afin de déterminer le comportement effectif de la paroi. Ce comportement est ensuite intégré dans un modèle cellulaire permettant de calculer le comportement à l'échelle du tissu. Une étape intermédiaire peut reposer sur l'utilisation de modèles composites lamellaires qui considèrent que la paroi cellulaire est un composite multicouche [Holmberg, 1999; Mark, 1967; Astley *et al.*, 1997]. Dans ces modèles, les parois primaire et secondaire sont des composites à fibres dans une matrice, dont le principal paramètre est l'angle AMF des agrégats de microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule (fig. I.17). Cette approche peut être aussi utilisée pour déterminer le comportement à l'échelle macroscopique à partir de celui des tissus (alternance bois de printemps et bois d'été).

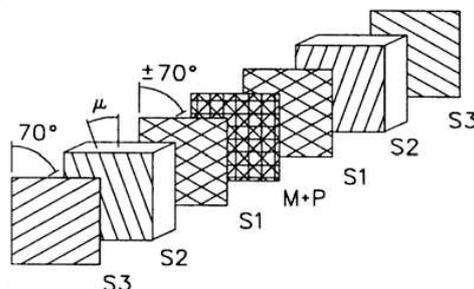


fig. I.17: modèle composite lamellaire de paroi [Astley *et al.*, 1997]

Les modèles cellulaires considèrent les cellules comme des solides (fig. I.18) présentant différents paramètres [Gibson et *al.*, 1982; Watanabe et *al.*, 2000; Simon, 2009]. Les propriétés d'un solide cellulaire dépendent non seulement des matériaux le constituant, mais aussi de la géométrie de la cellule.

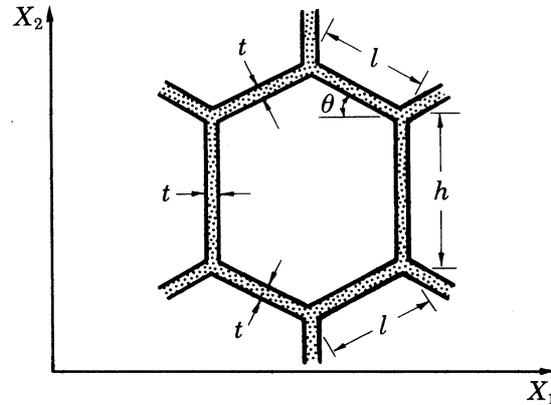


fig. I.18: représentation d'une cellule selon un modèle cellulaire, où T et R sont les longueurs des parois, t leur épaisseur et θ un angle caractéristique [Gibson et *al.*, 1982]

Dans tous les cas, ces modélisations sont tributaires des données d'entrée à toutes les échelles et en particulier les caractéristiques mécaniques à l'échelle des constituants chimiques ou des parois cellulaires.

1. Les propriétés mécaniques des constituants chimiques du bois

Les premières études portant sur les composés chimiques de bois ont été réalisées *ex-situ* (*i.e.*, sur des composants extraits) dès les années 1940. Les travaux les plus cités sont ceux de Cousins [1975 ; 1976 ; 1977 ; 1978]. Dans ceux-ci, la lignine, isolée par traitement chimique, a été façonnée sous forme de petits cylindres (diamètre 4,8 mm et longueur 10 mm). Dans le but d'étudier l'influence de l'hygrométrie sur les caractéristiques mécaniques, plusieurs échantillons ont été préparés, collés sur des tiges (en aluminium ou en acier) et placés dans des enceintes à différents taux d'humidité. Les échantillons ainsi préparés ont été placés dans une machine de traction (fig. I.19). La mesure des déformations a été effectuée à l'aide de jauges de déformation. Les essais de torsion ont été réalisés à l'aide d'une machine spécialement conçue pour l'occasion.

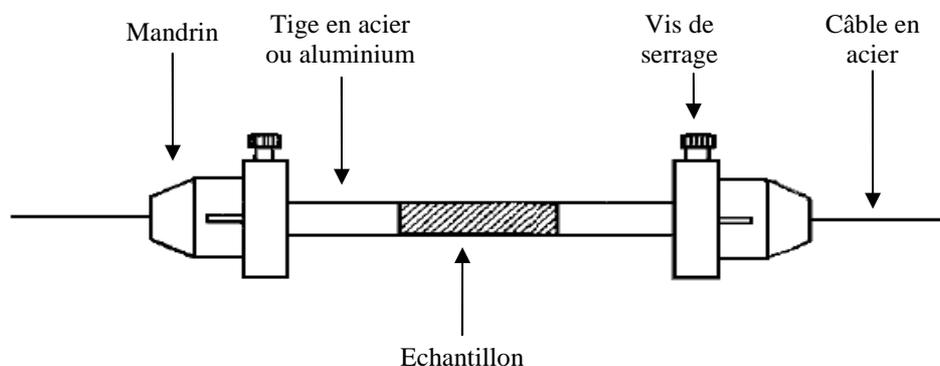


fig. I.19: porte-échantillon, placé dans la machine de traction [Cousins, 1976]

Les résultats montrent une influence du taux d'humidité interne sur le module d'Young de la lignine (fig. I.20) et du mode de préparation des échantillons. Le module d'Young a ainsi pu être estimé entre 3 GPa et 7 GPa, l'effet de l'humidité est donc "relativement faible".

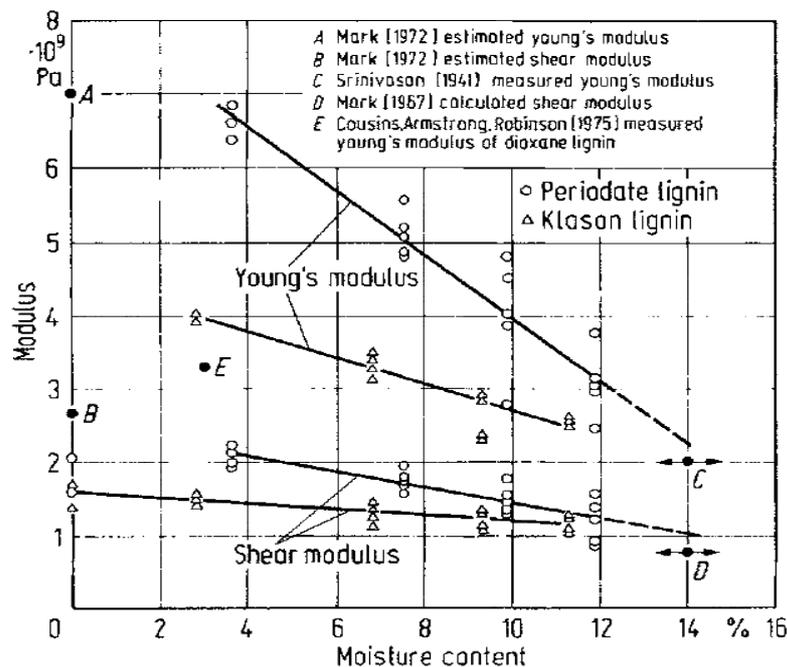


fig. I.20: module d'Young et de cisaillement de la lignine isolée en fonction de son taux d'humidité interne. Le module est d'autant plus faible que le taux d'humidité interne est plus haut [Cousins, 1976].

L'auteur s'est aussi intéressé à la technique d'indentation par un poinçon sphérique en acier, qu'il a appliquée à la lignine quasiment anhydre [Cousins, 1975], puis avec un taux d'humidité interne variable [Cousins, 1977] et aux hémicelluloses [Cousins, 1978]. Le module d'Young a été estimé entre 6 GPa et 3 GPa pour une humidité interne croissante, le protocole utilisé influence aussi les résultats (fig. I.21).

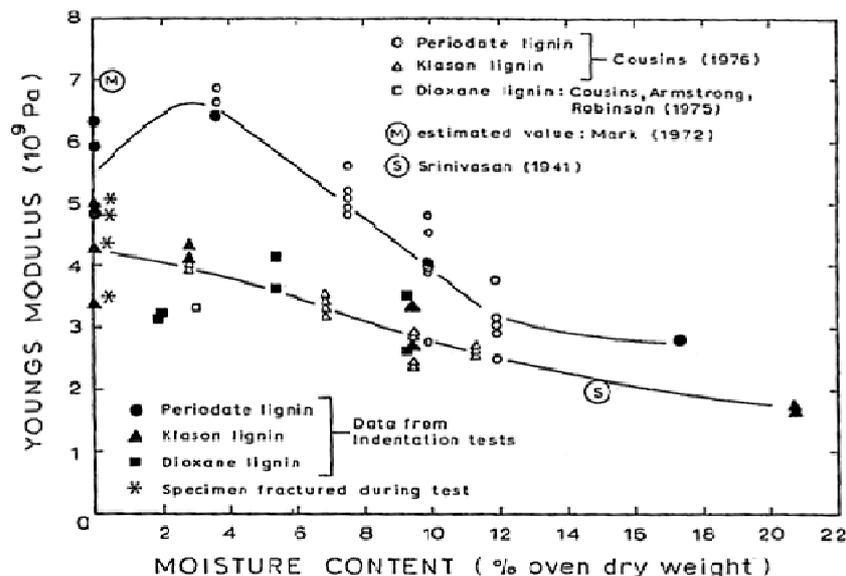


fig. I.21: évolution du module d'Young de la lignine déterminé à partir d'essais d'indentation en fonction du taux d'humidité interne des échantillons. Le module a tendance à décroître, ce qui est vérifié par d'autres essais [Cousins, 1977].

Cette technique a ensuite été appliquée aux hémicelluloses, à des taux d'humidité interne différents, et les résultats montrent dans ce cas une forte influence de ce paramètre sur le module d'Young, qui a été estimé entre 8 GPa et 10 MPa pour une humidité interne croissante (fig. I.22).

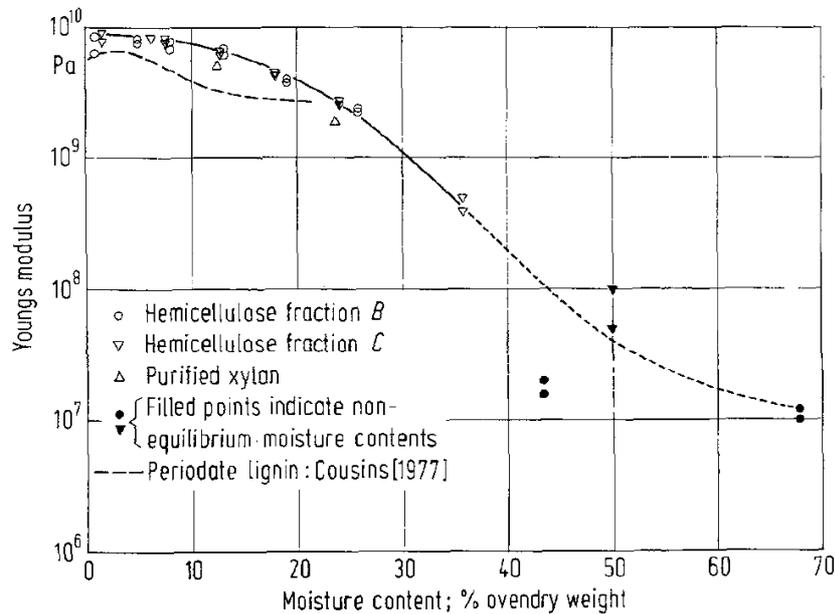


fig. I.22: le module d'Young des hémicelluloses déterminé par indentation diminue lorsque le taux d'humidité interne augmente [Cousins, 1978].

Le problème de ces mesures est qu'elles sont faites sur des composants qui ont été extraits et qui ont donc subi un processus chimique qui peut avoir modifié leur comportement. De plus, les macromolécules de ces composants sont plutôt orientées dans la paroi cellulaire suivant l'axe des microfibrilles (fig. I.14 et I.15) et leur comportement n'est ainsi pas isotrope a priori. Le tableau I.2 contient une compilation des valeurs, mesurées *ex-situ* sur composants extraits, parfois à l'aide de DRX ou microscopie Raman [Sturcova et al., 2005], ou estimées par des méthodes numériques, des différentes constantes d'élasticité des constituants de la paroi cellulaire du bois à différents taux d'humidité (les valeurs basses correspondent à un état saturé en eau, les valeurs hautes à un état anhydre. La direction 1 correspond à l'axe des microfibrilles et 2 la direction transverse.

Constantes élastiques

Constituants	E_1 (GPa)	$E_2 = E_3$ (GPa)	G_{12} (GPa)	ν_{12}	ν_{32}
Cellulose cristalline	90/168 ^{a, b, c, d, e, f, g, k, o, p}	17,5/27,7 ^{d, e, h, k}	4,4/5,1 ^{d, e, k}	0,005/0,38 ^{d, e, h, i, k}	0,48/0,52 ^{d, h, k}
Lignine	2/ 7 ^{j, n}	1/2,75 ^{l, k}	0,6/ 2,1 ^{e, j, l, k}	0,33 ^k	
Hémicelluloses	0,01/ 18 ^{m, n, k}	0,8/ 4 ^{h, m, l, k}	1/2 ^{m, l, k}	0,1/ 0,2 ^{h, m, k}	0,4 ^{h, k}

tableau I.2: compilation de données sur le comportement élastique des constituants de la paroi cellulaire avec 1 qui correspond à l'axe des microfibrilles et 2, 3 les directions transverses à cet axe. D'après a) [Sakurada, 1962]; b) [Nishino, 1995]; c) [Matsuo, 1990]; d) [Tashiro, 1991]; e) [Mark, 1967]; f) [Ishikawa., 1997]; g) [Mark, 1980]; h) [Cave, 1978]; i) [Nakamura, 2004]; j) [Cousins, 1976]; k) [Persson, 2000]; l) [Bergander., 2002]; m) [Salmén, 2004]; n) [Cousins, 1978] ; o) [Eichhorn et Davies, 2006] ; p) [Tanaka et Iwata, 2006]

Il est à noter que des essais de type flexion trois points par Microscopie à Force Atomique (AFM) ont été réalisés sur des microfibrilles de cellulose extraites de l'enveloppe du corps de tunicier [Iwamoto *et al.*, 2009]. Les dimensions dans ce cas sont une section de $8 \times 20 \text{ nm}^2$ et plusieurs micromètres de long. Les mesures donnent en moyenne un module d'élasticité en flexion entre 145 et $150 \pm 30 \text{ GPa}$ suivant le mode d'extraction ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans le tableau I.2 malgré la différence d'origine biologique.

Le tableau I.2 montre que le module d'élasticité de la cellulose cristalline qui compose les microfibrilles est au moins 10 fois plus grand en moyenne que celui de la lignine et des hémicelluloses. Comme nous l'avons vu précédemment, la cellulose est l'élément principal de la couche S2 (et G pour le bois de tension) et cette couche représente la majorité de l'épaisseur de la paroi, elle joue donc un rôle majeur dans le comportement élastique macroscopique du bois. De plus, l'angle des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre (AMF) est un facteur clé de ce comportement macroscopique (après la densité qui donne une image de la quantité de matière ligneuse dans un volume donné). Ceci est d'autant plus vrai que la cellulose et, dans une moindre mesure, les hémicelluloses ont un comportement fortement anisotrope suivant la direction des microfibrilles comme le montre le tableau I.2. C'est pourquoi la plupart des études à l'échelle de la paroi se focalise sur le comportement mécanique de la couche S2 (et/ou G) et sa relation avec l'AMF. Il est à noter que l'effet de l'AMF est plus important que les éventuelles variations de composition chimique de la paroi qui peuvent l'accompagner : Cave et Hutt [1969] donne par exemple, dans le cas du pin (*Pinus radiata*), un pourcentage de cellulose quasiment constant et égal à 58% pour un AMF variant de 0° à 20° et ensuite une diminution quasi-linéaire jusqu'à 46% pour un AMF de 40° (bois de compression).

2. Les propriétés mécaniques à l'échelle des parois cellulaires

L'une des techniques les plus prometteuses dans le domaine de la caractérisation mécanique à l'échelle des parois cellulaires est la nanoindentation (voir Chapitre 4.B.2). Cette technique est proche de celle qui a été retenue dans le cadre de cette thèse, c'est pourquoi nous allons plus la détailler. Cette technique est basée sur la mesure de la force et du déplacement d'un indenteur de forme pyramidale, conique ou sphérique qui pénètre un matériau (fig. I.23). Elle repose sur l'analyse des courbes force/profondeur d'indentation qui permettent de déterminer quelques caractéristiques mécaniques (*i.e.*, dureté/plasticité et module d'élasticité du contact dit réduit) du matériau étudié.

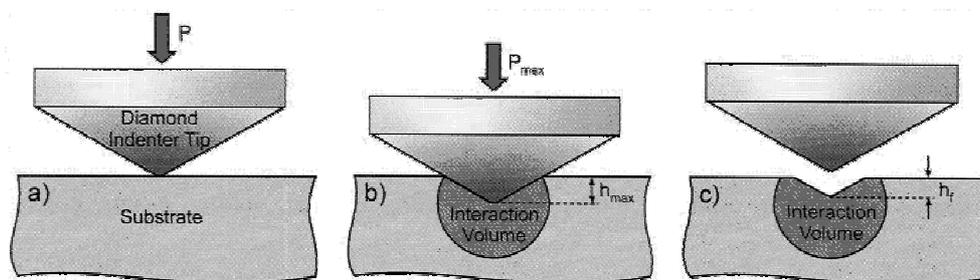


fig. I.23: un essai de indentation est composé de trois phases : a) l'indenteur entre en contact avec l'échantillon, b) il pénètre l'échantillon, c) il est retiré de l'échantillon et laisse une empreinte due à la présence de déformations irréversibles (plastiques) [Moon, 2006].

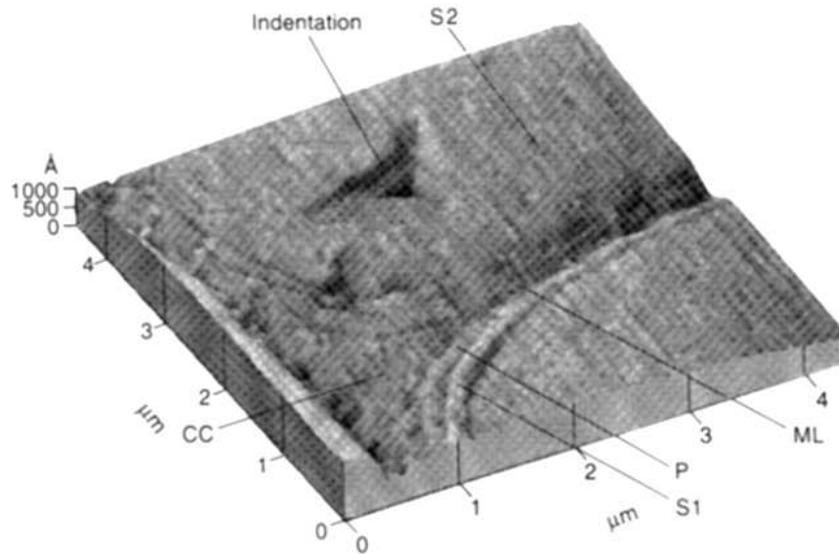


fig. I.24: image de topographie obtenue par microscopie à force atomique de l'empreinte laissée par un indenteur de type Berkovitch dans la paroi S2 d'épicéa [Wimmer et al., 1997].

Introduite dans les sciences du bois récemment [Wimmer et Lucas, 1997]; Wimmer *et al.*, 1997] (fig. I.24), cette technique a ouvert les portes de l'exploration des propriétés mécaniques *in situ* du bois à l'échelle des couches de la paroi cellulaire. La grandeur élastique mesurée est le module, dit réduit, d'indentation E^* qui dépend, dans le cas de matériaux élastiques isotropes, des modules d'élasticité et des coefficients de Poisson du matériau testé (E_{ech} , ν_{ech}) et de l'indenteur (E_p , ν_p , voir Chapitre 2.C.1) suivant l'équation (II.7). La détermination du module d'élasticité du matériau nécessite donc de connaître le coefficient de Poisson de celui-ci. Dans les études présentées ci-après, celui-ci a été pris égal à environ 0,4 en se basant sur la valeur longitudinale obtenue sur du bois densifiée [Wimmer *et al.*, 1997 ; Gindl et Gupta, 2002]. Ce choix est très discutable, comme nous le verrons plus loin, tout comme la valeur du module d'élasticité (longitudinal dans la plupart des cas) ainsi obtenue pour un matériau qui n'est pas isotrope.

La taille minimale des indents est limitée, par exemple dans le cas de la couche S2, par une profondeur minimale d'indentation de l'ordre de 100 nm (fig. I.25) suite à différents effets d'échelle (*e.g.*, rugosité de la surface, défaut de forme de la pointe de l'indenteur, longueur interne du matériau, etc.). Ceci entraîne une taille (sub)micrométrique des indents (ou empreintes résiduelles), qui limite *a priori* l'utilisation de cette technique à l'exploration des propriétés des couches les plus épaisses (*e.g.*, S2, G, coins de cellule CC).

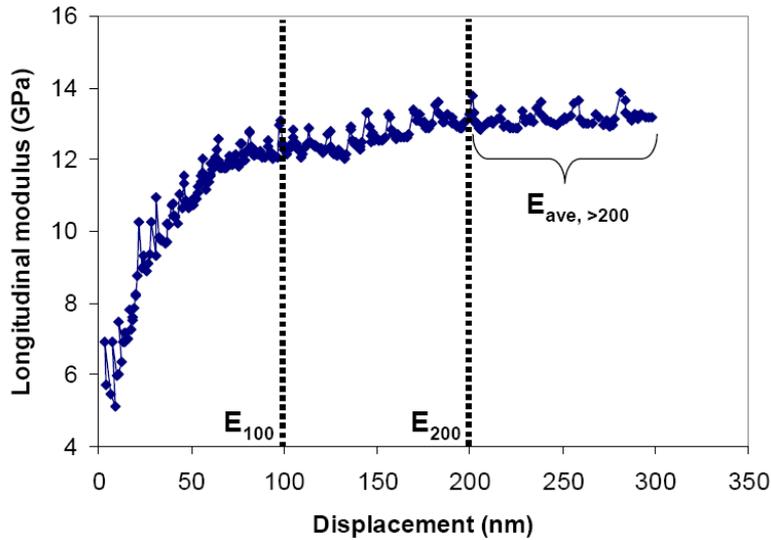


fig. I.25: effet de la profondeur d'indentation sur la mesure du module d'élasticité longitudinal dans une couche S2 de pin [Tze et al., 2007].

De plus, la taille de la zone élastiquement affectée par ce genre d'essai est plus grande que la taille de l'empreinte résiduelle ce qui induit des effets de bords comme on peut le voir sur la figure I.26 où le module d'élasticité longitudinal dans la couche S2 diminue à l'approche des interfaces avec la couche S1 ou avec la couche S3 (lumen). L'effet de bord est ici particulièrement marqué car la taille des indents était importante à l'époque (fig. I.24). Des études récentes [Jakes et al., 2009] proposent des méthodes de correction de ces effets de bord qui ont été appliquées au cas de la mesure sur la paroi cellulaire du bois.

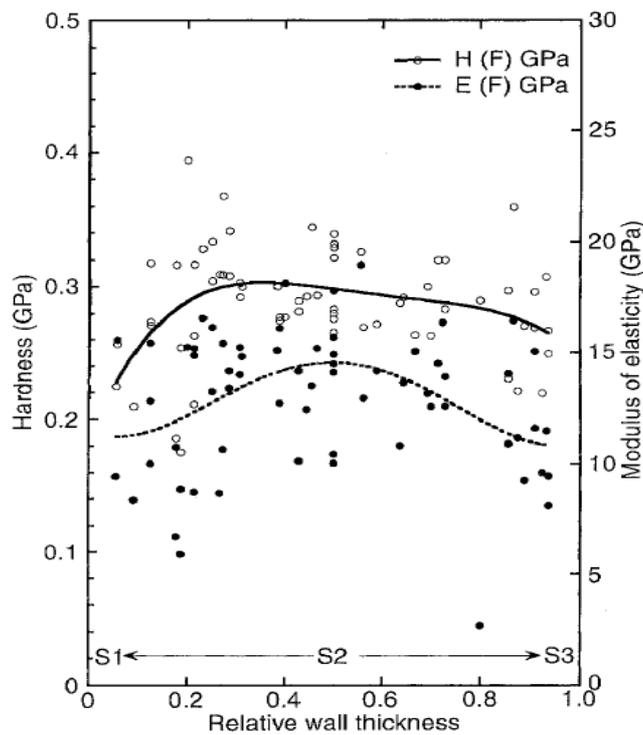


fig. I.26: évolution radiale du module d'élasticité longitudinal et de la dureté dans une couche S2 d'épicéa (*Picea rubens* Sarg.) : mise en évidence de l'effet de bord en particulier sur le module [Wimmer et al., 1997].

Les essais réalisés par Wimmer *et al.* [1997] (fig. I.26) permettant d'estimer un module d'élasticité longitudinal, à 21°C et 60%HR, de la couche S2 de l'ordre de 15 GPa en moyenne (au centre de la couche) avec un écart type de l'ordre de 3 GPa. [Wimmer et Lucas, 1997] ont aussi montré qu'il n'existe pas, sur le même type d'échantillons, de différence notable entre les modules d'élasticité longitudinaux pour les parois orientées radialement et tangentiellement. De même, ils ont mesuré un module d'indentation du coin entre cellule (*i.e.*, lamelle mitoyenne) de l'ordre de 7 GPa avec un écart type de l'ordre de 2 GPa pour une humidité de 10,9% de la paroi. Malheureusement, dans ces études, l'AMF n'est pas précisé.

Gindl et Gupta [2002] ont déterminé le module d'élasticité longitudinal de la couche S2 de parois d'épicéa (*Picea abies*) dans le cadre d'une étude des effets de l'imprégnation du bois par des formaldéhydes de mélamine. Les valeurs estimées des échantillons témoins (non traités) sont comprises entre 15 GPa et 18 GPa. Gindl *et al.* [2002] se sont intéressés au processus de lignification et ses effets sur les propriétés mécaniques. Ainsi, la couche S2 des cellules en cours de maturation présente un module d'élasticité longitudinal compris entre 13,5 GPa et 15,5 GPa, tandis que celui des cellules matures est plus élevé (compris entre 16,5 GPa et 18 GPa). Gindl *et al.* [2004] ont réalisé des essais de nanoindentation sur des échantillons présentant différents AMF. Le module, cette fois-ci d'indentation, longitudinal estimé varie de 18 GPa à 8 GPa pour des angles de microfibrilles compris entre 0° et 50°. Tze *et al.* [2007] ont réalisé le même genre d'essais, à 21°C et 60%HR, dans la couche S2 de la paroi tangentielle de cellules de bois de printemps et d'été de pin (variation de l'AMF allant de 14 à 36°). Ils obtiennent des valeurs du module d'élasticité longitudinal (sans précision du coefficient de Poisson utilisé) comprises entre environ 14 GPa, pour les AMF les plus grands, et 22 GPa pour les AMF les plus faibles. Enfin, [Konnerth *et al.*, 2009] ont réalisé des cartographies de modules d'indentation longitudinaux dans les couches S2 de paroi cellulaire de bois de normal (été et printemps) et de compression d'épicéa (*Picea abies*) pour étudier l'origine de la variabilité généralement observée au sein de la paroi (fig. I.27). Ils ont ainsi testé l'effet sur le module mesuré de l'orientation de l'indenteur par rapport à la paroi, du sens de la coupe par rapport aux microfibrilles (opposé "à contre-poil" ou dans la même direction "dans le sens du poil") lors de la préparation de l'échantillon, de la forme de l'indenteur (conique ou pyramidal) et d'un défaut de perpendicularité de l'axe de la cellule par rapport à la surface testée. C'est ce dernier paramètre qui influence grandement la mesure et entraîne une variabilité intra-couche car il induit une variation de l'AMF apparent en surface. Les modules d'indentation longitudinaux mesurés varient en moyenne d'environ 12 GPa pour un AMF de 17,5° (bois de compression modéré) à 20 GPa pour un AMF proche de 0° (bois normal d'été).

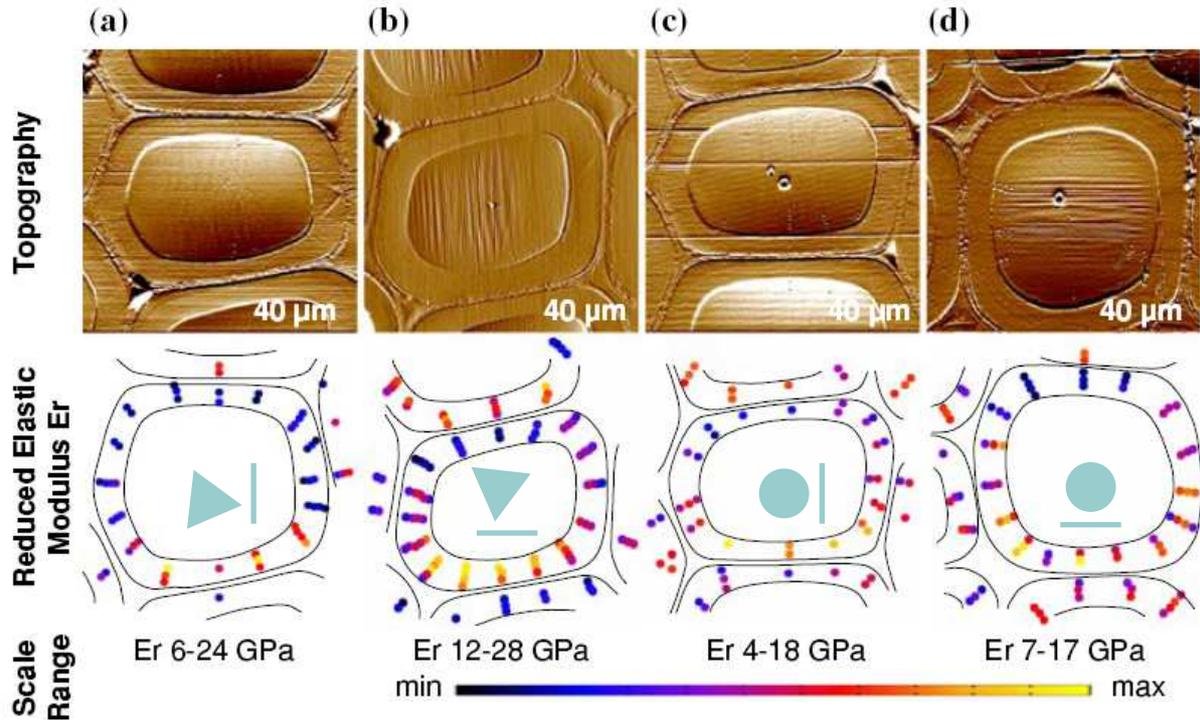


fig. I.27: cartographies de modules d'indentation (ou réduits) longitudinaux dans la couche S2 de bois de compression d'épicéa (*Picea abies*) pour différent sens de coupe, orientation relative de l'indenteur de forme pyramidale (Berkovich, a-b) ou conique (à 60°, c-d, schémas en bleu pâle). La topographie de la surface a été obtenu en microscopie à force atomique. D'après [Konnerth et al., 2009]

3. Les propriétés mécaniques à l'échelle des fibres et du tissu

Les premiers essais sur tissus ont été réalisés sur des éprouvettes de pin (*Pinus radiata*) de type bâtonnet (2 mm x 2 mm x 60 mm) et sur lesquelles ont été pratiqués des essais de traction sur machine "classique" [Cave et Hutt, 1969]. La mesure des déformations est réalisée par photographie de l'échantillon, marqué d'un mouchetis. Pour calculer le module d'élasticité longitudinal de la paroi (principalement dominé par celui de la couche S2), les auteurs ont estimé la surface effective de matière à partir des masses volumique et linéique de l'échantillon et de celle volumique de la matière ligneuse. Les valeurs trouvées sont comprises entre 10 GPa et 50 GPa suivant l'AMF (fig. I.28) et correspondent principalement à celles de la couche S2. La dépendance du module avec l'AMF est très bien corrélée avec un modèle de type composite (eq. I.1), dont on fait varier l'angle θ des fibres par rapport à la direction de mesure du module, avec les propriétés et les concentrations des constituants vues précédemment [Cave et Hutt, 1968] :

$$\frac{1}{E_\theta} = \frac{1}{E_1} \cos^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{1}{E_2} \sin^4 \theta \quad (I.1)$$

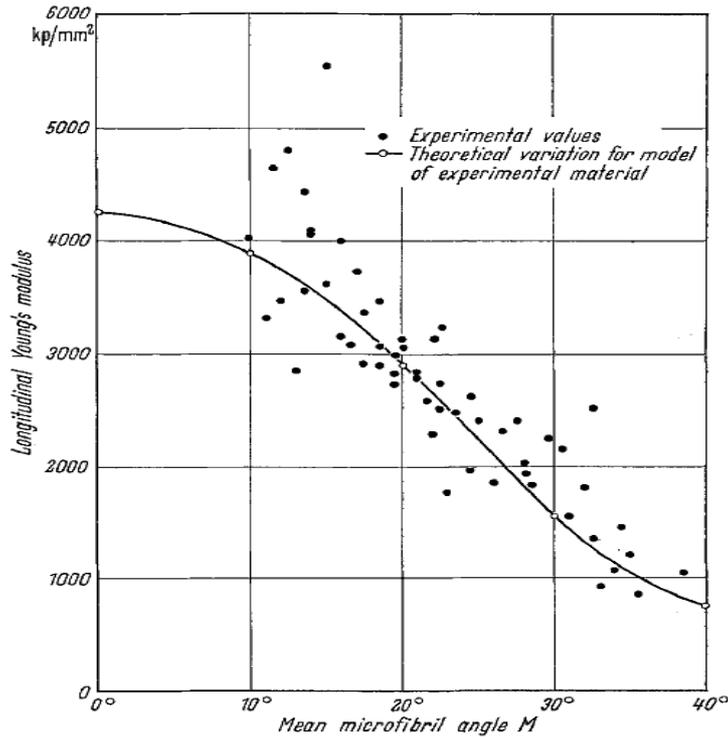


fig. I.28: module d'élasticité longitudinale en fonction de l'angle des microfibrilles moyen [Cave et Hutt, 1969]

D'autres études de ce type ont été menées, dès les années 1970, à l'échelle des fibres [Page *et al.*, 1971; Furukawa *et al.*, 1974] avec un regain d'intérêt plus récemment [Kompella et Lambros, 2002; Burgert *et al.*, 2002 ; 2003 ; 2005; Eder, 2008]. L'isolation de fibres uniques peut être réalisée selon deux protocoles : une isolation chimique (par macération) et une isolation mécanique (à l'aide de pinces brucelles). L'isolation chimique a tendance à modifier la répartition des polymères dans les parois de la fibre, notamment par l'élimination presque totale de la lignine et partielle des hémicelluloses. L'isolation mécanique semble quant à elle ne pas induire de profondes modifications, au moins sur l'aspect chimique, de la fibre (notamment de la couche S2, ses caractéristiques mécaniques sont supposées rester les mêmes qu'*in situ*). Les essais de traction sur fibre isolée sont réalisés à l'aide d'un appareil de micro-traction (fig. I.29), la mesure des déformations est effectuée par vidéo-extensométrie avec suivi de l'écartement des supports de la fibre proche des points d'ancrage de celle-ci. Le module d'élasticité a été estimé à environ 4 GPa [Kompella et Lambros, 2002], et entre 10 GPa et 30 GPa suivant l'AMF [Burgert *et al.*, 2005 ; Eder, 2008]. Les valeurs ainsi obtenues sont très faibles comparées à celles de Cave et Hutt [1969] de la figure I.28 La différence pourrait provenir entre autres de l'endommagement de la fibre lors de son extraction, des conditions de chargement de la fibre par l'intermédiaire de points de colle (dont l'effet de la souplesse n'est pas éliminée par les moyens utilisés pour mesurer l'allongement), par les conditions aux limites latérales de la fibre qui est libre de se distordre, contrairement à ce qu'il se passe dans le tissu, et par l'estimation de la section réelle de la fibre (estimée en une seule section alors que celle-ci varie le long de la fibre).

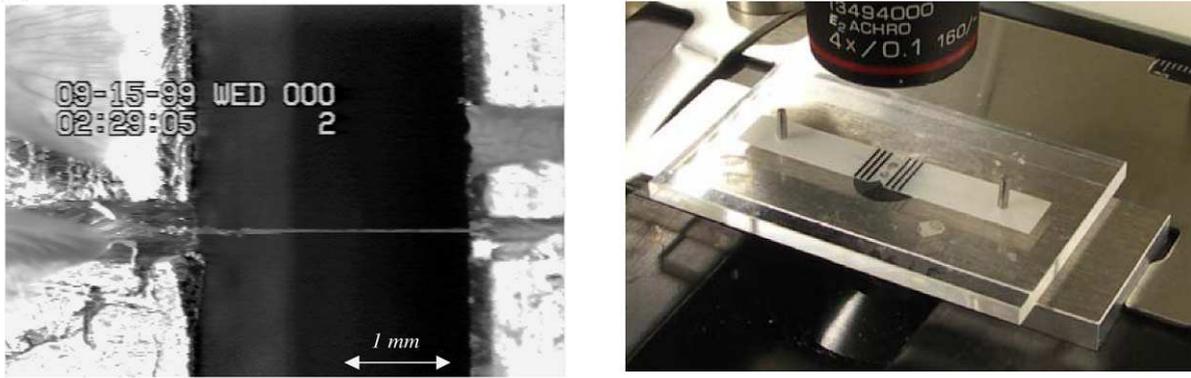


fig. I.29: a) fibre lors d'un essai de traction collée sur un support en aluminium [Kompella et Lambros, 2002] b) appareil de micro-traction, la fibre est collée sur une plaquette en polyester perforée elle-même placée sur une table mobile. Juste avant l'essai la plaquette est coupée au niveau de la perforation, puis les deux morceaux restant sont écartés l'un de l'autre pour réaliser l'essai de traction sur la fibre [Burgert et al., 2005]

4. Analyse des mesures des propriétés mécaniques de la couche S2 des cellules de bois

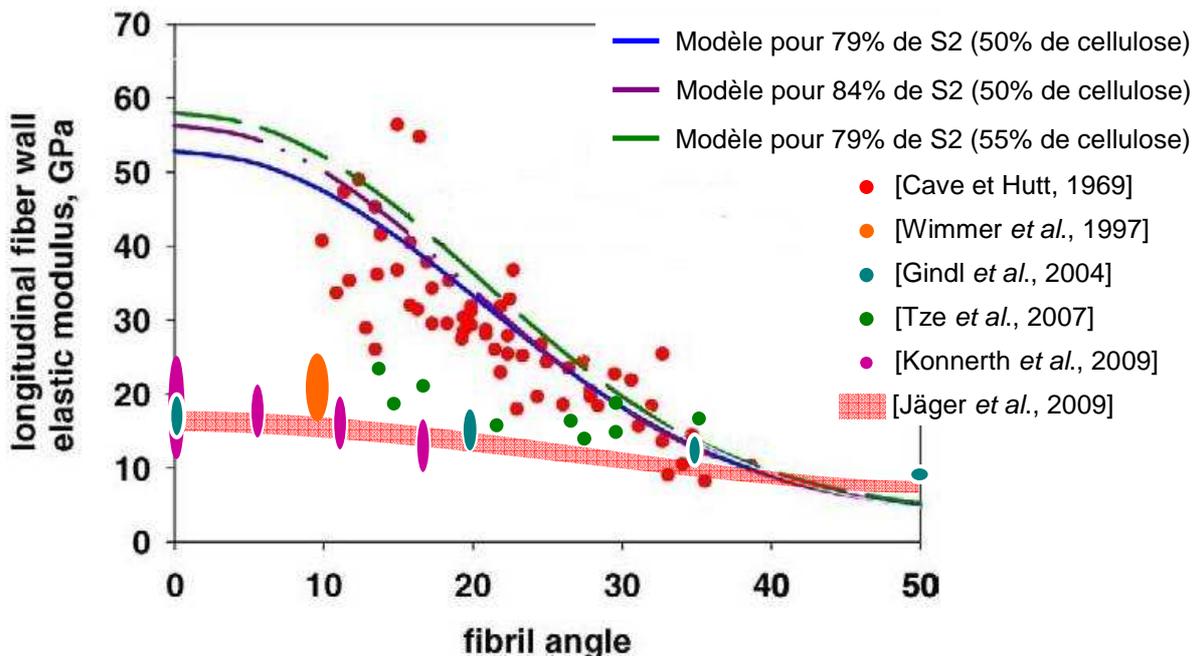


fig. I.30: comparaison entre les modules d'élasticité longitudinaux de la couche S2, de pin ou d'épicéa, obtenus par essai sur tissu [Cave et Hutt, 1969], un modèle de type composite à fibres [Salmén, 2004], les essais par nanoindentation estimant soit un module d'élasticité longitudinal pour un coefficient de Poisson de l'ordre de 0,4 [Wimmer et al., 1997 ; Tze et al., 2007] soit le module réduit de contact [Gindl et al., 2004 ; Konnerth et al., 2009] et un modèle d'indentation anisotrope d'après Jäger et al. [2009] suivant Vlassak et al. [2003] ajusté sur les résultats de Gindl et al. [2004] pour une teneur en eau de la paroi comprise entre 7,5 et 15%.

La figure I.30 est issue de Salmén [2004] et comporte les mesures effectuées par Cave et Hutt [1969] sur l'estimation du module d'élasticité longitudinal de la couche S2 de pin en fonction de l'AMF. Ces résultats sont comparés avec un modèle de cellule à paroi composite comportant une épaisseur variable de la couche S2 ou de concentration en cellulose [Salmén, 2004]. Nous avons reporté sur cette courbe les différentes valeurs de module d'élasticité longitudinal de la couche S2, de pin ou d'épicéa, estimées par indentation, en supposant un

coefficient de Poisson longitudinal de l'ordre de 0,4 (valeur obtenue macroscopiquement sur du bois densifié [Mark, 1967]), obtenues par Wimmer *et al.* [1997] et Tze *et al.* [2007] (même si la valeur du coefficient de Poisson utilisée n'est pas explicitement spécifiée dans ce dernier cas) ainsi que les valeurs du module d'indentation longitudinal obtenues par Gindl *et al.* [2004] et Konnerth *et al.* [2009]. Il faut noter que la différence entre le module d'indentation et le module élastique longitudinal ainsi "estimé" peut être considérée comme faible (*i.e.*, $1-\nu^2 \approx 0,85$) par rapport aux précisions de mesure et à la variabilité du matériau. On constate, de toute façon, que l'estimation du module d'élasticité longitudinal par indentation en prenant un modèle de contact isotrope avec un coefficient de Poisson de l'ordre de 0,4 ne permet pas de retrouver le module élastique longitudinal mesuré sur tissu. Cette différence entre le module d'indentation et le module longitudinal "réel" est due au comportement fortement anisotrope de la couche S2 suite à l'arrangement des microfibrilles, au comportement isotrope transverse de la cellulose (rapport d'anisotropie de l'ordre de 10) et au comportement de la matrice d'hémicellulose et de cellulose qui est d'un ordre de grandeur plus faible (voir le tableau I.2). L'indentation consistant en la pénétration d'une pointe dans le matériau, la rigidité du contact est donc très sensible au module d'élasticité transverse (dépendant principalement du comportement de la matrice d'hémicelluloses et de lignine) et en cisaillement, très faible lui aussi, du matériau indenté et pas uniquement au module d'élasticité longitudinal comme l'on montré empiriquement Gindl et Schöberl [2004]. Delafargue et Ulm [2004] ont établi l'expression du module d'indentation M , pour des indenteurs coniques ou pyramidaux, dans le cas d'un matériau orthotrope indenté suivant ses axes principaux, par exemple dans la direction 3 :

$$M_3^2 = 4 \sqrt{\frac{\frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}} \cdot \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{C_{22}}}{\left(\frac{1}{C_{44}} + \frac{2}{\sqrt{C_{11}C_{33} + C_{13}}}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_{55}} + \frac{2}{\sqrt{C_{22}C_{33} + C_{23}}}\right)}}, \quad (I.2)$$

avec C_{ij} qui sont les composantes du tenseur de rigidité du matériau. On voit dans cette expression l'influence du comportement élastique transverse (C_{11} , C_{22} , C_{13} et C_{23}) et en cisaillement (C_{44} et C_{55}). Rappelons que pour un matériau isotrope $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{44} = C_{55} = (C_{11} - C_{12})/2$ et $C_{11} = (1-\nu)E/[(1+\nu)(1-2\nu)]$ et $C_{12} = \nu E/[(1+\nu)(1-2\nu)]$ et $M = E/(1-\nu^2)$. Pour une couche S2 typique (35% de cellulose cristalline, 65% matrice de lignine et d'hémicelluloses) avec les paramètres, les plus plausibles suivant Salmén [2004], issus du tableau I.2 en condition sèche et un AMF nul, on obtient les propriétés suivantes de la couche S2 avec un modèle d'homogénéisation [Alméras *et al.*, 2005] :

$$E_L \approx 48 \text{ GPa}, E_t = E_r \approx 10 \text{ GPa}, \nu_{tL} \approx 0,025, \nu_{Lr} = \nu_{Lt} \approx 0,12, G_{tL} = G_{Lr} = G_{rt} = 1,93 \text{ GPa},$$

avec L qui correspond à la direction de la fibre, r la direction radiale de la paroi et t la direction transverse qui est équivalente à r (comportement isotrope transverse). L'équation (I.2) donne alors $M_L \approx 18 \text{ GPa}$ ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées en indentation pour des AMF de 0° . Ce calcul confirme la différence constaté entre E_L et M_L sur la figure I.30. Des modèles théoriques de contact anisotrope pour des essais effectués hors des axes principaux du matériau sont aussi disponibles mais malheureusement l'expression du module d'indentation n'est généralement pas explicite. Jäger *et al.* [2009] ont appliqué le modèle de Vlassak *et al.*, [2003] au cas de la paroi S2 et en ajustant les paramètres sur les résultats de Gindl *et al.* [2004]. Les courbes donnant M_L en fonction de l'AMF, pour des teneurs en eau de la paroi comprise entre 7,5 et 15%, obtenus avec ce modèle sont reportées sur la figure I.30.

On observe une très bonne correspondance avec les diverses mesures expérimentales obtenus par nanoindentation. Il est intéressant d'observer que les essais d'indentation sont relativement peu sensibles à l'AMF contrairement au module d'élasticité longitudinal car très sensible au comportement de la matrice même dans la direction des microfibrilles. Ceci pourrait être un frein à l'identification des propriétés mécaniques *in situ* des couches de la paroi ou de ses constituants.

5. Conclusions

Les propriétés mécaniques du bois sont étudiées à différents niveaux, mais les différentes méthodes présentées jusqu'ici, bien qu'ayant apporté énormément de données aux sciences du bois, présentent différents inconvénients. Ainsi, les essais réalisés sur tissus dépendront toujours de la variabilité du matériau qu'il faut donc estimer pour en tenir compte. Les essais sur fibres, bien que portant sur l'unité de base du bois, nécessitent encore des développements au niveau, par exemple, de la mesure des déformations locales et de la préparation des échantillons. De plus, la détermination des propriétés élastiques des couches de la paroi par ces deux méthodes nécessite d'avoir des informations précises sur la contribution de chacune de ces couches et peuvent nécessiter d'avoir recours à une identification inverse. La détermination des propriétés mécaniques de macromolécules extraites et isolées chimiquement peut elle aussi être entachée d'erreurs dues à leur modification par les différents traitements et avoir une configuration atomique différente dans une éprouvette macroscopique par rapport à celle qu'elles ont dans leur environnement naturel. Les méthodes *in situ* les plus prometteuses de nos jours reposent sur la nanoindentation. Leur principale limitation est leur résolution spatiale qui ne permet pas *a priori* (ou en tout cas pas simplement) d'accéder au comportement des couches les plus fines de la cellule. De plus, il n'est pas évident qu'il soit possible de trouver un ensemble de directions de mesure, par rapport aux microfibrilles, qui permettent de déterminer entièrement le tenseur des rigidités de la couche. Ceci est d'autant plus vrai que ces techniques sont plus ou moins sensibles aux variations de l'AMF. Il faut noter que des techniques basées sur la microscopie acoustique ont été testées sur le bois [Clair *et al.*, 2000] en donnant des résultats intéressants à l'échelle de la cellule mais qui ne restent encore que qualitatifs. De plus ces méthodes nécessitent encore des développements relativement importants au niveau des capteurs qui permettraient d'améliorer leur résolution spatiale.

Bibliographie du Chapitre 1

- [Alméras T., Gril J. and Yamamoto H., *Holzforschung* 59, 347, 2005]
- [Alméras T., Thibaut A. and Gril J., *Trees* 19 (4), 457, 2005]
- [Alméras T. and Fournier M., *Journal of Theoretical Biology* 256, 370, 2009]
- [Archer R.R., *Growth stresses and strains in trees*, 240, 1986]
- [Astley R.J., Harrington J.J. and Stol K.A., *Ipenz Trans* 24, 21, 1997]
- [Bergander A. and Salm n L., *Journal of Materials Science* 37, 151, 2002]
- [Boyd J.D., *Wood Science and Technology* 6, 251, 1972]
- [Brémaud I., thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2, 321, 2006]
- [Burgert I., Keckes J., Fr hmann K., Fratzl P. and Tschegg S.E., *Plant biol.* 4, 9, 2002]
- [Burger I., Fr hmann K., Keckes J., Fratzl P. and Stanzl-Tschegg S.E., *Holzforschung* 57, 661, 2003]
- [Burgert I., Eder M., Fr hmann K., Keckes J., Fratzl P. and Stanzl-Tschegg S.E., *Holzforschung*, 59, 354, 2005]
- [Cave I. D. and L. Hutt, *Wood Science and Technology* 2, 268, 1968]
- [Cave I.D., *Wood science and technology* 3, 40, 1969]
- [Cave I.D., *Wood Science and Technology* 12, 75, 1978]
- [Clair B., Despaux G., Chanson B. and Thibaut B , *Ann. For. Sci.* 57, 335, 2000]
- [Clair B., Ruelle J., Beauch ne J., Pr vost M.F. and Fournier M., *IAWA Journal* 27 (3), 329, 2006]
- [Clair B., Gril J., Di Renzo F., Yamamoto H. and Quignard F., *Biomacromolecules* 9, 494, 2008]
- [Cousins W.J., Armstrong R.W. and Robinson W.H., *J. of Material Science* 10, 1655, 1975]
- [Cousins W.J., *Wood science and technology* 10, 9, 1976]
- [Cousins W.J., *New Zealand J. of Forestry Science* 7, 107, 1977]
- [Cousins W.J., *Wood Science and technology* 12, 161, 1978]
- [Delafargue A. and Ulm F.J., *International Journal of Solids and Structures* 41, 7351, 2004]
- [Donaldson L. and Xu P., *Trees* 19, 644, 2005]
- [Eder M., Thèse de doctorat, Universität f r Bodenkultur, Wien, 106, 2007]
- [Eichhorn S. J. and Davies G. R., *Cellulose* 13, 291, 2006]
- [Fahn A., *Plant Anatomy*, 4th edition, 1990]
- [Fournier M., Chanson B., Thibaut B. and Guitard D., *Annales des Sciences Foresti res* 48, 527, 1991]
- [Furukawa I., Saiki H. and Harada H., *Journal of Electron Microscopy* 23(2), 89, 1974]
- [Gibson L.J., Ashby M.F., Schajer G.S. and Robertson C.I., *Proc. R. Soc. London A* 382, 25, 1982]
- [Gindl W., Gupta H.S. and Grünwald C., *Can. J. Bot.* 80, 1029, 2002]
- [Gindl W. and Gupta H.S., *Composites part A Appl. Sc. and Manuf.* 33, 1141, 2002]
- [Gindl W., Gupta H.S., Sh berl T., Lichtenegger H.C. and Fratzl P., *Appl. Phys. A* 79, 2069, 2004]
- [Gindl W. and Schöberl T., *Composites: Part A* 35, 1345, 2004]
- [Harrington J.J., Booker R. and Astley R.J., *Holz Roh Werkst* 56, 37, 1998]
- [Hofstetter K., Hellmich C. and Eberhardsteiner J., *Holzforshung* 61, 343, 2007]
- [Hofstetter K. and Gamstedt E.K., *Holzforschung* 63, 130, 2009]
- [Holmberg S., Persson K. and Petersson H., *Comput. Struct.* 72, 459, 1999]
- [Ishikawa A., Okano T. and Sugiyama J., *Polymer* 38, 463, 1997]
- [Iwamoto S., Kai W., Isogai A. and Iwata T., *Biomacromolecules* 10, 2571, 2009]

[Jakes J.E., Frihart C.R., Beecher J.F., Moon R.J., Resto P.J., Melgarejo Z.H., Suárez O.M, Baumgart H., Elmustafa A.A. and Stone D.S., *J. Mater. Res.* 24 (3), 1016, 2009]

[Jäger A., Hofstetter K. and Eberhardsteiner J., *Proceedings of the 1st Workshop on “Experimental and computational methods in wood micromechanics”*, COST FP0802, Vienne, 11-12/5/2009, 2, 2009]

[Kompella M.K. and Lambros J, *Polymer testing* 21, 523, 2002]

[Konnerth J., Gierlinger N., Keckes J. and W. Gindl, *J Mater Sci*, 44, 4399, 2009]

[Mark R.E., *Cell Wall Mechanics of Tracheids*, Yale Univ. Press, New Haven, 1967]

[Mark R.E., *Journal of Educational Modules for Materials Science and Engineering* 2, 251, 1980]

[Matsuo M., Sawatari C. and Imai Y., *Macromolecules* 23, 3266, 1990]

[Mishnaevsky Jr. L. and Qing H., *Computational Materials Science* 44, 363, 2008]

[Moon R.J., Frihart C.R. and Wegner T., *Forest Products Journal* 56, 1, 2006]

[Moullia B., Coutand C. and Lenne C., *American journal of botany* 93, 1477, 2006]

[Nakamura K., Wada M., Kuga S. and Okano T., *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* 42, 1206, 2004]

[Navi P. and Heger F., *Comportement thermo hydromécanique du bois*, 22, 2005]

[Nishino T., Takano K. and Nakamae K., *J. of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 33, 1647, 1995]

[Norimoto M. and Gril J., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 4, 203, 1989]

[Page D.H., Elhossei F. and Winkler K., *Nature* 229, 252, 1971]

[Panshin A.J. and De Zeeuw C., *Textbook of wood technology* 1, 1970]

[Persson, these de doctorat, Lund University, 2000]

[Simon P., thèse de doctorat, INSA Lyon, 145, 2009]

[Placet V., thèse de doctorat, Université Nancy I, 2006]

[Salmén L., *C.R. Biologies* 327, 873, 2004]

[Sakurada I., Nukushina Y. and Ito T., *J. Polym. Sci* 57, 651, 1962]

[Sturcova A., Davies G. R. and Eichhorn S. J., *Biomacromolecules* 6, 1055, 2005]

[Tanaka F. and Iwata T., *Cellulose* 13, 509, 2006]

[Tashiro K. and Kobayashi M., *Polymer* 32, 1516, 1991]

[Timell T. E., *Compression wood in gymnosperms*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg/New York, Vol. 1., 1986]

[Tze W.T.Y., Wang S., Rials T.G., Pharr G.M. and Kelley S.S., *Composites: Part A* 38, 945, 2007]

[Vlassaka J., Ciavarellab M., Barberc J.R. and Wanga X., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51, 1701, 2003]

[Watanabe U., Norimoto M. and Morooka T., *J. Wood Sci.* 46, 109, 2000]

[Wimmer R., Lucas B.N., Tsui T.Y. and Oliver W.C., *Wood Science and technology* 31, 131, 1997]

[Xu P, Donaldson L.A., Gergely Z.R. and Staehelin L.A. *Wood Sci. Technol.* 41, 101, 2007]

[www.snv.jussieu.fr]

Chapitre 2

La Microscopie à Force Atomique: outil
de caractérisation à l'échelle submicrométrique

La microscopie à force atomique fait partie des méthodes dites de microscopie à champ proche dont le principe de base repose sur l'interaction d'une sonde, de dimensions très faibles, avec la surface d'un matériau. L'avantage de ces techniques est principalement leur très bonne résolution latérale, permettant d'étudier la matière à des échelles extrêmement basses, la contrepartie étant bien sûr la difficulté à comprendre les interactions entre la sonde et la matière à ces échelles.

Historiquement, la première méthode à champ proche mise au point est la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) [Binnig *et al.*, 1982]. Basée sur la détection de courant tunnel entre une pointe conductrice et la surface du matériau, elle permet d'obtenir des résolutions latérale et verticale inférieures à l'angström, donnant accès à la disposition des atomes.

Vint ensuite la microscopie à champ proche optique (Scanning Near field Optical Microscopy, SNOM) [Pohl *et al.*, 1984], dont le principe est la mesure des ondes évanescentes par l'intermédiaire d'une fibre optique. Les informations sont analysées par spectroscopie et permettent l'étude locale de l'indice de réfraction, de la structure chimique...

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) [Binnig *et al.*, 1986] est basée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe, de dimensions nanométriques, et la surface d'un matériau. Cette technique étant au cœur des travaux de cette thèse, elle est décrite plus en détail par la suite.

Enfin, la microscopie à champ proche thermique (Scanning Thermal Microscopy, SThM) [Williams et Wickramasinghe, 1986], basée sur la détection des variations des flux thermiques par un thermocouple de dimensions nanométriques, permet l'étude des variations locales de conductivité thermique ou de la température de surface.

A. Description de l'AFM

Avant l'invention de l'AFM, la seule méthode de microscopie à champ proche permettant l'étude de la topographie des matériaux était la STM. Bien qu'ouvrant énormément de possibilités d'études dans le domaine des matériaux, elle avait pour principal inconvénient d'être limitée aux matériaux conducteurs. Avec l'AFM, l'étude des céramiques, des polymères et des matériaux biologiques est devenue possible.

1. Principe général

Le principe de base de l'AFM repose sur l'interaction entre une pointe, placée à l'extrémité d'un levier souple (ou microlevier, cantilever en anglais), et la surface d'un matériau (fig. II.1). Le déplacement, en trois dimensions, de l'échantillon par rapport à la pointe est assuré par un ensemble de céramiques piézoélectriques. Le "mauvais" rendement entre la tension appliquée aux bornes de la céramique et ses déformations est ici utilisé pour obtenir des déplacements inférieurs à 0,1 nm. La pointe, qui balaie ainsi la surface du matériau, est soumise à différentes forces qui entraînent la déflexion du levier. Cette déflexion était initialement mesurée par une sonde STM et est mesurée, de nos jours, par l'intermédiaire d'un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du levier et qui est réfléchi vers une cellule photosensible suivant le principe du profil-mètre de Schmalz [1929]. Une boucle d'asservissement est utilisée pour, par exemple, maintenir la déflexion du levier constante (mode dit contact). Il est alors possible de tracer une image de topographie à force d'interaction constante (dépendant non seulement du profil vertical de la surface du matériau

mais aussi de ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques...) à partir des variations de tension appliquées au tube piézoélectrique contrôlant les déplacements verticaux.

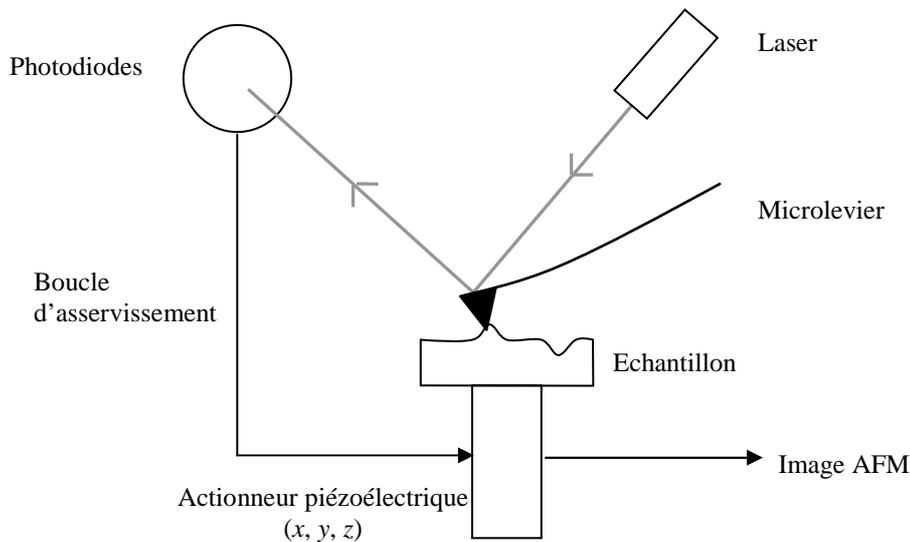


fig. II.1: principe général de l'AFM. La déflexion du levier est détectée par un faisceau laser réfléchi par la surface du levier vers des photodiodes. Une boucle d'asservissement maintient la déflexion du levier constante en agissant sur un actionneur piézoélectrique Z pendant le balayage (X, Y) de la surface de l'échantillon.

2. Le microlevier : le cœur de l'AFM

Le microlevier est l'élément essentiel de l'AFM, c'est la sonde (probe en anglais) qui va permettre d'explorer le matériau à l'échelle des atomes. Par abus de langage, on l'appelle communément "(micro)levier" alors qu'il est constitué d'un levier et d'une pointe (fig. II.2). C'est l'extrémité de la pointe qui interagit avec la surface du matériau étudié et le levier qui défléchit sous l'effet de celle-ci. L'association du levier, du laser et des photodiodes réalise un capteur de force dont la résolution peut aller de 20 μN à 1 pN suivant la raideur du levier (déflexion minimale mesurable par la photodiode de l'ordre de 0,1 nm).

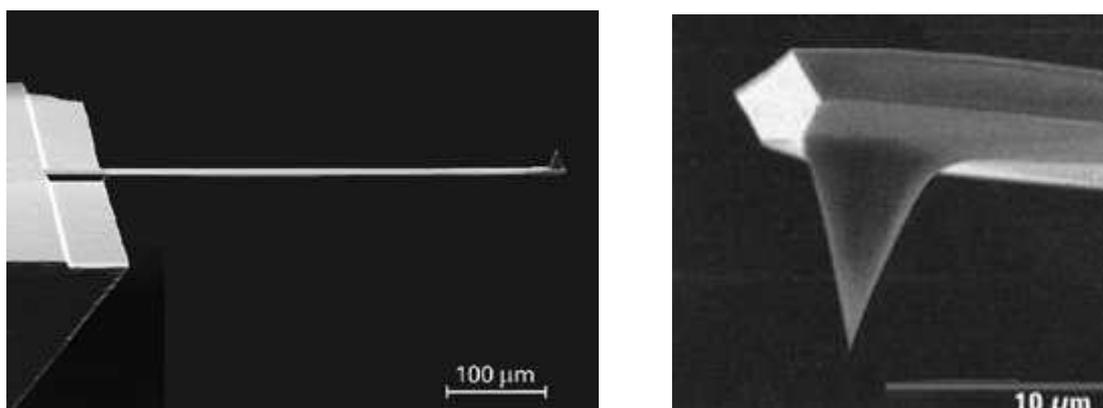


fig. II.2: vues au microscope électronique à balayage d'un microlevier et de sa pointe [www.ntmdt.com]

Les caractéristiques principales du microlevier sont sa rigidité k_L (de 0,01 à 100 N/m) et le rayon de sa pointe R (d'environ 1 nm à quelques 100 nm voir plusieurs micromètres, de forme (quasi)sphérique ou de type plateau). Les modes d'utilisation de l'AFM dépendent de leur valeur. Ainsi un levier souple sera plutôt dédié au mode dit "contact" (la pointe touche en permanence l'échantillon) tandis qu'un levier raide sera plutôt utilisé pour les modes

vibratoires. De même, une pointe présentant un rayon très faible donnera accès à des images de haute définition, permettant de visualiser les atomes, en contre partie elle sera très fragile, tandis qu'une pointe avec un rayon plus important sera plus indiquée dans le cas d'essais mécaniques, le rayon gardant la même valeur plus longtemps.

3. Le système de mesure de la déflexion du levier

Le système de détection de la déflexion du levier repose sur l'utilisation d'un système optique [Meyer et Amer, 1988] comprenant un laser et une cellule photosensible qui peut être composée de deux photodiodes, dans ce cas seule la composante verticale du mouvement du levier peut être observée, ou bien de quatre, ce qui permet alors de détecter aussi la torsion (fig. II.3). Dans la plupart des cas, on se contente d'observer la déflexion verticale d , qui est alors proportionnelle à la différence de tension entre les photodiodes supérieures et inférieures, ce signal est appelé "signal A-B" (en référence au même signal dans le cas d'un détecteur à deux photodiodes). Le coefficient de proportionnalité χ , obtenu par étalonnage, est tel que :

$$V_{A-B} = \frac{1}{\chi} d, \quad (II.1)$$

où d est la déflexion verticale du levier (fig. II.3).

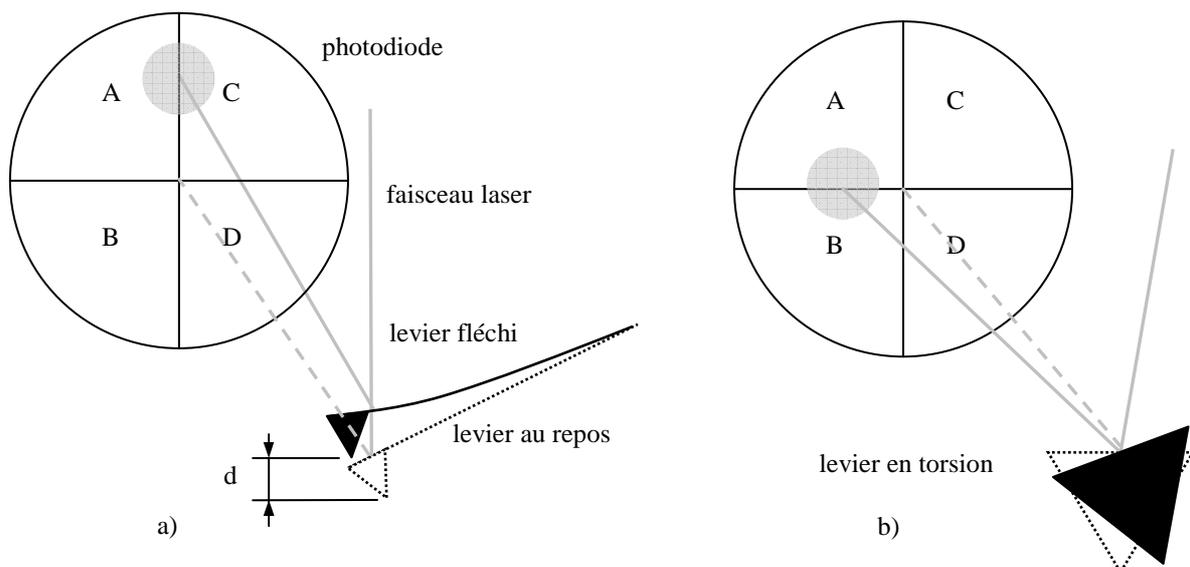


fig. II.3: système de mesure des déflexions a) verticale (vue de coté) et b) de torsion du levier (vu du bout) par un laser et une photodiode à 4 cadrans d'après Piètrement [2000].

4. Les forces d'interaction

Les interactions entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon sont une combinaison de contributions attractives et répulsives. La forme la plus connue du potentiel d'interaction est celle, semi-empirique, de Lennard-Jones [1924] (fig. II.4):

$$U_{LJ} = 4\beta \left[\left(\frac{z_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{z_0}{r} \right)^6 \right], \quad (II.2)$$

où r est la distance entre atomes (de la pointe et du matériau), z_0 est la distance interatomique d'équilibre et β la profondeur du puits d'énergie à son minimum.

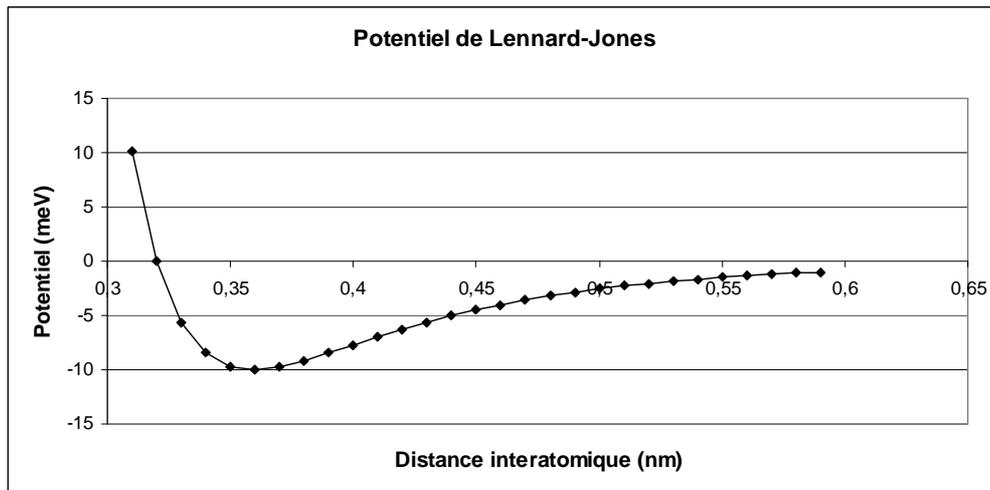


fig. II.4: exemple de potentiel de Lennard Jones pour $z_0 = 0,36$ nm et $\beta = 10$ meV, valeurs typiques de l'argon.

Le terme en puissance 12 représente la partie répulsive des interactions à faible distance, reposant sur le principe d'exclusion de Pauli qui interdit l'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes, tandis que le terme en puissance 6 représente la partie attractive à longue distance comme par exemple les forces de Van der Waals (elle est à l'origine d'un "saut au contact" de la pointe vers le matériau, visible sur les courbes force/déplacement, voir Chapitre 2.C.2). On peut déduire, par dérivation de cette expression, celle de la force d'interaction (fig. II.5).

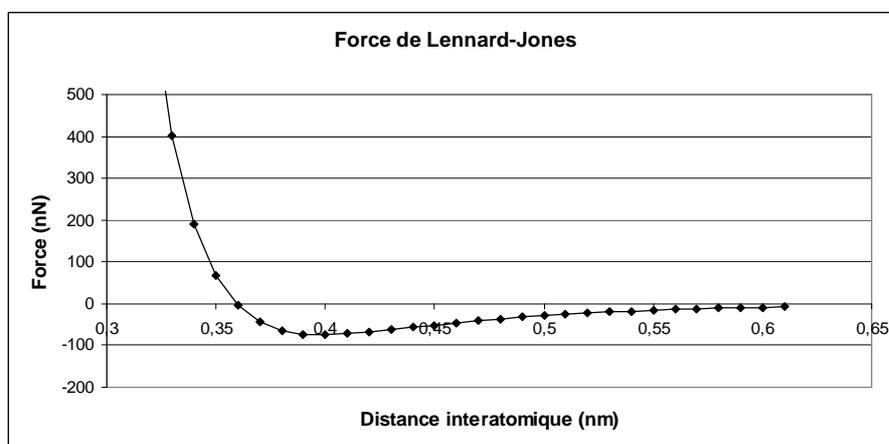


fig. II.5: force d'interaction dérivant du potentiel de Lennard-Jones (mêmes paramètres que ceux de la fig. II.4).

La pointe est aussi soumise à des forces d'attraction dues à la capillarité. En effet, lorsque les expérimentations par AFM sont réalisées dans les conditions atmosphériques ambiantes, un film d'eau peut se condenser à la surface du matériau d'étude. Lorsque la pointe entre en contact avec le matériau, un ménisque se forme (fig. II.6) et engendre une force d'attraction supplémentaire entre celui-ci et la pointe avec, lorsque la pointe est en contacte [Israelachvili, 1992] :

$$F_{cap} \approx 4\pi R\gamma \cos \theta, \quad (II.3)$$

où γ est la tension superficielle de l'eau ($\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$), R le rayon de l'extrémité de la pointe et θ l'angle moyen (*i.e.*, $\cos \theta = (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)/2$) formé par le ménisque au niveau de la pointe et de la surface.

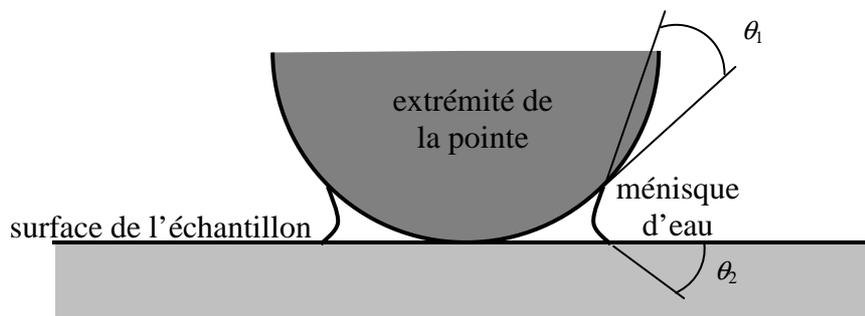


fig. II.6: illustration du phénomène de capillarité entre la pointe et la surface du matériau avec la création d'un ménisque.

B. Les différents modes d'imagerie de l'AFM

Différents modes d'utilisation ont été mis au point, donnant accès à différentes données telles que la topographie, mais aussi les caractéristiques mécaniques, électriques ou encore chimiques suivant la pointe utilisée et son éventuelle fonctionnalisation. On distingue trois catégories suivant la distance entre la pointe et le matériau (fig. II.7) : le mode dit "contact", dans lequel la pointe est posée sur la surface du matériau (interactions principalement répulsives), le mode "non contact" (interactions attractives), et le mode "contact intermittent", où le microlevier vibre à une fréquence proche de sa résonance et oscille entre une interaction attractive et répulsive.

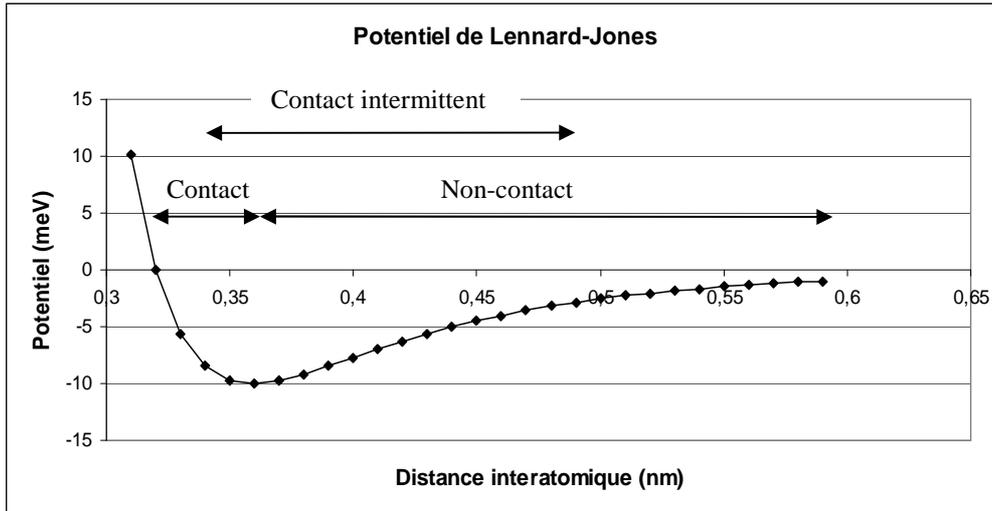


fig. II.7: potentiel de Lennard-Jones sur lequel sont représentés les différents modes d'utilisation de l'AFM selon la distance entre la pointe et la surface du matériau.

1. Le mode contact

C'est le mode de base de l'AFM. La pointe est en contact (répulsif) permanent avec le matériau et permet de réaliser rapidement des cartes de topographie de la surface de celui-ci. On distingue deux sous-modes :

- Le mode dit à "force constante": la déflexion du levier est maintenue constante par la boucle d'asservissement entre les photodiodes et l'actionneur piézoélectrique pilotant les déplacements du matériau d'étude. La topographie est obtenue par mesure des variations de la tension appliquée à la céramique piézoélectrique assurant les déplacements verticaux. C'est le sous-mode le plus utilisé car il permet de contrôler la force avec laquelle la pointe est en contact avec le matériau, mais nécessite de régler convenablement les paramètres de la boucle de rétroaction pour s'assurer que le microlevier suit correctement chaque aspérité du matériau.
- Le mode à "hauteur constante" dans lequel la position verticale de l'échantillon est maintenue constante. L'acquisition des images de topographie est réalisée à partir du signal des photodiodes qui varie du fait de la déflexion du microlevier, car c'est lui qui suit les aspérités du matériau. Ce mode est utilisé dans le cas de matériau peu rugueux et peut permettre d'atteindre des résolutions spatiales atomiques. Son principal défaut est que la pointe subit une force variable qui peut dépasser, dans le cas où elle viendrait à entrer en contact avec une aspérité trop grosse, le seuil de résistance de la pointe et entraîner sa rupture.

Le mode contact nécessite normalement l'utilisation de microleviers de rigidité très faible (de 0,1 à 1 N/m) pour éviter d'endommager la surface de l'échantillon ou la pointe.

2. Le mode non-contact

Le mode précédent, du fait du contact permanent entre la pointe et la surface du matériau, peut occasionner des dommages sur les échantillons les moins résistants, ce qui interdit son utilisation sur des matériaux biologiques comme des cellules par exemple, ainsi qu'une usure rapide de l'extrémité de la pointe AFM. C'est de ce constat qu'est venue l'idée de supprimer le contact entre la pointe et le matériau.

Le principe du mode non-contact est de faire vibrer le microlevier à sa fréquence de résonance à l'aide d'un élément piézoélectrique (bimorphe) monté sur son support [Lüthi *et al.*, 1994], à une amplitude suffisamment faible pour maintenir un régime attractif entre la pointe et le matériau. L'amplitude de vibration est modifiée par la force attractive, il est donc possible (comme pour le mode contact à force constante) de l'asservir pour la maintenir constante et donc reconstruire des images de "topographie" à partir de la variation de tension appliquée à l'élément piézoélectrique. Ceci est valable pour un matériau homogène car ce mode est sensible à la partie attractive à longue distance du potentiel d'interaction entre la pointe et le matériau, qui varie non seulement avec la topographie, mais aussi avec la nature même de la matière sous la pointe, les images obtenues sur matériaux hétérogènes sont donc difficiles à interpréter. Les microleviers dédiés aux modes vibrants sans contact sont très rigides (de l'ordre de 40 N/m).

3. Le mode contact intermittent

Aussi appelé Tapping[®] [Zhong *et al.*, 1993], ce mode repose sur le même principe que celui sans contact avec la mise en vibration du microlevier, mais en diminuant la distance moyenne entre le microlevier et la surface de l'échantillon pour permettre à la pointe d'entrer en contact à chacune de ses oscillations. Ce mode permet d'atteindre différents paramètres de la surface suivant les conditions de fonctionnement choisies. Pour un mode "doux" avec une force de contact assez faible, on accède principalement à la topographie de la surface (déformations négligeables de celle-ci) en asservissant l'amplitude de la vibration du levier. Pour un mode "dur", où la pointe vient taper la surface avec plus de force, on accède à la topographie de la surface déformée (~ élastiquement) sous l'effet de l'effort moyen d'appui et ainsi la comparaison de ces deux modes peut permettre d'imager qualitativement le comportement élastique (indentation) de la surface. Il est de plus possible de mesurer le déphasage $\Delta\varphi$ entre l'excitation de l'élément piézoélectrique bimorphe et la réponse du levier. Pour un matériau purement élastique et un contact de type Hertz, on peut montrer que [Maganov *et al.*, 1997 ; Nysten, 2007] :

$$\Delta\varphi \approx \frac{Q}{k_L} 2E^* a, \quad (II.4)$$

où Q est le facteur de qualité à la résonance du levier, k_L sa raideur en flexion, E^* le module du contact pointe/matériau (voir Chapitre 2.C.1) et a le rayon de la surface de contact. Cette équation est obtenue dans le cas où $k_l \approx Q.k_N$ dans le cas d'un contact intermittent "dur". Le déphasage est donc, dans ces conditions, proportionnel aux propriétés élastiques de la surface. Malheureusement, dans la pratique, le déphasage est sensible à toutes sources de dissipations pouvant intervenir au niveau de l'interaction pointe/échantillon (viscosité, capillarité, adhésion, etc.) ce qui en rend l'interprétation difficile [Magonov *et al.*, 1997] [Tamayo et Garcia, 1997]. De plus, dans le cadre de la caractérisation de la paroi cellulaire du bois, les raideurs de contact classiquement rencontrées sont de l'ordre de 10 N/m avec des facteurs de

qualité usuellement de l'ordre de quelques centaines, ce qui impose d'avoir des raideurs de levier de plusieurs milliers de N/m et est donc pratiquement impossible. Cette technique d'imagerie des propriétés viscoélastiques de la surface de l'échantillon est donc réservée à des matériaux mous (voir par exemple un le site www.afmuniversity.com avec du polydiéthylsiloxane). Néanmoins, cette méthode peut permettre d'atteindre, dans le cadre d'un mode "doux", des résolutions spatiales latérales élevées en topographie (e.g., inférieure à 10 nm), de supprimer les effort de torsion sur le levier et de limiter l'usure ou les risques d'endommagement du matériau et de la pointe. Elle nous permettra donc par la suite de se repérer et de se positionner sur l'échantillon tout en préservant la pointe. Il faut noter que la vitesse d'imagerie est réduite car il est nécessaire d'attendre que la vibration de la pointe se stabilise en chaque point (ce qui est d'autant plus long que Q est grand).

C. L'AFM en tant qu'outil de caractérisation mécanique

1. Mécanique du contact

L'exploitation de la plupart des mesures de propriétés mécaniques par AFM passe par l'utilisation d'un modèle de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Différents modèles décrivant la pénétration d'un poinçon dans un matériau existent. La théorie de Hertz est la première à avoir été développée [Hertz, 1882]. Elle considère à l'origine le contact entre deux sphères supposées élastiques, homogènes et isotropes. On suppose que le rayon de la surface de contact est très inférieur aux rayons des sphères et qu'il n'y a pas de frottement entre elles. La généralisation à un contact entre une sphère de rayon R (l'extrémité de la pointe AFM) et un plan (la surface de l'échantillon) s'obtient en faisant tendre le rayon d'une des deux sphères vers l'infini (fig. II.8)

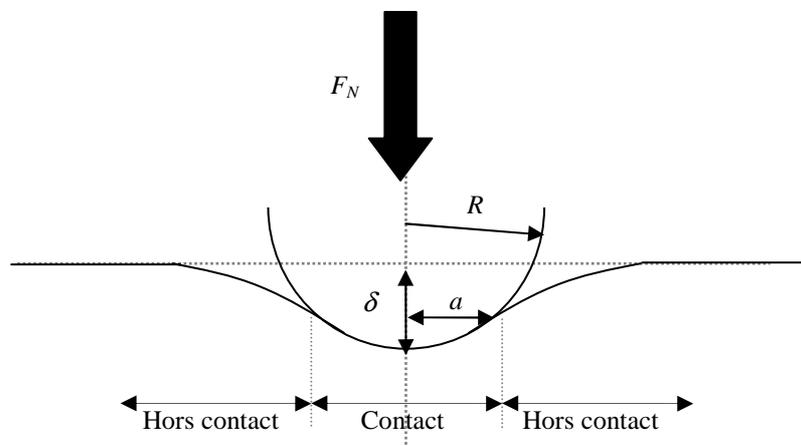


fig. II.8: contact entre une sphère et un plan selon le modèle d'Hertz.

Sous l'effet de la force d'appui normale F_N , la sphère pénètre d'une profondeur δ dans la surface du matériau [Johnson, 2001] :

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9F_N^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3}, \quad (II.5)$$

où a est le rayon de contact :

$$a = \left(\frac{3RF_N}{4E^*} \right)^{1/3}, \quad (II.6)$$

et E^* le module d'Young réduit, ou de contact, des matériaux en contact :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_p^2}{E_p} + \frac{1-\nu_{ech}^2}{E_{ech}}, \quad (II.7)$$

avec E_p et ν_p les modules d'Young et de Poisson du matériau de la pointe et E_{ech} et ν_{ech} ceux du matériau de l'échantillon. On peut déduire de ces expressions celle de la raideur normale de contact k_N :

$$k_N = \frac{\partial F_N}{\partial \delta} = (6E^*{}^2 RF_N)^{1/3} = 2E^* a \quad (II.8)$$

De plus, pour l'exploitation des courbes obtenues par AFM (force-distance, voir le paragraphe suivant), il est pratique de réécrire l'équation (II.5) sous la forme :

$$F_N = \frac{4}{3} R^{1/2} E^* \delta^{3/2}. \quad (II.9)$$

Cette théorie a par la suite été modifiée pour décrire l'indentation (pénétration profonde avec un rayon de contact similaire à celui de l'indenteur) d'un corps axisymétrique de forme non sphérique [Sneddon, 1965], par exemple pour un cylindre de rayon R (dit flat-punch en anglais) :

$$F_N = \frac{2E_{ech}R}{1-\nu_{ech}^2} \delta, \quad (II.10)$$

pour un cône de demi-angle au sommet θ :

$$F_N = \frac{2E_{ech} \tan \theta}{\pi(1-\nu_{ech}^2)} \delta^2, \quad (II.11)$$

ou pour un paraboloïde d'équation $z(r) = \sqrt{4kr}$:

$$F_N = \frac{4E_{ech}}{3(1-\nu_{ech}^2)} \sqrt{2k} \delta^{3/2}, \quad (II.13)$$

où k est une constante arbitraire. La principale limite de ces théories est qu'elles ne prennent pas en compte les forces d'adhésion que la pointe subit en approchant de la surface du matériau (*e.g.*, forces de Van der Waals et/ou de capillarité). Ainsi, d'autres théories ont été développées [Barthel, 2008].

D'après Bradley [1932], la force d'adhésion entre deux sphères dépend de leurs rayons R_1 et R_2 et du travail thermodynamique d'adhésion w (énergie d'adhésion de Dupré) :

$$F_{ad} = 2\pi w_{ad} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} = 2\pi w_{ad} R_{eq}, \quad (II.14)$$

avec

$$w_{ad} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (II.15)$$

où γ_1 , γ_2 et γ_{12} qui sont les énergies superficielles des solides et l'énergie interfaciale respectivement. La force d'adhésion est la somme des forces de Van der Waals (qui agissent dans la zone de contact), de capillarité (qui agit hors de la zone de contact) et des éventuelles liaisons chimiques entre les surfaces. Suivant la raideur du matériau, l'intensité des forces d'adhésion et leur portée, deux modèles principaux ont été développés : le modèle DMT [Derjaguin *et al.*, 1975] pour des matériaux raides, des forces d'adhésion de faibles intensités et à longue portée (en dehors de la zone de contact) ; le modèle JKR [Johnson *et al.*, 1971] pour des matériaux souples avec des forces d'adhésion importantes et à courte portée (dans la zone de contact).

Le modèle DMT [Derjaguin *et al.*, 1975] suppose que le contact entre une sphère et un plan est de type hertzien, mais prend en compte les forces d'adhésion dans et surtout en dehors du contact. La force totale s'exerçant alors sur la pointe est la somme de la charge appliquée et des forces d'adhésion :

$$F = F_N + F_{ad}, \quad (II.16)$$

avec la force d'adhésion exprimée suivant l'équation II.14. Les expressions du rayon de contact, de la profondeur d'indentation et de la raideur de contact ont la même forme que celles du modèle de Hertz en remplaçant simplement F_N par $F_N + F_{ad}$.

Le modèle JKR [Johnson *et al.*, 1971] prend en considération les forces d'adhésion entre une sphère de rayon R et un plan. Ainsi pour une même force, le rayon de contact issu de cette théorie est plus grand que dans le cas du contact de Hertz :

$$a = \left(\frac{3R}{4E^*} \left(F_N + 3\pi w_{ad} R + \sqrt{6\pi w_{ad} R F_N + (3\pi w_{ad} R)^2} \right) \right)^{1/3}, \quad (II.17)$$

et prend une valeur non nulle pour une force d'appui nulle :

$$a_0 = \left(\frac{3R F_{ad}}{E^*} \right)^{1/3}. \quad (II.18)$$

On peut en déduire l'expression de la profondeur d'indentation :

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \sqrt{\frac{4a F_{ad}}{3R E^*}}, \quad (II.19)$$

qui dépend entre autre de la force d'adhésion F_{ad} qui correspond à la force minimum nécessaire pour rompre le contact entre les deux corps :

$$F_{ad} = \frac{3}{2} \pi R W_{ad} \quad (II.20)$$

On remarque que l'expression de celle-ci est différente de la formulation II.14 du fait de la formation d'un col autour de la zone de contact entre les deux corps (fig. II.9). Enfin on peut exprimer la raideur de contact k_N :

$$k_N = 2E^* a \frac{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{a} \right)^{3/2}}{1 - \frac{1}{6} \left(\frac{a_0}{a} \right)^{3/2}}. \quad (II.21)$$

On remarque que dans ce cas, le modèle de Hertz n'est plus valide et qu'il n'y a plus de relation directe entre F_N et δ .

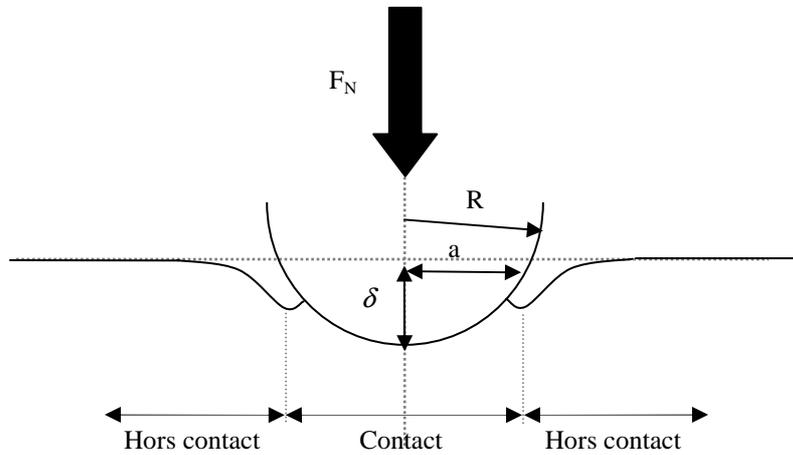


fig. II.9: contact entre une sphère et un plan selon le modèle JKR.

JKR et DMT sont les deux cas extrêmes d'un même phénomène [Tabor, 1976] dont l'intensité peut être définie par le paramètre de Tabor :

$$\mu_T = \frac{1}{z_0} \left(\frac{R W_{ad}^2}{E^{*2}} \right)^{1/3}, \quad (II.22)$$

où z_0 est la distance interatomique d'équilibre des forces d'adhésion. Ce paramètre peut être interprété comme représentant le ratio entre la pénétration de l'indenteur sous l'effet des forces d'adhésion uniquement et la portée de ces forces d'adhésion. Une première étude [Muller *et al.*, 1980] a permis de retrouver les expressions des forces d'adhésion de DMT et JKR pour $\mu_T < 0,1$ et $\mu_T > 5$ respectivement, confirmée plus tard par Greenwood [1997]. Barthel [2008] a réalisé une étude exhaustive des différentes modélisations possibles de la transition entre DMT et JKR. Toutes les techniques AFM permettant de déterminer des propriétés mécaniques reposent alors sur la mesure de la raideur du contact pointe/échantillon k_N suivant un modèle DMT ou JKR ou plus élaborés entre DMT et JKR. Dans le cas de la mesure des propriétés de la paroi cellulaire du bois, le modèle de DMT est le plus adapté.

2. Les courbes force/déplacement

Cette technique repose sur l'analyse des interactions pointe/matériau par mesure de la déflexion du levier en fonction de la tension appliquée à l'actionneur piézoélectrique pour imposer un déplacement vertical à l'échantillon. Le microlevier passe alors par plusieurs phases selon la distance qui sépare sa pointe de la surface du matériau (fig. II.10). Réaliser une courbe force/déplacement sur un matériau suffisamment rigide permet de mesurer χ (eq. II.1) car dans ce cas la déflexion d du levier est égale au déplacement vertical Z de l'échantillon (actionneur piézoélectrique étalonné par ailleurs à l'aide de calibres).

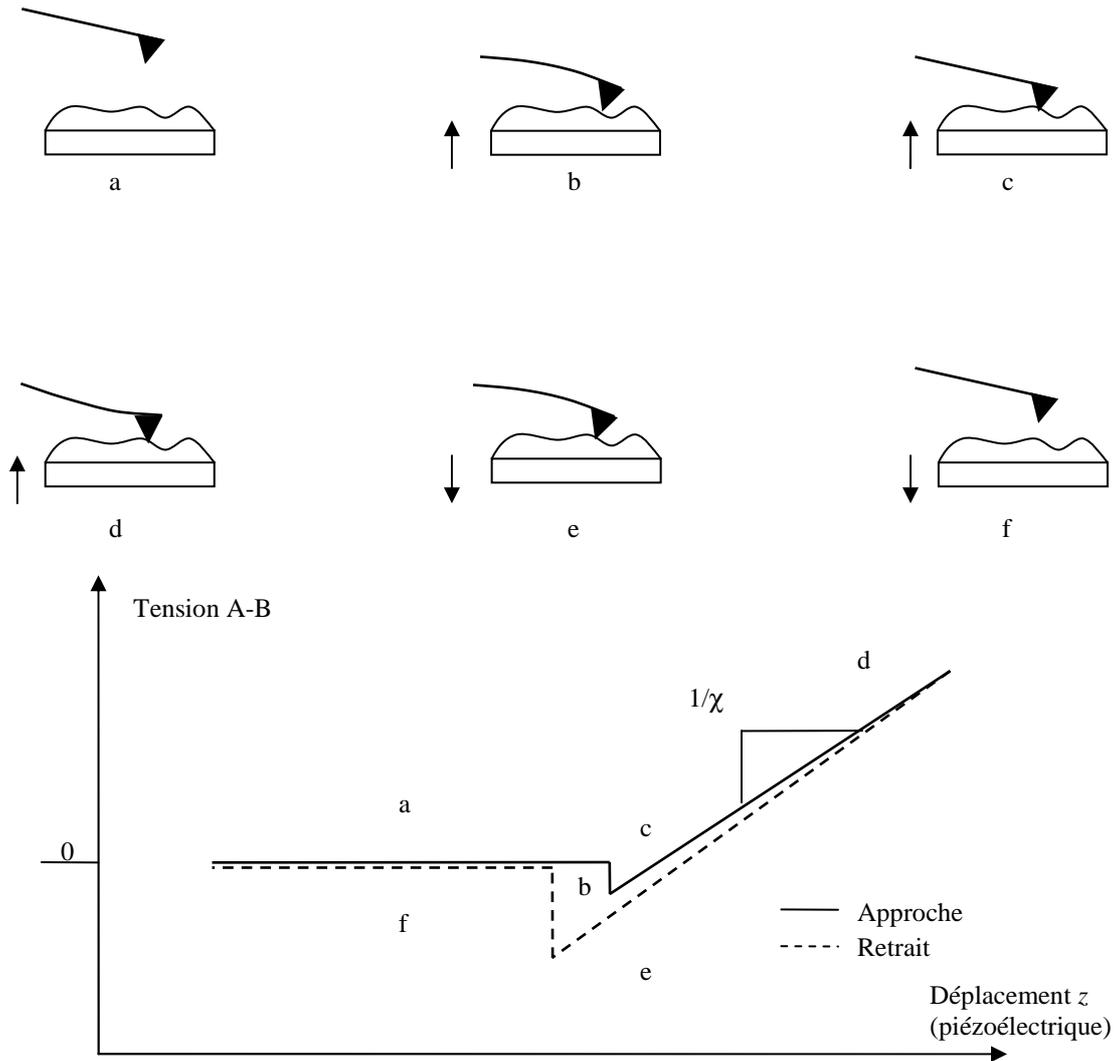


fig. II.10: courbe force/déplacement typique, elle comporte deux phases, l'approche et le retrait. Lorsque la pointe est encore loin de la surface, le microlevier ne subit aucune déflexion (a). A une certaine distance, les forces attractives deviennent suffisamment importantes pour attirer la pointe vers la surface et imprimer une déflexion au levier (b). La déflexion s'inverse au fur et à mesure que l'actionneur piézoélectrique vertical déplace l'échantillon (c et d). Lors de la phase de retrait, les forces attractives de type Van der Waals et de capillarité maintiennent la pointe en contact avec la surface (e) jusqu'à ce que la force de rappel devienne supérieure et libère le levier qui reprend sa place initiale. A noter que l'on observe souvent une hystérésis entre les courbes d'approche et de retrait qui peut être due aux non linéarités du matériau, à la capillarité, mais aussi à la non linéarité du tube piézoélectrique.

L'allure des courbes force/déplacement dépend du matériau sur lequel elles sont réalisées. Sur la figure II.11 on présente des courbes force/déplacement réalisées sur un polymère souple (polyuréthane) et un matériau rigide (saphir), on peut voir la différence d'allure qu'induit la différence de rigidité.

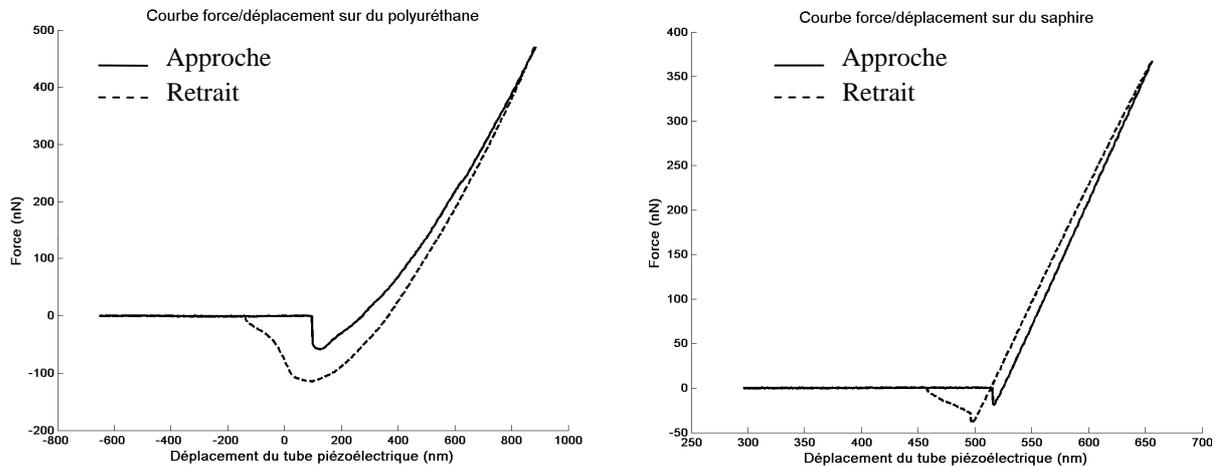


fig. II.11: courbes force/déplacement obtenues pour deux matériaux de rigidités différentes avec un microlevier de 2,8 N/m. Il y a deux phases : en trait plein, la charge, et en trait discontinu, le retrait. a) Les tracés obtenus sur le polyuréthane, matériau souple, sont courbés, signe qu'il y a indentation. b) Ceux obtenus sur le saphir, matériau très rigide, sont linéaires. On remarque que lorsque la pointe entre en contact avec la surface du matériau, il se produit un "saut au contact", traduisant l'existence des forces attractives entre les atomes de la pointe et ceux du matériau, ainsi que la capillarité dans le cas du retrait.

Il est possible, à partir de ce type de courbes, de déterminer certaines propriétés mécaniques [Burnham et Colton, 1989]. En effet, le microlevier ne se contente pas de suivre le déplacement imposé par le tube piézoélectrique, il pénètre aussi dans le matériau, d'une profondeur qui dépend de la rigidité de celui-ci comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Cette technique s'apparente à un essai d'indentation standard. L'estimation de la rigidité peut être déterminée à partir de courbes d'indentation qui sont déduites des courbes d'approche-retrait. On peut considérer le microlevier et la raideur de contact comme deux raideurs en série, respectivement k_L et k_N , pour mieux visualiser le système et les différentes grandeurs (fig. II.12), d est la déflexion du levier (L_1 finale - L_1 initiale), δ est l'indentation (L_2 finale - L_2 initiale), et Z est le déplacement total et est égal à la somme des deux.

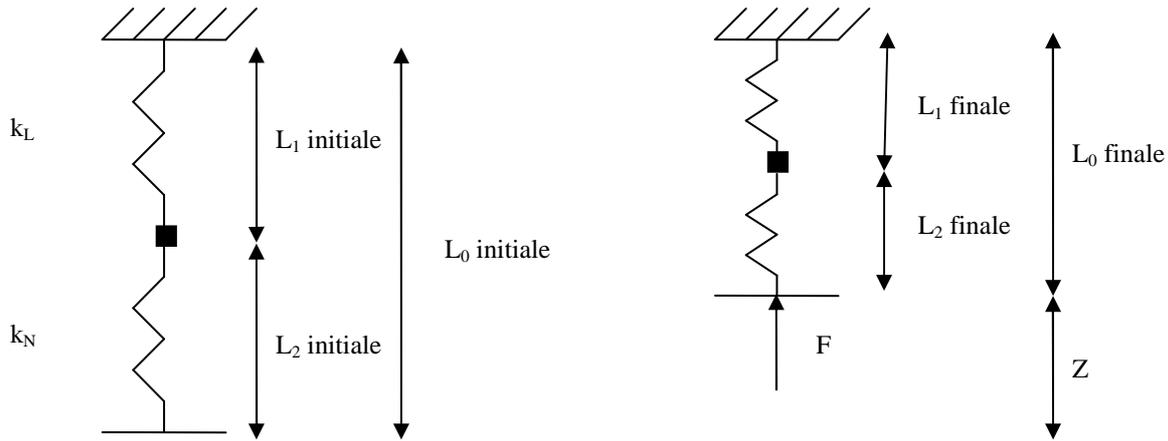


fig. II.12: le système microlevier/matériau représenté par un système de ressorts. L'indentation δ est la différence entre le déplacement du tube piézoélectrique (déplacement « total » Z et le déplacement de la pointe (déflexion du levier d).

D'un point de vue expérimental, il faut aussi réaliser une courbe sur un matériau dont la rigidité est telle que la pointe du microlevier n'indente pas (ou peu) sa surface (typiquement du silicium ou du saphir) [Reynaud *et al.*, 2000], la déflexion du levier d est dans ce cas égale au déplacement total Z du tube piézoélectrique (cf. calibration de χ) et δ est nul. On ajuste ensuite la partie linéaire par une droite qui nous servira de référence. Enfin, on fait la différence entre la courbe force/déplacement du matériau souple et la droite ajustée (fig. II.13).

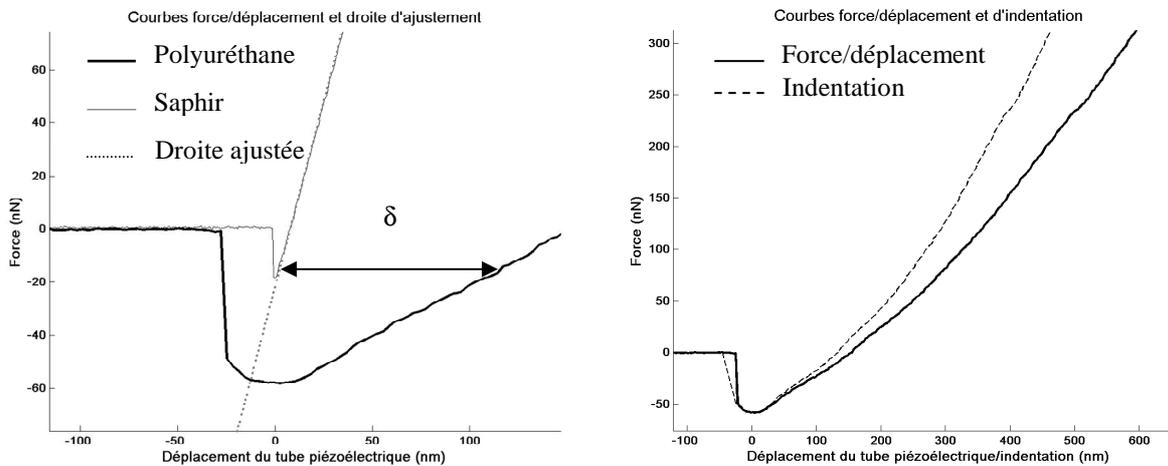


fig. II.13: détermination de la courbe d'indentation à partir des courbes force/déplacement obtenues sur du saphir et du polyuréthane. δ est la profondeur d'indentation et correspond à la différence entre la courbe force/déplacement du matériau étudié et la droite ajustant au sens des moindres carrés la partie linéaire de la courbe force/déplacement obtenue sur du saphir.

Il est ainsi possible de construire des courbes donnant la force d'indentation $k_L \cdot d$ en fonction de l'indentation $\delta = Z - d$. Les courbes ainsi obtenues sont ensuite exploitées avec des approches classiques (macroscopiques) en indentation en tenant compte des effets spécifiques à l'échelle nanométrique (voir Chapitre 2.C.1) en ajustant par exemple l'équation II.9 sur la courbe de charge (fig. II.14). Si on néglige la déformation de la pointe lors de l'essai, le module d'indentation ne dépend que des caractéristiques mécaniques du matériau étudié. On estime le module d'indentation du polyuréthane, en considérant que le rayon de la pointe est

10 nm et la raideur du microlevier 2,8 N/m, à 8 MPa, son module d'indentation macroscopique est de 5,3 MPa, l'erreur commise est donc d'environ 30%.

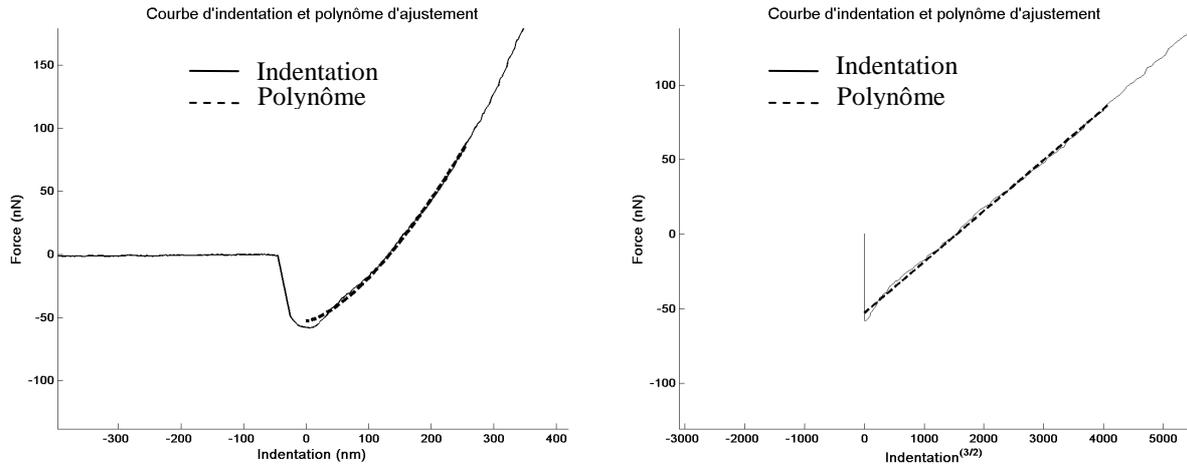


fig. II.14 : courbe d'indentation et polynôme de degré 3/2 l'ajustant au sens des moindres carrés. Le tracé en puissance 3/2 permet de délimiter la zone sur laquelle il est possible d'ajuster le polynôme.

Cette approche a été appliquée avec succès sur un éventail de polymères par Tomasetti *et al.* [1998] et a donné une bonne corrélation entre les mesures par AFM et celles obtenues en DMA à l'échelle macroscopique comme on peut le voir sur la figure II.15.

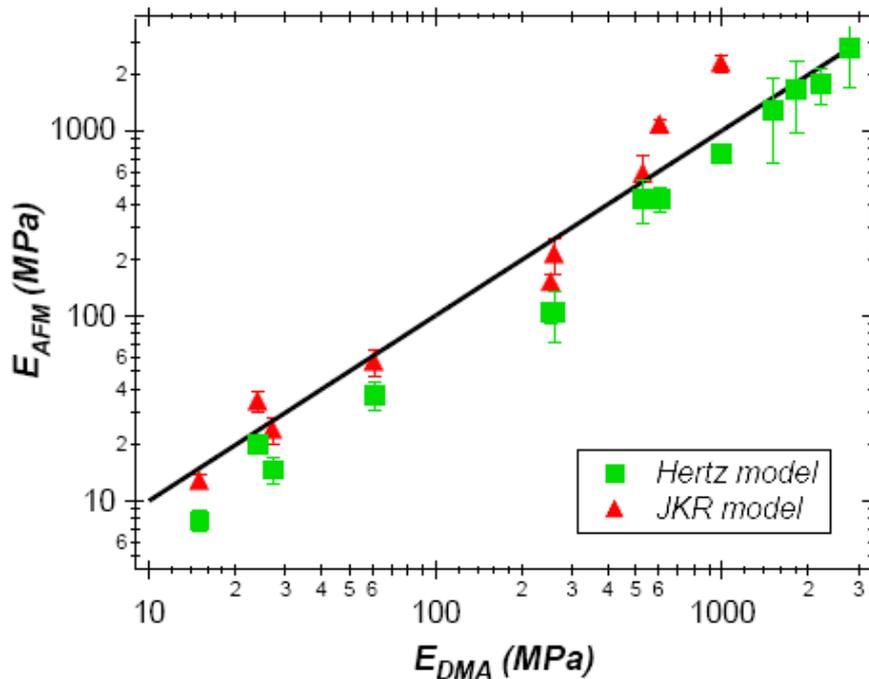


fig. II.15: comparaison entre les modules d'élasticités obtenus à partir d'essais macroscopiques par DMA et ceux obtenus à l'aide de courbes force-distance en AFM sur différents polymères [Nysten, 2008]

L'obtention de courbes d'indentation exploitables requiert que le rapport entre la raideur du levier k_L et celle du contact k_N soit du même ordre de grandeur, en effet d'après la figure II.12:

$$\frac{d}{z} = \frac{1}{1 + \frac{k_L}{k_N}}. \quad (II.23)$$

Des essais réalisés sur un même matériau (le polyuréthane) mais avec des microleviers de raideurs très différentes (2,8N/m et 40N/m) montrent l'influence de ce paramètre sur la profondeur d'indentation, qui est bien plus importante dans le cas du microlevier de forte raideur (fig. II.15).

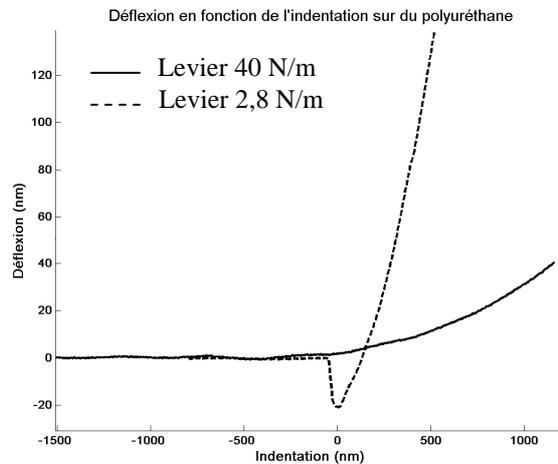


fig. II.15: comparaison de la déflexion du levier en fonction de la profondeur d'indentation et selon sa raideur. Pour une même déflexion, le levier de 2,8 N/m indente beaucoup moins que le levier de 40 N/m.

Ainsi, pour avoir une mesure acceptable de la force d'indentation il faut que la déflexion d du levier soit mesurable, de même l'indentation doit être suffisante pour être mesurée or si $k_N > k_L$ alors $d \approx z$ et $\delta \approx 0$ et si $k_N < k_L$ alors $d \approx 0$ et $\delta \approx z$. D'où il faut $k_L \approx k_N$, ce qui est tout à fait possible dans le cas de l'étude de la paroi cellulaire du bois. Malheureusement, la réalisation de ces courbes force-distance est relativement longue, nécessite une certaine pénétration du matériau pour être "précise" (et donc une perte de résolution spatiale latérale) et l'angle d'inclinaison des leviers dans l'AFM (de l'ordre de 12° en général) induit une indentation qui n'est pas exactement normale à la surface. Ceci entraîne un déplacement latéral de la pointe au cours de l'indentation et donc un chargement encore plus complexe qu'une indentation classique avec nécessité de prendre en compte la rigidité latérale du contact. Ceci rend cette technique difficilement quantitative en particulier sur un matériau anisotrope comme la paroi cellulaire du bois.

Une méthode d'imagerie de propriétés mécaniques dérive des courbes force/déplacement. Ce mode est appelé "force-volume" et consiste à réaliser de multiples courbes force/distance (fig. II.16) [www.veeco.com]. Cette méthode a été par exemple appliquée pour déterminer les forces d'adhésion sur des molécules adsorbées par une surface de mica [Radmacher *et al.*, 1994] ou encore sur des cellules vivantes [Hassan *et al.*, 1998]. L'inconvénient du mode force-volume, en plus des problèmes déjà énoncés pour les courbes force-distance, est qu'il est très lent (environ 1s pour un cycle d'approche-retrait) de ce fait les images acquises se limitent généralement à 64×64 pixels.

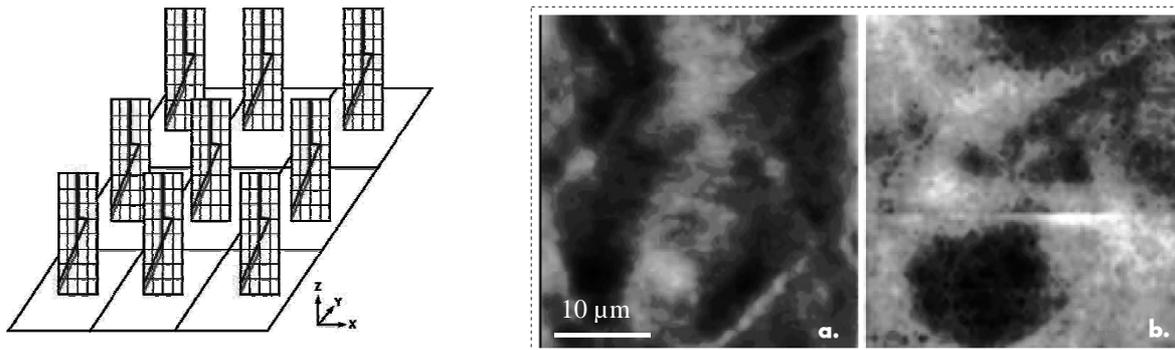


fig. II.16: principe de la méthode dite force-volume. On réalise des courbes/forces déplacement en des points contigus pour former une matrice de données et ainsi tracer des images (de rigidité, de forces d'adhésion...). L'exemple donné est une image de topographie (à gauche) et l'image (à droite) de contraste de rigidité reconstruite à partir des données force-volume sur une cellule posée sur du verre [www.veeco.com]

3. Les modes à "contact vibrant"

Le principe des méthodes à "contact vibrant" [Maivald *et al.*, 1991] est de mettre en contact la pointe de l'AFM avec la surface d'un matériau avec une force statique donnée, et de moduler la position relative des deux solides, par déplacement de l'échantillon ou du microlevier. Cette méthode est aussi appelée Force Modulation Microscopy (FMM) et s'apparente à de la (nano)DMA lorsque la fréquence est variable. A l'aide d'une détection synchrone, la réponse du microlevier est analysée et permet de mesurer certaines propriétés viscoélastiques du milieu étudié (fig. II.17). Selon la rigidité du matériau l'amplitude de vibration est plus ou moins importante. De même, la viscosité du milieu entraîne un déphasage plus ou moins grand de la réponse du levier par rapport au signal d'excitation. Ainsi, en balayant la surface du matériau et en mesurant l'amplitude et la phase de la vibration du levier, il est possible de tracer des images de contrastes de rigidité [Morse *et al.*, 1997] et de viscosité [Radmacher *et al.*, 1993].

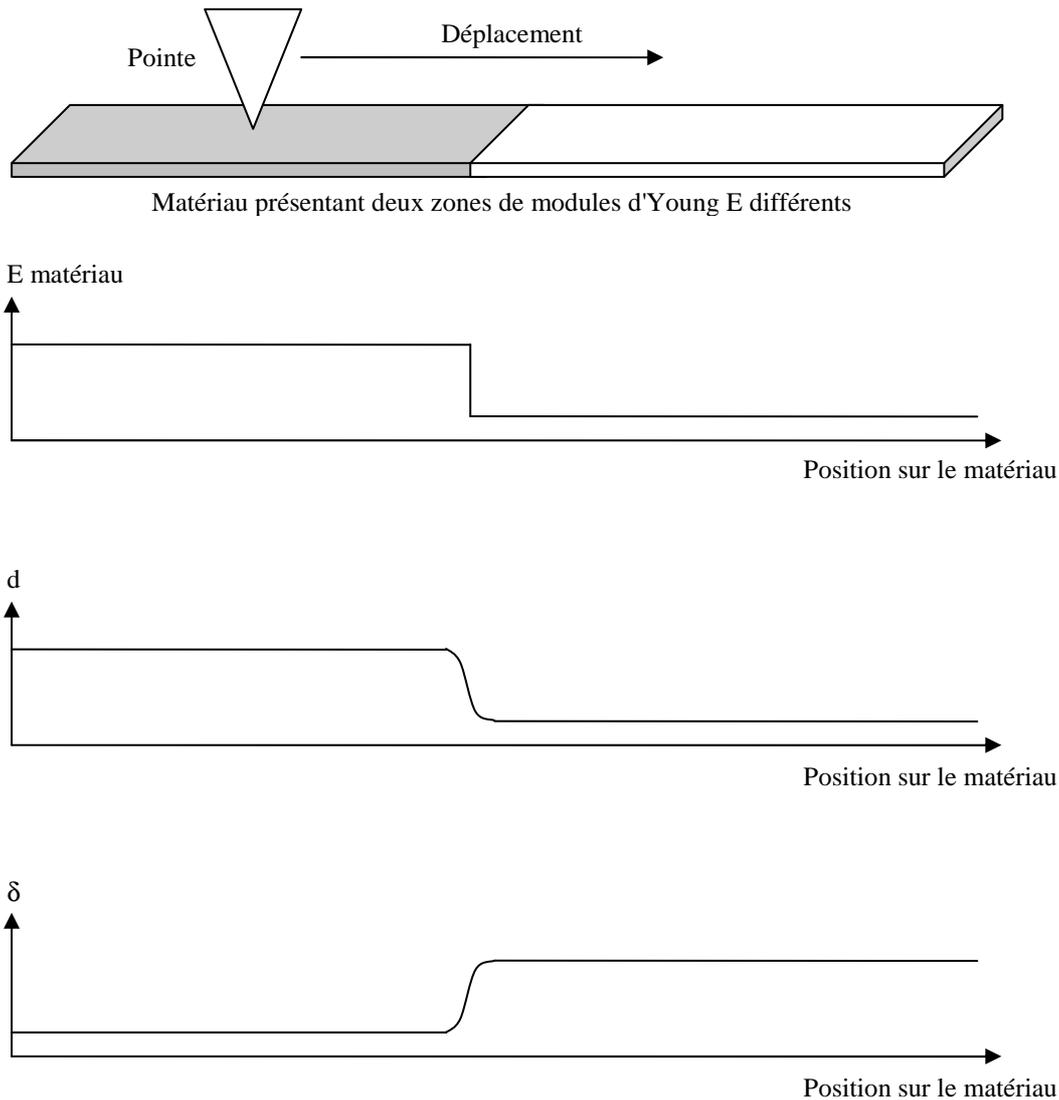


fig. II.17: lors d'un essai de modulation de force, la position relative du microlevier et de l'échantillon est modulée, c'est le tube piézoélectrique qui réalise cette modulation d'amplitude Z . Lorsque le microlevier se trouve sur une zone de forte rigidité, la déflexion est grande et l'indentation faible, tandis que c'est le contraire lorsque il se trouve sur un matériau plus souple. La somme de d et δ est toujours égale à Z en tout point de l'échantillon.

La FMM propose deux sous modes d'utilisation : la méthode directe et la méthode indirecte. Dans le cas de la méthode indirecte, l'excitation sinusoïdale, est appliquée soit au support du matériau, soit au support du microlevier par l'intermédiaire d'un bimorphe. Dans le cas de la méthode directe, le principe est de mettre en vibration le levier au niveau de sa pointe par un champ magnétique. Il faut pour cela déposer un film magnétique sur la surface du microlevier ou fixer une particule aimantée à l'extrémité du levier [Jarvis, 1993] [Piètrément, 2000], cette méthode est aussi appelée Magnetic Force Controlled AFM.

La technique de modulation de force a été par la suite modifiée, avec par exemple la modulation de force latérale [Fretigny *et al.*, 1997; Mazeran et Loubet, 1999; Piètrément, 2000], où le principe est d'appliquer une sollicitation sinusoïdale dans le plan du levier, que ce soit dans la direction de sa longueur ou transversalement à celle-ci. Cette technique a pour principal but d'étudier les forces de friction entre la pointe et la surface d'un matériau. Une méthode appelée CodyMode [Krottil, 2000] a été mise au point pour permettre d'imager les

propriétés mécaniques, mais aussi la topographie de la surface du matériau étudié en superposant une excitation latérale (ce qui engendre des forces de friction et la torsion du microlevier) et une excitation normale.

Les méthodes regroupées sous l'appellation FMM se basent sur l'utilisation de fréquences relativement basses (quelques dizaines de Hertz), pour rester dans un régime quasistatique, ou hautes (quelques kHz), pour être dans un régime dynamique. Par rapport aux méthodes basées sur les courbes force-distance, elles permettent généralement d'améliorer la résolution spatiale latérale, de permettre d'effectuer des cartographies de propriétés [Maivald *et al.*, 1991; Radmacher *et al.*, 1992; Tomasetti *et al.*, 1998] (fig. II.18) plus rapidement et d'explorer plus facilement les propriétés viscoélastiques des matériaux en fonction de la fréquence. Néanmoins, les problèmes de sollicitations non normales à la surface sont toujours présents avec les difficultés d'estimation quantitative des propriétés du matériau. De plus, la pointe oscillant en contact avec la surface du matériau, celle-ci peut s'user rapidement.

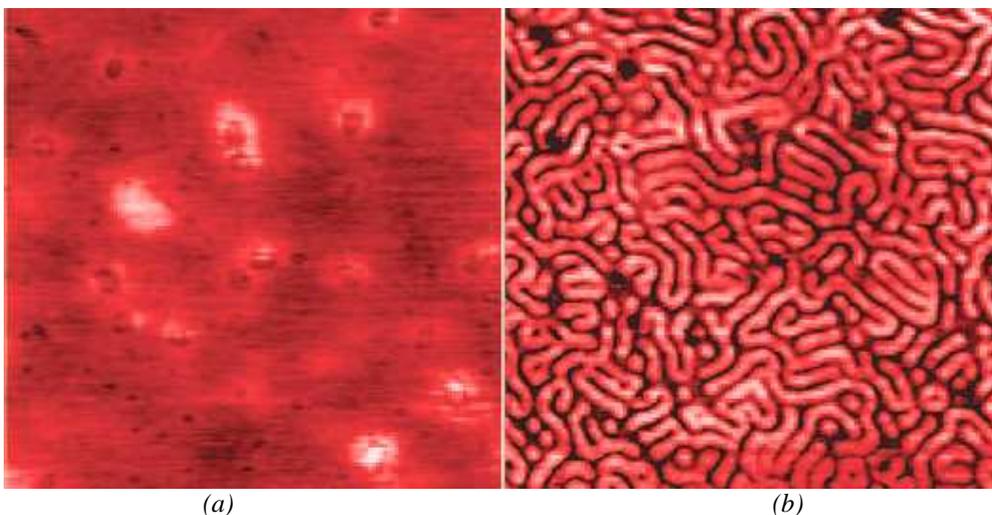


fig. II.18: Images $900 \times 900 \text{ nm}^2$ de a) la topographie et b) de l'amplitude en modulation de force sur un copolymère block à deux phases. Les parties sombres (amplitude faible) représentent les parties les plus molles du matériau. [<http://www.veeco.com>]

D'autres méthodes, qui dérivent de la modulation de force mais sans appellation générique particulière, fonctionnent à des fréquences beaucoup plus élevées (égales ou supérieures à la résonance du levier à l'air) comme le Scanning Local Acceleration Microscopy [Burnham *et al.*, 1997] qui propose d'utiliser des fréquences comprises entre 0,1 et 1MHz, Ultrasonic AFM [Kolosof et Yamanaka, 1994] pour laquelle le microlevier détecte des ondes ultrasonores, ou bien encore Atomic Force Acoustic Microscopy [Rabe *et al.*, 1996] pour laquelle le microlevier détecte des ondes acoustiques qui traversent l'échantillon.

Enfin, la microscopie à contact résonnant (fig. II.19) a pour principe l'analyse de la fréquence de résonance du levier en contact, par l'intermédiaire de sa pointe, avec le matériau [Yamanaka *et al.*, 1994]. La méthode a été appliquée sur des matériaux multicouches [Yaralioglu *et al.*, 2000] ou bien encore sur des films de polymères [Yuya *et al.*, 2009]. La fréquence de résonance peut se situer entre quelques dizaines de kHz et quelques MHz. Le principe est d'appliquer au système (support du microlevier, support de l'échantillon ou microlevier) une excitation sinusoïdale et d'effectuer un balayage en fréquence pour obtenir le spectre fréquentiel qui mettra en évidence la fréquence de résonance au maximum de l'amplitude de vibration du levier. [Arinéro, 2003] a montré que l'excitation par le support du microlevier ou de l'échantillon était sensible aux bruits parasites.

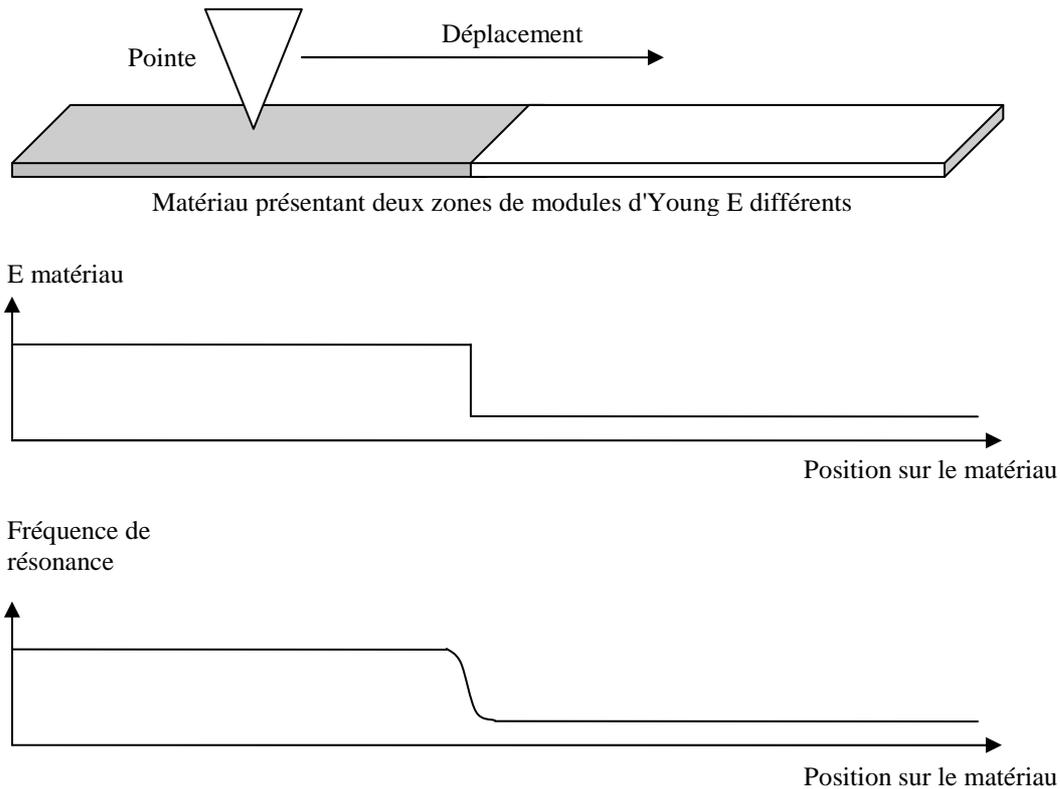


fig. II.19: la méthode du contact résonnant repose sur la détection de la fréquence de résonance du microlevier en contact avec un matériau. La fréquence de résonance mesurée est d'autant plus grande que la rigidité du matériau est grande.

La fréquence de résonance ainsi déterminée peut être reliée à la raideur du contact par un modèle de poutre en vibration en appui sur une surface [Rabe *et al.*, 1996; Wu *et al.*, 2004] (voir Chapitre 3.A.3).

Ces techniques basées sur la mise en vibration du microlevier permettent aussi de faire de l'imagerie des propriétés. Certaines se basent à nouveau sur la détection de la fréquence de résonance, qui peut être réalisée par l'utilisation d'une boucle à verrouillage de phase (en anglais PLL : Phase Locked Loop) qui permet de chercher la fréquence de résonance du microlevier lorsque celui-balaie la surface d'un matériau [Hurley *et al.*, 2005], ou bien, par l'acquisition et le traitement mathématique des parties réelle et imaginaire de la vibration du microlevier permettant d'en déduire une image de fréquence de résonance [Arinéro *et al.*, 2007] (fig. II.20) (voir Chapitre 3A.4).

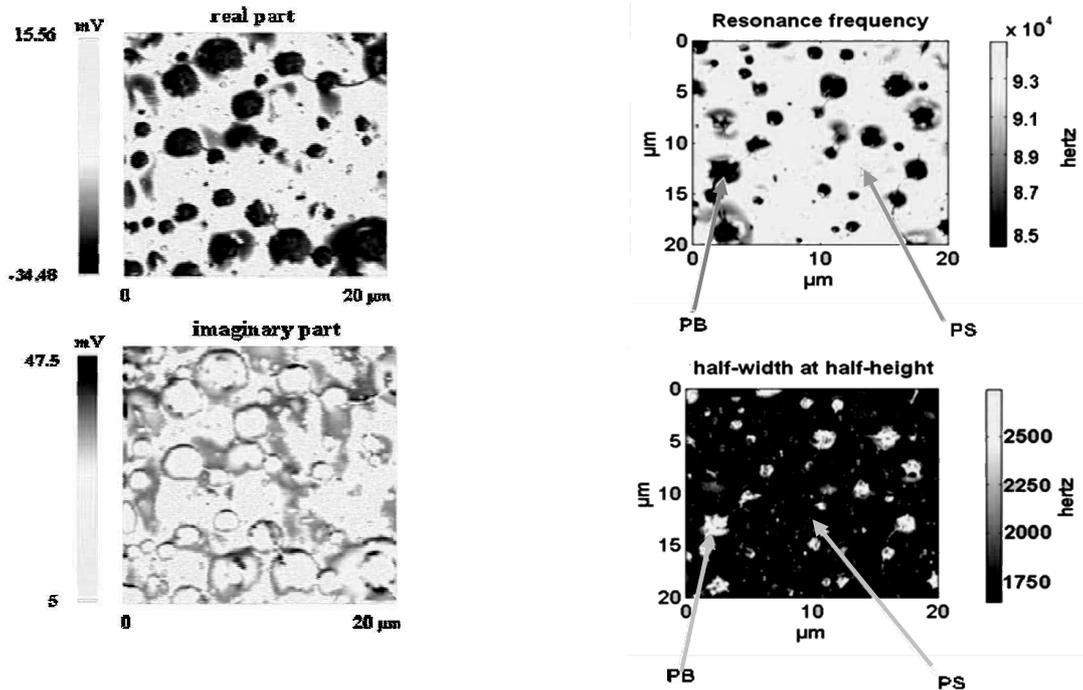


fig. II.20: cartographie de fréquence de résonance (image de la rigidité) et de demi-largeur du pic de résonance à mi-hauteur (image de la viscosité) obtenue sur un composite formé d'une matrice de polystyrène et d'inclusions, plus souples, de polybutadiène [Arinéro et al., 2007].

Une autre méthode repose sur l'excitation simultanée du microlevier et du support de l'échantillon à des fréquences différentes [Cuberes et al., 2000] (fig. II.21).

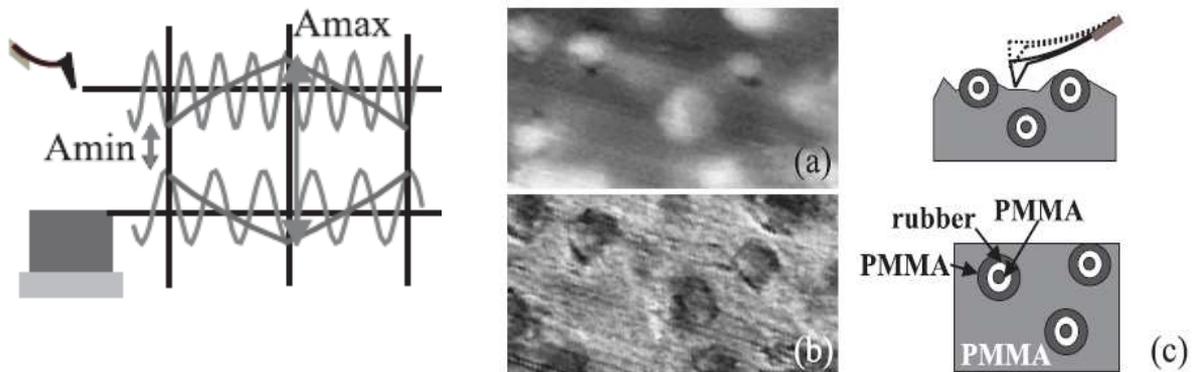


fig. II.21: principe de la méthode Heterodyne Force Microscopy. Deux excitations sinusoïdales sont appliquées, une sur le microlevier et une autre au support de l'échantillon. Les images de topographie (a) montrent les inclusions de polymère dans une matrice de polymère plus rigide, ce qui influence la cartographie de contraste de cartographie de rigidité (b) [Cuberes et al., 2000]

Un nouveau mode appelé "Harmonix™" a été mis au point [Sahin, 2007]. Le principe de cette méthode s'apparente à une combinaison du mode force volume et du mode Tapping en contact intermittent, car il permet de faire l'acquisition de courbes force/déplacement à chaque contact de la pointe avec la surface du matériau. Il est ainsi possible de tracer des images à la même vitesse qu'en mode Tapping (environ 10 μ s par cycle approche retrait). Cette méthode nécessite l'emploi de microleviers particuliers (fig. II.22) dont la pointe est excentrée par rapport à l'axe du levier. En mesurant l'amplitude de torsion du microlevier à des multiples entiers (harmoniques) de sa fréquence de résonance en flexion, il est possible

d'extraire les variations de force entre la pointe et l'échantillon à chaque période d'oscillation de flexion. Un échantillonnage correctement choisi peut montrer la distribution d'un matériau dans un échantillon composite avec une résolution identique à celle du mode Tapping. L'ensemble des harmoniques composant le signal peut aussi être observé et converti en échelle de temps permettant d'obtenir des données force/déplacement. Si la géométrie de la pointe et les constantes de raideur du microlevier sont connues, il est alors possible de générer une cartographie semi-quantitative (fig. II.23). Cette méthode semble pour l'instant limitée à l'étude de matériaux dont le module d'indentation n'excède pas 10GPa, seuil au-delà duquel on n'observe plus de différence de contraste entre deux matériaux de rigidités différentes.

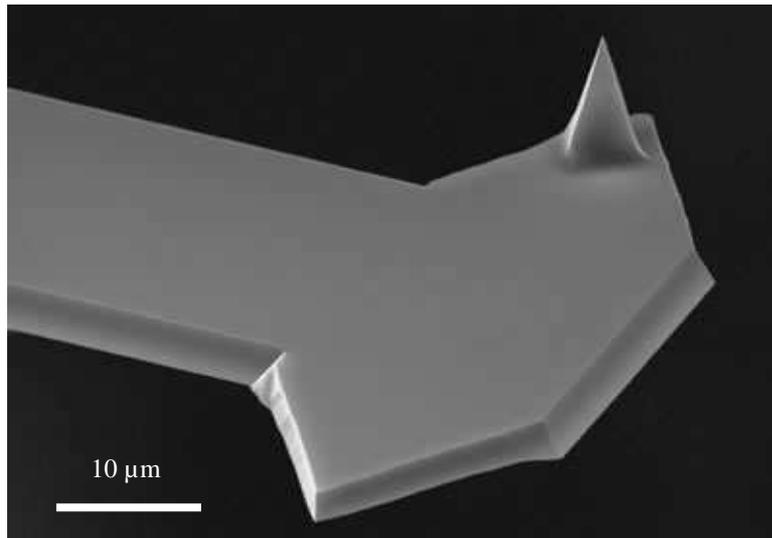


fig. II.22: microlevier dédié à la méthode HarmonixTM. On remarque la pointe qui est excentrée par rapport à l'axe du levier, entraînant la torsion du levier à chaque contact avec la surface d'un matériau [www.veeco.com].

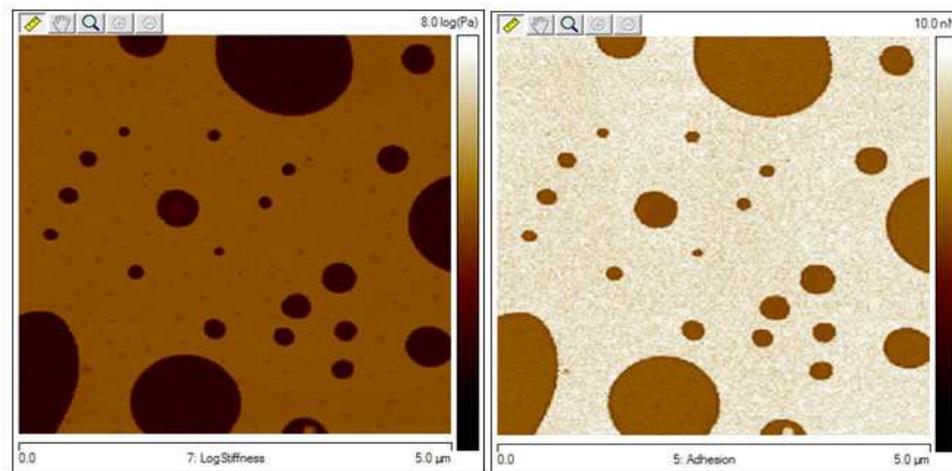


fig. II.23: image de rigidité et de force d'adhésion obtenues par le mode HarmonixTM sur un matériau composé d'une matrice de polypropylène et d'inclusions de caoutchouc [www.veeco.com].

D. Conclusions

L'AFM s'avère donc être un outil d'imagerie à l'instar d'autres méthodes de microscopie, mais se révèle être aussi un outil de caractérisation de propriétés, notamment mécaniques. Les différentes méthodes mises au point à ce jour sont nombreuses et présentent toutes des avantages. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser une méthode vibratoire reposant sur l'analyse de la vibration du microlevier en contact avec un échantillon (voir Chapitre 3.A.4), qui permet non seulement de déterminer la fréquence de résonance du microlevier localement et ainsi évaluer la rigidité du contact, mais aussi de cartographier les contrastes de raideur de contact à une vitesse relativement élevée et à une résolution comparable à l'imagerie de topographie standard en mode contact, et donc compatible avec l'exploration de l'ultrastructure de la paroi cellulaire du bois.

Bibliographie du Chapitre 2

- [Arinero R., Thèse de doctorat, 2003]
[Arinero R. and Lévêque G., Rev. of Sci. Instrum. 74, 104, 2003]
[Arinero R., Lévêque G., Girard P. and Ferrandis J.Y., Rev. of Sci. Instrum. 78, 2007]
[Barthel E., J. Phys. D 41, 40, 2008]
[Binnig G., Rohrer H, Gerber C. and Weibel E, Phys. Rev. Lett. 49, 57, 1982]
[Binnig G., Quate C.F., and Gerber C., Phys. Rev. Lett. 56, 930, 1986]
[Bradley R.S., Phil. Mag. 13, 853, 1932]
[Burnham N.A. and Colton R.J., J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2906, 1989]
[Burnham N.A., Behrend O.P., Oulevey F., Gremaud G., Gallo P.J., Gourdon D., Dupas E., Kulik J., Pollock H.M. and Briggs G.A.D., Nanotechnology 8, 67, 1997]
[Carpick R.W., Ogletree D.F. and Salmeron M., J. Colloid. Interface Sci. 211, 395, 1999]
[Cuberes M.T., Assender H.E., Briggs G.A.D. and Kolosov O.V., J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 2347, 2000]
[Derjaguin B.V., Muller V.M. and Toporov Y.P., J. Colloid Interface Sci. 53, 314, 1975]
[Fretigny C., Basire C. and Granier V., J. Appl. Phys. 82, 43, 1997]
[Greenwood J.A., Proc R. Soc. London A 453, 1277, 1997]
[Hassan E.A., Heinz W.F., Antonik M.D., D'Costa N.P., Nagaswaran S., Schoenenberger C.A. and Hoh J.H., Biophysical Journal 74, 1998]
[Hertz H., J. Reine Angew. Math 92, 156, 1882]
[Hurley D.C., Kopycinska M., Müller M., Kos A.B. and Geiss R.H., Meas. Sci. Technol. 16, 2167, 2005]
[Israelachvili J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, 1992]
[Jarvis S.P., Oral A., Weihs T.P. and Pethica J.B., Rev Sci. Instrum. 64, 3515, 1993]
[Johnson K.L., Kendall K. and Roberts A.D. C324, 301, 1971]
[Johnson K.L., Contact Mechanics, Cambridge University Press, 2001]
[Kolosof O. and Yamanaka K., Jpn J. Appl. Phys. Lett. 64, 178, 1994]
[Krottil H-U., Stifter T. and Marti O., Rev. Sci. Instrum. 71, 2765, 2000]
[Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. A 106, 463, 1924]
[Lüthi R., Meyer E., Haefke H., Howald L., Anselmetti D., Dreier M. and Rüetschi M., J. Vac Sci. Technol. B. 14, 1285, 1994]
[Magonov S.N., Elings V. and Whangbo M.H., Surf Sci 375, 385, 1997]
[Maivald P., Butt H.J., Gould S.A., Prater C.B., Drake B., Gurley J.A., Elings V.B. and Hansma P., Nanotechnology 2, 103, 1991]
[Mazeran P-E. and Loubet J-L., Tribol. Lett. 7, 199, 1999]
[Meyer G. and Amer N.M., Appl. Phys. Lett. 53, 1045, 1988]
[Morse K., Weihs T.P., Hamza A.V., Balooch M., Jiang Z. and Bogy D.B., Trans. ASME 119, 26, 1997]
[Muller V.M., Yushenko V.S. and Derjaguin B.V., J. Colloid Interface Sci. 77, 91, 1980]
[Nysten B., Mémoire en vue de l'obtention du grade d'Agrégé de l'Enseignement supérieur, Université Catholique de Louvain, 228, 2007]
[Nysten B., Séminaire Veeco, 5/06/2008, 2008]
[Pethica J.B. and Oliver W.C., Phys. Scr. T19, 213, 1987]
[Piètlement O, Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 234, 2000]
[Pohl D.W., Denk W. and Lanz M., Appl. Phys. Left. 44, 651, 1984]
[Rabe U., Jansera K. and Arnol W., Rev. of Sci. Instrum. 67, 3281, 1996]
[Radmacher M., Tillmann R.W., Fritz M. and Baub H.E., Science 257, 1900, 1992]
[Radmacher M., Tillmann R.W. and Gaub H., Biophys. J. 64, 735, 1993]

[Radmacher M., Fritz M., Cleveland J.P., Walters D.A. and Hansma P.K., Langmuir 10, 3809, 1994]
[Reynaud C., Sommer F., Quet C., El Bounia N. and Minh Duc T., Surf. Interface Anal. 30, 185, 2000]
[Sahin O., Nature Nanotechnology 2, 507-514, 2007]
[Schmalz G., Uber Glätte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Oct 12, 1461, 1929]
[Sneddon I.N., Int. J. Engng. Sci. 3, 47, 1965]
[Tabor D., J. Colloid Interface Sci. 58, 1, 1976]
[Tamayo J. and Garcia R., Appl. Phys. Lett. 71, 2394, 1997]
[Tomasetti E, Legras R. and Nysten B., Nanotechnology 9,305, 1998]
[Williams C.C. and Wickramasinghe H.K., Appl. Phys. Lett. 49, 1587, 1986]
[Wu T.S., Chang W.J. and Hsu J.C., Microelectronic Engineering 71, 15, 2004]
[Yamanaka K., Ogiso H. and Kolosof O., Appl. Phys Lett. 64, 178, 1994]
[Yaralioglu G. G., Degertekin F. L., Crozier K. B. and Quate C. F., J. of Appl. Ph. 87, 7491, 2000]
[Yuya P.A., Hurley D. C. and Turner J. A., J. of Appl. Ph. 104, 2009]
[Zhong Q., Imniss D., Kjoller K. and Elongs V.B., Surf Sci. 290, 1993]
[www.ntmdt.com]
[www.veeco.com]
[www.afmuniversity.com]

Chapitre 3

Caractérisation mécanique par AFM en mode
contact résonnant

A. Principe de fonctionnement du mode contact résonnant

1. Principe pratique

Le mode contact résonnant dérive du mode contact de l'AFM. Il consiste à appliquer une excitation sinusoïdale (de faible amplitude pour rester en régime quasiment linéaire) sur le microlevier en plus d'une faible force moyenne d'appui (fig. III.1). Le microlevier ainsi excité est mis en vibration. Cette méthode permet, en faisant varier la fréquence d'excitation et grâce à l'analyse du signal des photodiodes par un amplificateur à détection synchrone, de tracer des spectres de résonance en un point de l'échantillon. La mise en vibration aurait pu être réalisée en excitant le support de l'échantillon, mais des études antérieures [Arinéro, 2003] ont montré que ce type d'excitation amène beaucoup de parasites sur les spectres de résonance. Les fréquences habituellement mesurées se situent bien au-dessus de la dizaine de kHz.

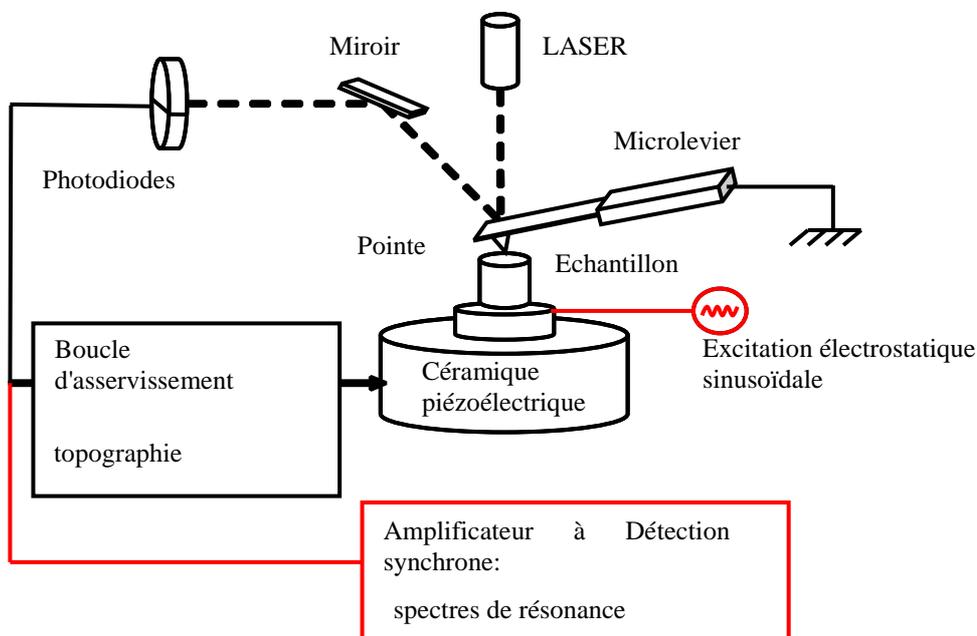


fig. III.1: schéma de principe de l'AFM classique (en noir) et du mode contact résonnant (en rouge). Comme dans le cas du mode contact, le microlevier est posé sur la surface d'un échantillon. A l'aide d'une excitation électrostatique extérieure, on crée une différence de potentiel entre le microlevier et l'échantillon ou le support de l'échantillon, ce qui entraîne la mise en vibration du microlevier. Le signal des photodiodes est alors analysé par un amplificateur à détection synchrone qui permet de tracer les spectres de résonance.

L'application d'une différence de potentiel sinusoïdale :

$$V(t) = V_0 + V_1 \sin \omega t, \quad (III.1)$$

à la capacité C formée par l'échantillon (si celui-ci est conducteur) ou le support de l'échantillon (dans le cas d'un échantillon isolant) et le microlevier entraîne l'apparition d'une force proportionnelle à la tension au carré et séparable en trois composantes : statique, variable à la même fréquence que celle d'excitation et à deux fois la fréquence d'excitation suivant :

$$F_{elec} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial z} = F_0 + F_\omega + F_{2\omega} \quad (III.2)$$

Dans les faits, cela se traduit par la possibilité de déterminer la fréquence de résonance d'un matériau par une excitation à la même fréquence, ou bien par une excitation à une fréquence deux fois plus faible, ce qui permet de gagner un facteur deux sur la bande passante de l'amplificateur à détection synchrone et étend donc la gamme de fréquences mesurable (l'expérience montre que les résultats obtenus en " 2ω " sont généralement plus propres qu'en " ω ", nous avons donc privilégié ce mode d'excitation).

Notre dispositif expérimental est composé d'un AFM Veeco Enviroscope, d'un générateur de tension FLUKE PM5138A, d'un amplificateur à détection synchrone EG & G model 5302, d'une interface informatique GPIB National Instruments et du logiciel LabView pour automatiser l'acquisition des spectres de résonance. Cette configuration permet l'acquisition d'un spectre de résonance en environ 140s.

2. Les spectres de résonance

Les spectres de résonance enregistrés à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone peuvent être caractérisés par deux paramètres qui sont f_0 la fréquence de résonance, qui dépend de la rigidité du contact entre la pointe et la surface du matériau, et f_1 , la demi-largeur du pic de résonance, qui dépend de tous les phénomènes de dissipation d'énergie qui peuvent exister entre la pointe et le matériau (viscosité du matériau et du milieu environnant, frottement de la pointe sur la surface du matériau). Le spectre de résonance du microlevier en conditions encasté-libre dépend de sa raideur (fig. III.2). Le passage par la fréquence de résonance est accompagné d'un déphasage de 180° sur le signal de phase entre l'excitation et la réponse du levier mesurée par les photodiodes. On définit le facteur de qualité comme le rapport:

$$Q = \frac{f_0}{2f_1} \quad (III.3)$$

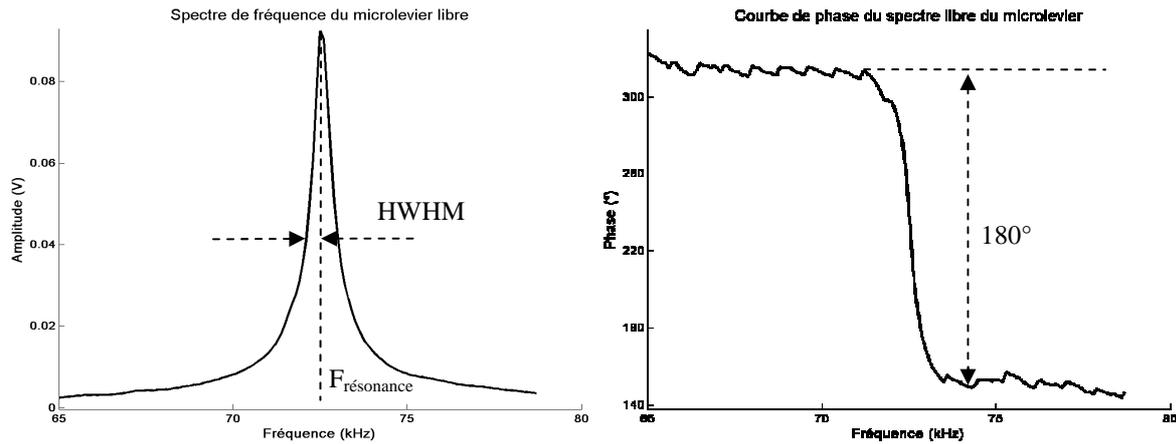


fig. III.2: spectre de résonance et courbe de phase du microlevier (2,8 N/m) libre. Le spectre est caractérisé par la fréquence de résonance et la demi-largeur du pic à mi-hauteur (HWHM ou f_1). Sur la courbe de phase, on constate un déphasage de 180° lors du passage par la fréquence de résonance.

Dans un premier temps, nous avons essayé la méthode sur des matériaux de rigidités différentes. La fréquence de résonance varie d'un matériau à l'autre, elle est plus basse pour les matériaux les plus souples et plus haute pour les matériaux les plus rigides (fig. III.3).

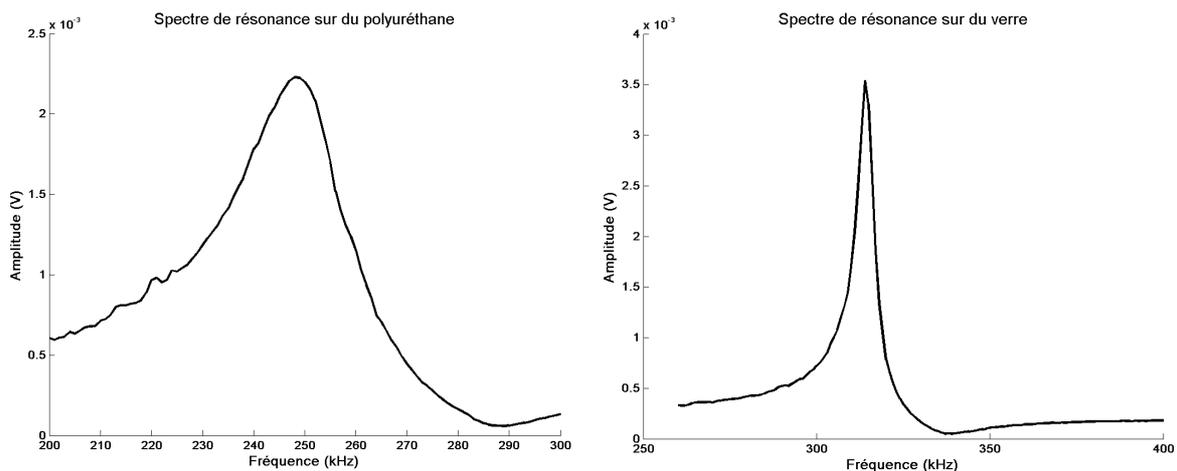


fig. III.3: spectres de résonance obtenus sur du polyuréthane et du verre. La fréquence de résonance est d'autant plus haute que la rigidité du matériau, et donc la raideur de contact, sont importantes. De même, on constate que la largeur du pic du polyuréthane est plus importante que celle du verre, signe d'une plus grande dissipation d'énergie.

La force d'appui moyenne a aussi une influence sur la valeur de la fréquence de résonance selon le matériau étudié (fig. III.4). On constate que, pour un matériau souple (polyuréthane), l'amplitude du pic diminue, le facteur de qualité aussi (la dissipation d'énergie par frottement est de plus en plus importante) et que la fréquence de résonance augmente légèrement du fait de l'augmentation de la surface de contact. Dans le cas d'un matériau plus rigide, la fréquence de résonance reste constante car la surface de contact ne change pas, mais l'allure générale du pic s'élargit, traduisant des dissipations d'énergie croissantes.

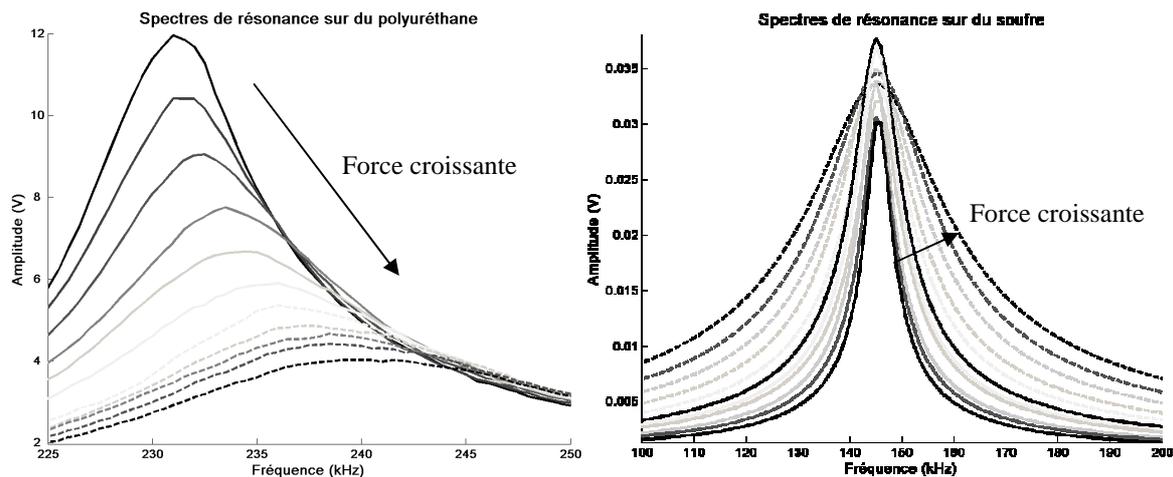


fig. III.4: évolution du spectre de résonance en fonction de la force d'appui sur un matériau souple (polyuréthane) et rigide (soufre). Sur le polyuréthane, la fréquence de résonance a tendance à augmenter avec l'augmentation de la force d'appui (car la pointe s'enfonce de plus en plus dans le matériau, donc la raideur de contact augmente), tandis le facteur de qualité diminue probablement du fait de l'augmentation de dissipation énergétique par frottement. Sur le soufre, la fréquence de résonance reste constante quelle que soit la force d'appui, mais comme pour le polyuréthane et pour les mêmes raisons, le facteur de qualité diminue lorsque la force d'appui augmente.

3. Dynamique du levier en vibration

Le microlevier en contact avec un matériau peut être assimilé à une poutre, et la raideur de contact peut être modélisée par deux ressorts de raideur k_N et k_T représentant les raideurs normale et tangentielle respectivement suite à l'inclinaison du microlevier.

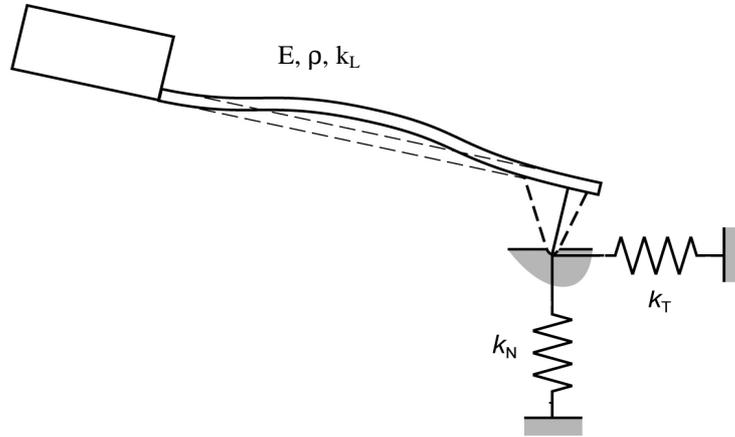


fig. III.5: modélisation du microlevier par une poutre en appui sur deux ressorts correspondant aux raideurs de contact normale et tangentielle.

La résolution du problème d'une poutre en vibration (fig. III.5) nécessite quelques hypothèses et de paramétrer le système (fig. III.6) [Arinero, 2003]. On pose donc que la poutre est de longueur L , d'épaisseur b et largeur h , que la position de la pointe est βL avec $\beta < 1$, que la position du centre de gravité est l_1 et que l'angle que forme la poutre avec l'horizontale est α , enfin on suppose que la pointe est indéformable et de masse m_p . Pour un matériau élastique isotrope, et en l'absence de glissement de la pointe, la raideur de contact tangentielle est proportionnelle à la raideur normale [Derjaguin *et al.*, 1975]:

$$\frac{k_T}{k_N} = \frac{2(1-\nu)}{2-\nu} \quad (III.4)$$

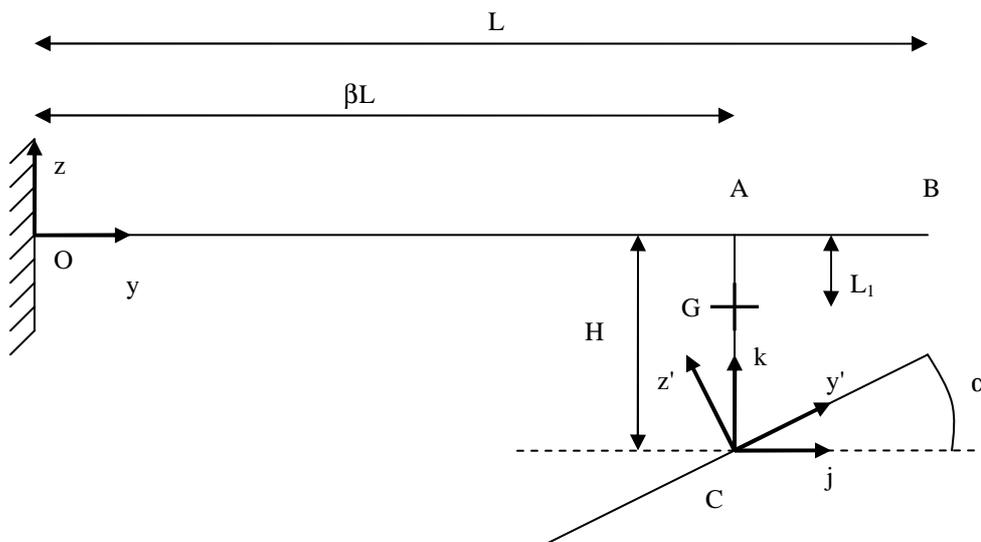


fig. III.6: schématisation de la poutre en appui sur une surface et représentation des différents paramètres du problème.

L'équation de vibration d'une poutre s'écrit sous la forme d'une équation différentielle:

$$EI \frac{\partial^4 z(y,t)}{\partial y^4} + \rho A \frac{\partial^2 z(y,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (III.5)$$

où z est le déplacement en flexion de la poutre, E est le module d'Young et ρ la masse volumique du matériau la constituant (dans le cas d'un microlevier d'AFM, du silicium, $E = 169$ GPa et $\rho = 2330$ kg/m³), I est le moment d'inertie et A l'aire de la section de la poutre. Si on fait l'hypothèse que la solution peut être décomposée en une partie spatiale et une partie temporelle :

$$z(y,t) = z(y) \sin \omega t, \quad (III.6)$$

l'équation de vibration peut s'écrire sous une nouvelle forme :

$$\frac{\partial^4 z(y,t)}{\partial y^4} = -\frac{\rho A \omega^2}{EI} z = -c^4 z, \quad (III.7)$$

pour laquelle il existe une solution générale de la forme :

$$z(y) = A_1 \sin cy + A_2 \cos cy + A_3 shcy + A_4 chcy. \quad (III.8)$$

Les paramètres A_i dépendent des conditions aux limites, soit dans notre cas :

$$z(0,t) = 0, \quad (III.9)$$

$$\frac{\partial^2 z(0,t)}{\partial y^2} = 0, \quad (III.10)$$

$$EI \frac{\partial z^2(\beta L, t)}{\partial y^2} = l_1^2 \omega^2 m_p \frac{\partial z(\beta L, t)}{\partial y} + HF_y, \quad (III.11)$$

$$EI \frac{\partial z^3(\beta L, t)}{\partial y^3} = F_z + m_p \omega^2 z(\beta L), \quad (III.12)$$

avec ω est la pulsation de la vibration du microlevier. Les expressions des composantes de la force d'appui dépendent de k_N et de k_T :

$$F_y = H \frac{\partial z(\beta L)}{\partial y} (k_N \sin^2 \alpha + k_T \cos^2 \alpha) + z(\beta L) \sin \alpha \cos \alpha (k_T - k_N) \quad (III.13)$$

$$F_z = z(\beta L) (k_N \cos^2 \alpha + k_T \sin^2 \alpha) + H \frac{\partial z(\beta L)}{\partial y} \sin \alpha \cos \alpha (k_T - k_N) \quad (III.14)$$

Une fois que la solution générale et ses dérivées ont été reportées dans les différentes équations des conditions aux limites, on obtient un système d'équations qui peut se mettre sous la forme d'un produit d'une matrice et d'un vecteur:

$$[M][A] = [0] \quad (III.15)$$

Les solutions non triviales de ce système (A_i non nuls) sont les k_N pour lesquels le déterminant de la matrice, qui peut se mettre sous la forme d'une équation du second degré, est nul. Les solutions ont été déterminées numériquement et permettent de tracer la courbe de fréquence de résonance en fonction de la raideur de contact normale (fig. III.7). Pour une raideur de contact très faible, on retrouve les conditions aux limites d'une poutre encastree-libre, la fréquence de résonance est donc égale à la fréquence de résonance du microlevier à l'air. Pour une raideur très élevée, deux configurations sont possibles: soit on suppose un contact glissant (la raideur de contact tangentielle k_T est alors nulle) et on retrouve les conditions aux limites d'une poutre encastree-posée, soit on prend en compte une raideur de contact tangentielle (dans le cas de l'exemple, $k_T = 0,6K_N$ pour un coefficient de Poisson $\nu=0,5$) et on retrouve les conditions aux limites d'une poutre encastree à ses deux extrémités.

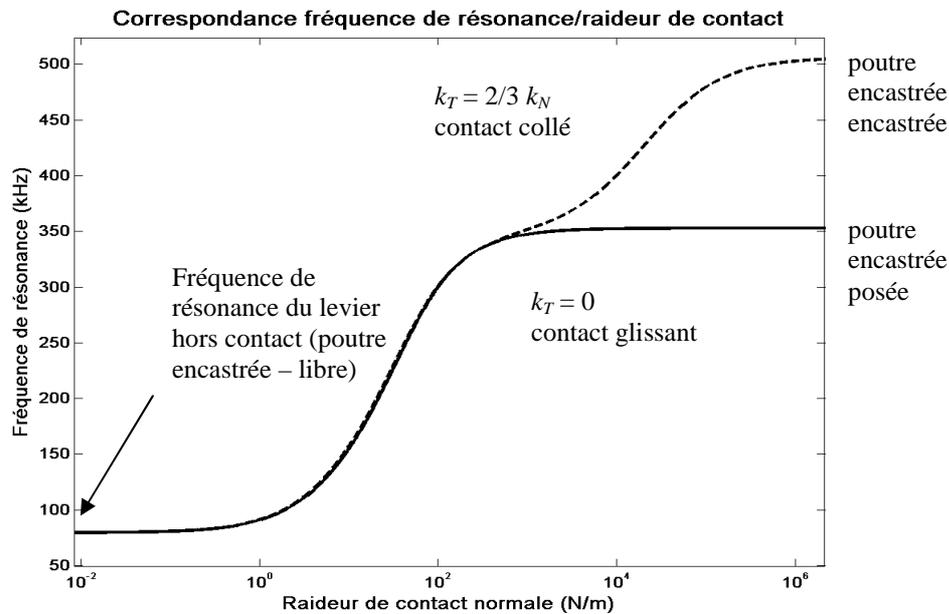


fig. III.7: courbe de correspondance entre la raideur de contact normale et la fréquence de résonance du microlevier en contact avec un matériau. L'exemple donné est celui d'un levier de raideur 2,8 N/m, sa fréquence de résonance à l'air est de 75kHz. Deux cas sont montrés, un pour lequel il existe une raideur tangentielle qui traduit un contact collé (pour un coefficient de Poisson de 0,5), et un pour lequel il n'y a pas de raideur tangentielle, traduisant un contact glissant.

4. Imagerie mécanique

La méthode employée pour réaliser des cartographies de contrastes mécaniques [Arinéro *et al.*, 2007] ne nécessite pas de modification du dispositif expérimental. Elle part du principe qu'un spectre de résonance, en fonction de la fréquence f , d'amplitude X_0 et de phase ϕ , peut être ajusté par l'équation d'une lorentzienne dont les paramètres sont la fréquence de résonance f_0 , et la demi-largeur à mi-hauteur f_1 , et qui peut s'exprimer en fonction d'une partie réelle a et une partie imaginaire b du signal de vibration du microlevier relevé par les photodiodes:

$$X_0 e^{j\phi} = \frac{C^*}{(f_0 - f + jf_1)} = a + jb, \quad (III.16)$$

avec f_0 proche de f . C^* est une constante qui permet de prendre en compte la réponse de la chaîne de mesure qui introduit un déphasage ψ supplémentaire, où C est un paramètre permettant d'ajuster l'amplitude de la lorentzienne:

$$C^* = C e^{j\psi} \quad (III.17)$$

L'acquisition des parties réelle et imaginaire du signal de vibration du microlevier est réalisée à la fréquence d'imagerie f_{im} constante, on en déduit l'expression de la fréquence de résonance reconstruite:

$$f_0 = f_{im} + \frac{C(a \cos \psi + b \sin \psi)}{a^2 + b^2}, \quad (III.18)$$

et de la demi-largeur à mi-hauteur reconstruite :

$$f_1 = \frac{C(a \sin \psi - b \cos \psi)}{a^2 + b^2}. \quad (III.19)$$

Pour cartographier un échantillon, il faut dans un premier temps réaliser des spectres de résonance sur les différents matériaux qui le composent, ce qui nous permet de déterminer les grandeurs C et ψ (fig. III.8), que l'on peut considérer comme constantes d'un matériau à l'autre et pour des conditions expérimentales identiques (microlevier, force d'appui moyenne, amplitude d'excitation). On réalise ensuite l'acquisition des images des parties réelle et imaginaire en excitant le levier en contact avec l'échantillon à la fréquence f_{im} constante, qui est une valeur intermédiaire des fréquences de résonance obtenues. De plus on balaie la surface de l'échantillon à très faible vitesse pour laisser au levier le temps d'atteindre son état stabilisé au point considéré. Puis à partir de ces images (fig. III.10), on trace les images de fréquence de résonance et de demi-largeur à mi-hauteur (fig. III.11) en utilisant les équations (III.18) et (III.19). L'exemple donné est celui du polystyrène choc (fig. III.9), composé d'une matrice de polystyrène et d'inclusions de polybutadiène. Les essais ont été réalisés avec un microlevier de 0,2 N/m et de fréquence de résonance à l'air de 20 kHz, C a été estimé à environ 0,003 V et ψ à environ 15°.

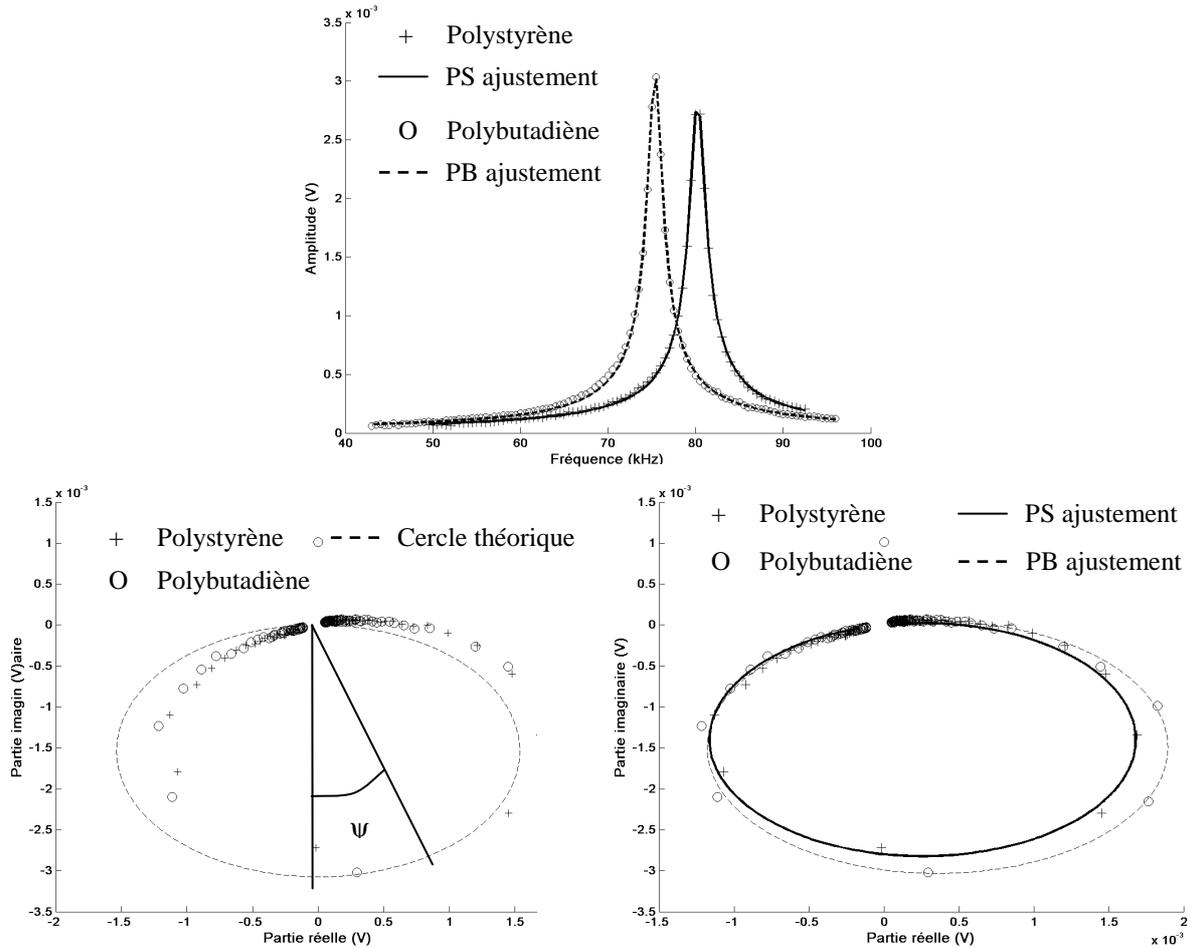


fig. III.8: exemples de spectres de résonance réalisés sur un matériau (polystyrène choc) composé d'une matrice en polystyrène et d'inclusion de polybutadiène ajustés par des lorentziennes pour déterminer C (environ 0,003 V). Le PS, qui est plus rigide, a une fréquence de résonance plus haute que celle du PB. On trace ensuite la partie imaginaire des spectres en fonction de la partie réelle, on obtient des cercles qui sont déphasés d'un angle ψ , en raison de la fonction de transfert de l'électronique, par rapport à une position théorique. On ajuste ensuite ces cercles pour déterminer la valeur de cet angle qui est à peu près constant d'un matériau à l'autre (environ 15°).

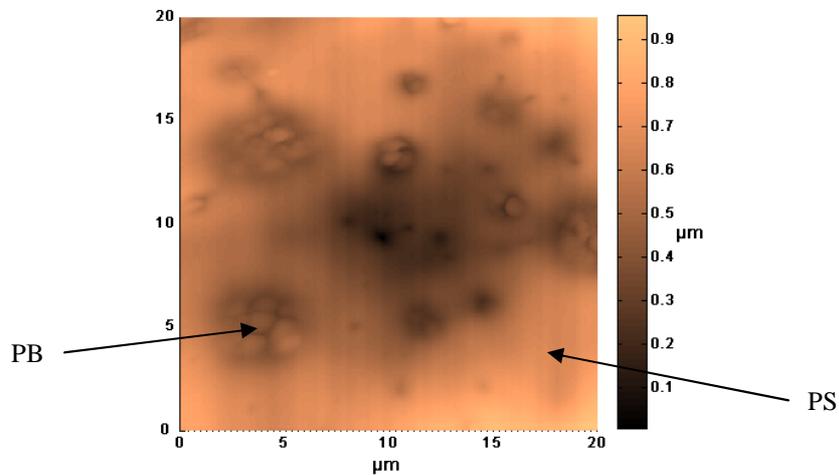


fig. III.9: topographie de la surface de l'échantillon de PS choc. On peut remarquer les inclusions de PB.

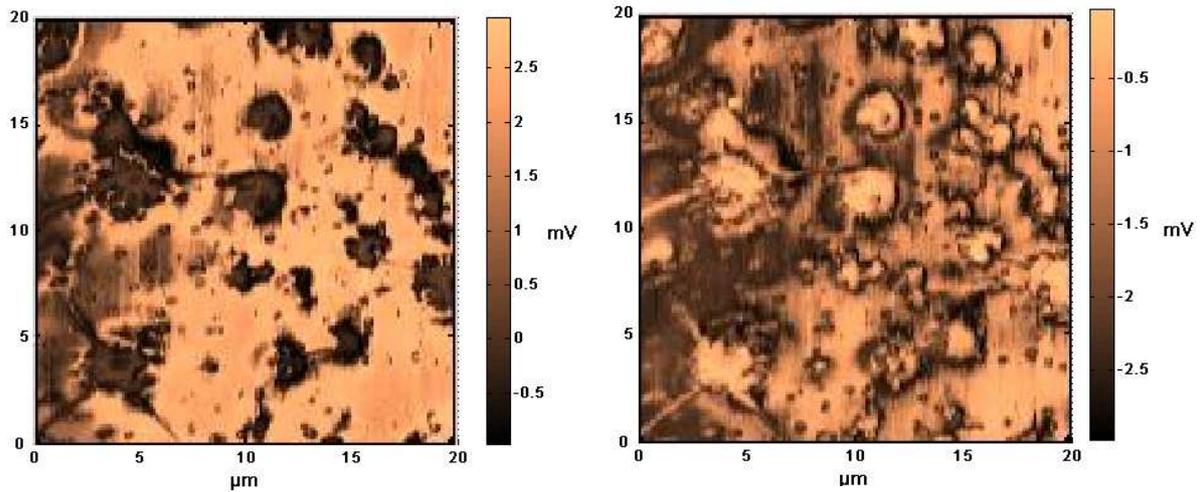


fig. III.10: parties réelle et imaginaire de la vibration du levier. On peut déjà remarquer la différence de comportement des différentes zones de l'échantillon.

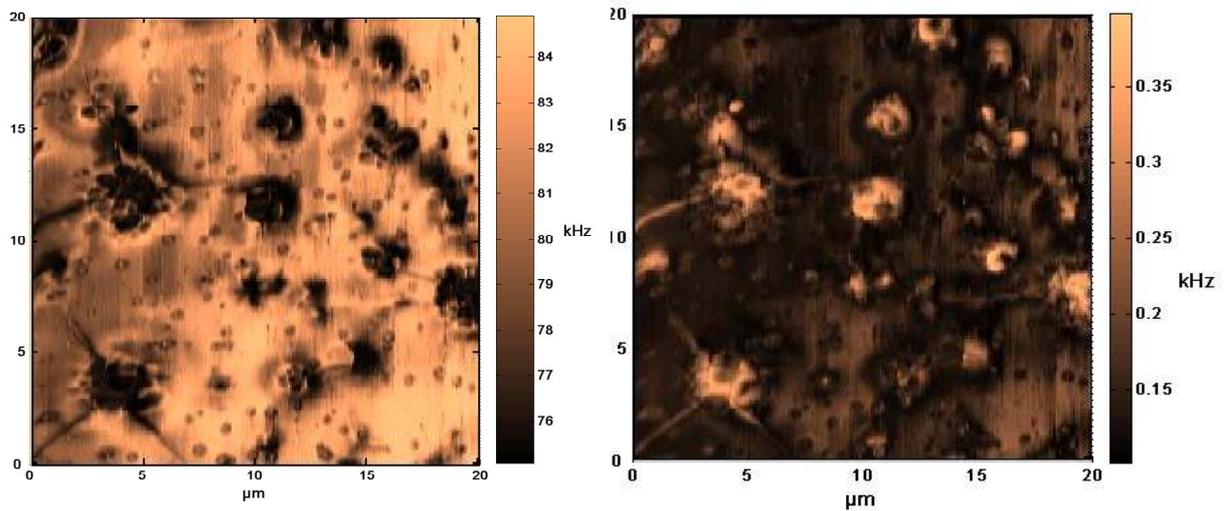


fig. III.11: cartographie de fréquences de résonance et demi-largeur à mi-hauteur. On retrouve bien la répartition des fréquences comme sur les spectres, les zones de PB vibrent à une fréquence de résonance plus faible que les zones de polystyrène. La cartographie de demi-largeur à mi-hauteur représente le caractère visqueux, on peut constater ici que les zones de PB semblent plus visqueuses que les zones de polystyrène.

B. Calibration

La quantification des mesures mécaniques par AFM passe par une estimation juste de la raideur du microlevier et du rayon de sa pointe. Différentes méthodes ont été mises au point pour étalonner ces grandeurs.

1. Calibration de la raideur du levier

La force d'appui du microlevier sur la surface d'un échantillon dépend de sa raideur. Différentes méthodes de calibration ont été mises au point pour la caractériser. On distingue les méthodes dites "géométriques", car nécessitant les dimensions du cantilever. Parmi ces méthodes, certaines se basent sur l'étude du spectre de fréquence du microlevier sur lequel on colle une masse connue [Cleveland, 1993] (qui a pour effet de diminuer la fréquence de résonance libre du microlevier), l'étude de la dynamique d'un microlevier dans un fluide [Sader, 1999], la modélisation par élément finis du microlevier [Neumeister, 1994; Hazel, 1996, 1998, 1998], ou bien encore l'utilisation de leviers de calibration dont les dimensions sont parfaitement connues [Torii, 1996; Gibson, 1996]. Les méthodes dites "thermiques" se basent sur la mesure du spectre de distribution thermique du levier [Hutter et Bechoefer, 1993; Butt et Jaschke, 1995]. Il existe aussi des méthodes nécessitant un matériel spécifique (pendule [Butt et Siedle, 1993]; nanoindenteur [Holbery *et al.*, 2000]) mais celles-ci ne conviennent pas à une utilisation simple et rapide en routine.

a) Le bruit thermique

Cette méthode est basée sur le théorème de l'équipartition de la thermodynamique [Hutter et Bechoefer, 1993], ou conservation de l'énergie. Chaque degré de liberté de tout système thermodynamique possède la même énergie. Ainsi chaque mode propre de vibration possède la même énergie qui est égale à l'énergie thermique $k_B T / 2$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température en kelvin du levier. On suppose que la seule source de vibration du levier est le bruit thermique, que sa déflexion est faible et qu'il peut être considéré comme un ressort, on peut alors en déduire une relation entre l'énergie thermique et l'énergie mécanique du système qui fait intervenir la raideur de flexion du levier k_F :

$$E_e = \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} k_F \overline{x^2}, \quad (III.20)$$

avec $\overline{x^2}$ la moyenne quadratique de l'amplitude du levier, on peut donc déduire une expression de k_F :

$$k_F = \frac{k_B T}{\overline{x^2}}. \quad (III.21)$$

Ces relations supposent que le microlevier est un système masse/ressort idéal, pour s'approcher au mieux de la réalité, différentes corrections ont été apportées [Butt *et al.*, 1995 ; Walters *et al.*, 1996 ; Heim *et al.*, 2004] :

$$k_F = 0,8174 \frac{k_B T}{\chi^2 P} \left[\frac{1 - \left(\frac{3L_p}{2L} \right) \tan \varphi}{1 - \left(\frac{2L_p}{L} \right) \tan \varphi} \cos \varphi \right]^2 \quad (III.22)$$

où L_p est la longueur de la pointe, L la longueur du levier, P est l'aire sous le pic correspondant au mode fondamental dans le domaine fréquentiel. Le terme entre crochets prend en compte l'angle d'inclinaison du microlevier et la géométrie du système optique de mesure de la déflexion du microlevier et 0,8174 est un terme dépendant de la géométrie du microlevier.

D'un point de vue expérimental, la mesure du bruit thermique s'effectue en plusieurs étapes. Tout d'abord, la détermination de la correspondance V et nm par la réalisation d'une courbe force/déplacement sur un matériau rigide. Il faut ensuite calculer la densité spectrale de puissance (PSD) pour identifier le pic correspondant au mode de vibration fondamental du microlevier pour déterminer P . On peut enfin estimer la raideur de flexion du microlevier après avoir déterminé les dimension L_p et L et la température T . Ces opérations sont souvent intégrées dans le logiciel de pilotage de l'AFM.

b) La méthode de Sader

Dans le but de proposer une méthode d'étalonnage de la raideur d'un cantilever, [Sader *et al.*, 1995 ; Sader, 1998 ; Sader *et al.*, 1999] ont relié la raideur de flexion d'un cantilever à ses dimensions (L : longueur, b : largeur et h : épaisseur), sa masse volumique ρ_c et sa pulsation de résonance sous vide ω_{vac} :

$$k_F = M_e \rho_c h b L \omega_{vac}^2. \quad (III.23)$$

Cette relation s'apparente à celle reliant la fréquence de résonance d'un oscillateur harmonique à sa raideur, mais corrigée d'un facteur M_e égal à 0,2427 pour $L/l > 5$. L'auteur suppose que le microlevier est fait d'un matériau élastique, homogène et isotrope, qu'il présente une section rectangulaire parfaite, que les conditions aux limites sont encastré/libre et que la masse de la pointe est négligée devant celle du levier.

L'application de cette relation paraît simple mais nécessite de déterminer les dimensions du levier, ce qui, dans le cas de l'épaisseur, n'est pas réalisable par microscopie optique. Il faut donc utiliser un microscope électronique ce qui s'avère inadéquat dans le cadre d'une méthodologie de routine. De plus, certains leviers sont composés de silicium ou de nitrure de silicium recouvert d'une fine couche d'un métal réfléchissant (or, aluminium...), certains fabricants ajoutant en plus un dépôt "d'adhésif" (chrome) à l'interface, ce qui rend délicat la détermination de la masse volumique.

Au cours d'une autre étude, il a été mis en évidence et modélisé que la vibration du levier était grandement influencée par la viscosité et la densité du fluide l'environnant. Ces résultats ont mené à la mise au point d'une nouvelle méthode. Elle nécessite la mesure de la fréquence de résonance et du facteur de qualité du levier, ainsi que sa longueur et sa largeur. En plus des hypothèses d'une poutre en résistance des matériaux, l'auteur suppose que le facteur de qualité en flexion Q est plus grand que 1 (ceci est vrai dans l'air en général).

L'expression pulsation de résonance ω_{vac} du levier dans le vide dépend de la pulsation ω_f déterminée dans un fluide de masse volumique ρ_f , et de $\rho_c h$ la masse surfacique du levier :

$$\omega_{vac} = \omega_f \left(1 + \frac{\pi \rho_f b}{4 \rho_c h} \Gamma_r(\omega_f) \right)^{1/2}, \quad (III.24)$$

où

$$\rho_c h = \frac{\pi \rho_f b}{4} [Q \Gamma_i(\omega_f) - \Gamma_r(\omega_f)], \quad (III.25)$$

avec $\Gamma_r(\omega)$ et $\Gamma_i(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique $\Gamma(\omega)$ (fig. III.12), qui ne dépend que du nombre de Reynolds $Re = \rho_f \omega b^2 / (4\eta)$ où η est la viscosité du fluide. L'auteur en déduit l'expression de la raideur de flexion du microlevier :

$$k_F = 0.1906 \rho_f b^2 L Q \Gamma_i(\omega_f) \omega_f^2 \quad (III.26)$$

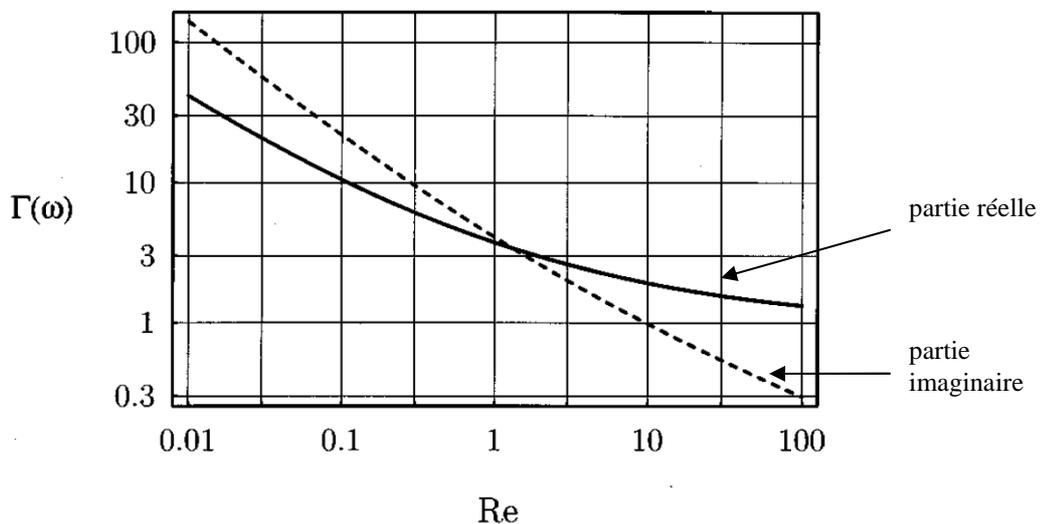


fig. III.12: parties réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique Γ en fonction du nombre de Reynolds.

c) Les leviers de référence

Cette technique est basée sur l'utilisation de leviers calibrés dont les dimensions sont contrôlées précisément [Torii *et al.*, 1996 ; Gibson *et al.*, 1996]. Le microlevier de raideur inconnue est mis en contact avec un levier de référence (fig. III.13) (fig. III.14) dont la raideur est étalonnée par la méthode du bruit thermique. Le système forme ainsi deux raideurs en série (fig. III.15). Les déplacements des ressorts sont la différence entre leurs longueurs initiale et finale et correspondent aux déflexions des leviers.

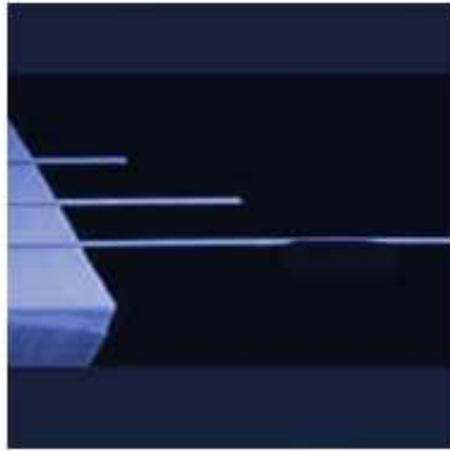


fig. III.13: leviers de référence observés par microscopie électronique. Les leviers ont la même épaisseur et la même largeur, seule la longueur les différencie et influe sur leurs rigidités. Dans notre cas, nous avons utilisé des leviers de raideur 0,28N/m, 2,17N/m et 18,14N/m, et de longueur 397 μ m, 197 μ m et 97 μ m respectivement. La largeur et l'épaisseur communes sont de 29 μ m et 2 μ m respectivement [www.veeco.com].

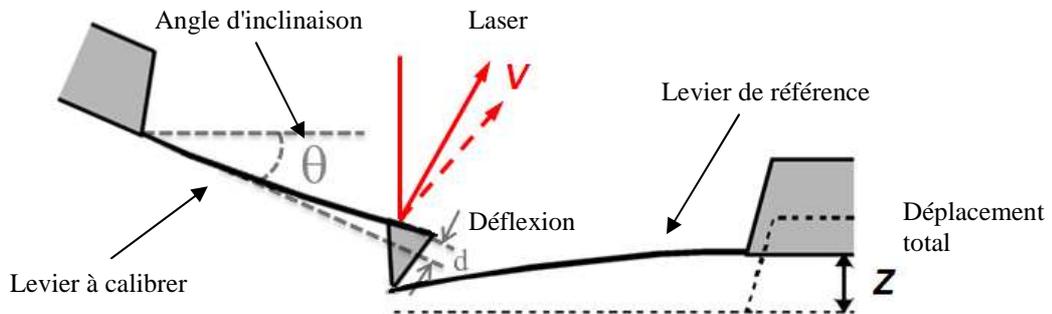


fig. III.14: le microlevier de raideur à calibrer est posé sur le levier de raideur connue. La déflexion d du microlevier est mesurée par les photodiodes et le déplacement total Z est donné par le déplacement du tube piézoélectrique.

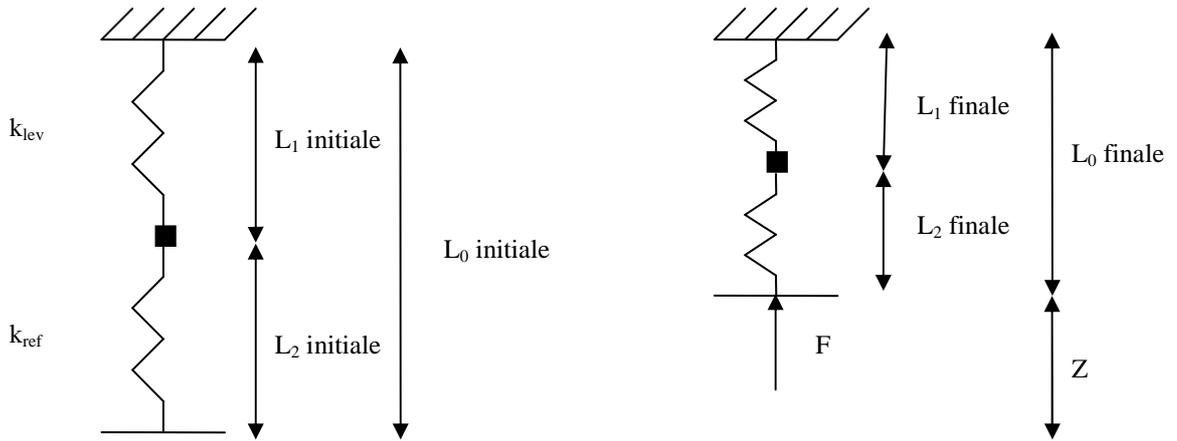


fig. III.15: les deux leviers en contact forment un système apparenté à deux ressorts en série dont les déflexions dépendent de leurs raideurs.

La procédure d'étalonnage nécessite l'acquisition de courbes de force/déplacement, induisant la déflexion des deux leviers. La force avec laquelle on pousse sur les deux leviers s'exprime en fonction des raideurs k_{lev} et k_{ref} et des déplacements d_{lev} et d_{ref} des ressorts symbolisant le levier à calibrer et le levier de référence respectivement :

$$F = k_{lev} d_{lev} = k_{ref} (Z - d_{lev}). \quad (III.27)$$

Il faut réaliser deux courbes, une sur un matériau rigide (la déflexion du levier à calibrer est alors égale au déplacement total Z), et une autre à l'extrémité du levier de référence et mesurer les pentes respectives (fig. III.16).

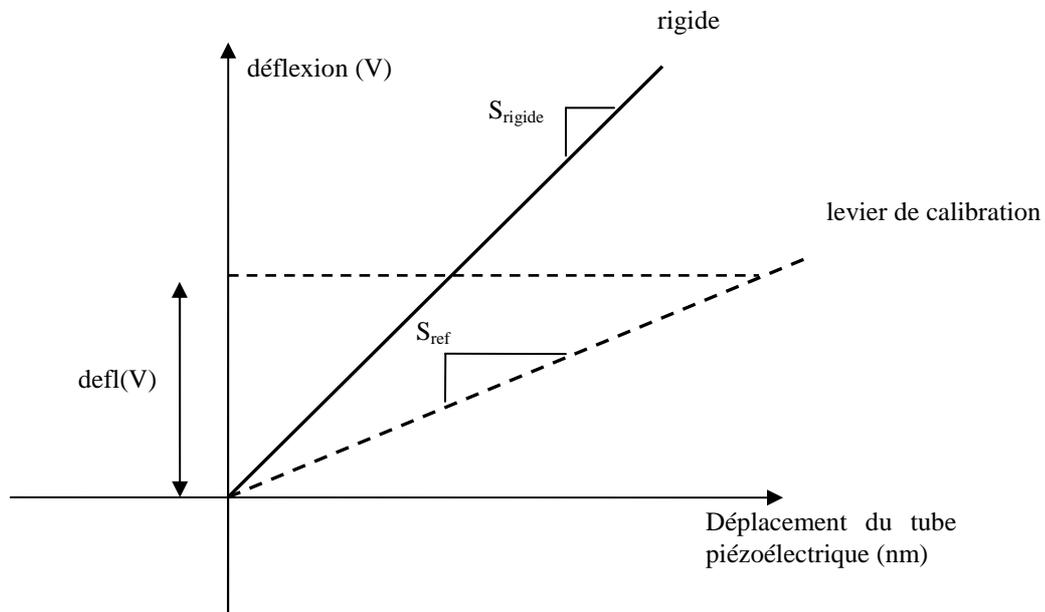


fig. III.16: les courbes force/déplacement mesurées sur un matériau rigide et sur le levier de référence permettent de déterminer les pentes S_{rigide} et S_{ref} , qu'on utilise ensuite pour déterminer la raideur du microlevier à calibrer.

Pour une même déflexion $defl(V)$ du levier à calibrer, on peut exprimer Z dans le cas d'une courbe sur le matériau rigide :

$$Z = d_{lev} = \frac{defl(V)}{S_{rigide}}, \quad (III.28)$$

et sur le levier de référence :

$$Z = d_{lev} + d_{ref} = \frac{defl(V)}{S_{ref}}. \quad (III.29)$$

Si on reporte ces relations dans l'équation (III.27), on peut exprimer le rapport des raideurs en fonction du rapport des pentes des courbes force/déplacement :

$$\frac{k_{lev} + k_{ref}}{k_{ref}} = \frac{Z}{d_{lev}} = \frac{\frac{defl(V)}{S_{ref}}}{\frac{defl(V)}{S_{rigide}}} = \frac{S_{rigide}}{S_{ref}} \Rightarrow k_{lev} = k_{ref} \left(\frac{S_{rigide}}{S_{ref}} - 1 \right) \quad (III.30)$$

Cette expression doit être corrigée pour prendre en compte l'angle d'inclinaison du microlevier à calibrer :

$$k_{lev} = k_{ref} \left(\frac{S_{rigide}}{S_{ref}} - 1 \right) \cos^2 \theta \quad (III.31)$$

Cette expression peut être modifiée pour prendre en compte l'erreur de positionnement lorsqu'on met les deux leviers en contact. En effet, la vue disponible sur un AFM est une vue de dessus, positionner un microlevier exactement à l'extrémité d'un levier de référence s'avère délicat. La raideur de calibration n'est donc plus exactement celle du levier de calibration mais une raideur effective prenant en compte cette erreur de positionnement ΔL :

$$k_{lev} = k_{ref} \left(\frac{L_0}{L_0 - \Delta L} \right)^3 \left(\frac{S_{stiff}}{S_{ref}} - 1 \right) \cos^2 \theta \quad (III.32)$$

d) Comparaison des méthodes de calibration de la raideur du microlevier

La méthode du bruit thermique est proposée en routine par certains modèles d'AFM, elle nous a servi de méthode de référence. La méthode de Sader nécessite la mesure de la fréquence de résonance et du facteur de qualité du microlevier, un site internet (ampc.ms.unimelb.edu.au) est à la disposition des utilisateurs pour une estimation rapide de la raideur du levier. Enfin, nous avons utilisé les méthodes de Torii *et al.* [1996] et Hutter [1993], basées sur l'utilisation de microleviers de raideurs calibrées, mais en en modifiant le protocole expérimental.

La première étape consiste à déterminer la fréquence de résonance du levier (la valeur fournie par le fabricant étant une valeur moyenne) et la valeur du facteur de qualité Q . Cette opération est directement réalisée par l'AFM. Ces données sont utilisées dans le cadre de la méthode de Sader.

La méthode du bruit thermique est une fonctionnalité incluse dans certains AFM, elle ne requiert donc pas d'opération particulière. Les opérations de calibration par la méthode du bruit thermique dans le cadre de cette thèse ont été réalisées avec l'aimable participation de Michel Ramonda de l'Institut d'Electronique du Sud à l'aide du logiciel Nanoscope de Veeco.

Les deux méthodes des leviers de référence ont le même protocole expérimental (elles ne diffèrent que par le dépouillement des données). La démarche initiale (fournie par le fabricant) consistait à réaliser des courbes force distance en plaçant le microlevier à calibrer en bout du levier de référence (fig. III.17), mais du fait de la difficulté à se placer exactement à l'extrémité, il existe un petit écart entre la position réelle de la pointe sur le levier de calibration et le bout de celui-ci. Il en résulte que la raideur effective est plus importante que celle spécifiée par le fabricant.

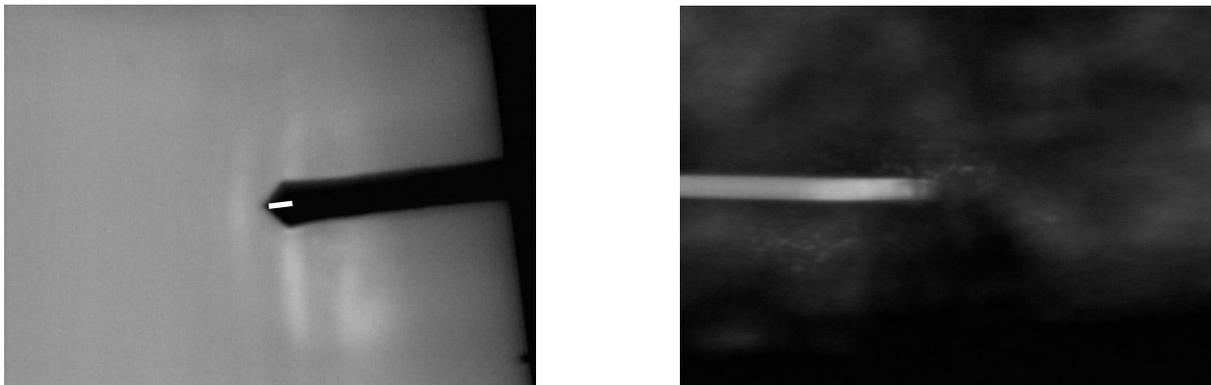


fig. III.17: captures d'écran lors d'un essai de calibration par la méthode des leviers de référence classique avec d'un côté le microlevier à calibrer dont l'extrémité se termine en flèche (les positions probables de la pointe sont matérialisées par le trait blanc), et de l'autre l'un des leviers de calibration dont l'extrémité se termine en rectangle. Positionner la pointe du levier à calibrer exactement au bout du levier de calibration n'est pas évident, il faut donc prendre une petite marge pour éviter de se poser à côté, mais la raideur effective n'est alors plus celle fournie par le fabricant.

Nous avons donc essayé d'améliorer la méthode. La première chose que nous avons faite a été de placer le levier à calibrer perpendiculairement aux leviers de référence. Le placement en bout de levier de calibration en est alors facilité. Le protocole donné par le fabricant ne donne accès qu'à trois raideurs de référence. Pour améliorer la mesure de la

raideur du microlevier, nous avons choisi de réaliser des courbes force/déplacement en différents points des leviers de calibration pour avoir accès à d'autres raideurs effectives de référence. Pour connaître le mieux possible la position du levier à calibrer, il faut dans un premier temps le placer sans le poser au niveau du bout du levier de calibration du milieu (dont la longueur est exactement la moitié du levier le plus long), puis le déplacer vers le levier le plus long et enfin le poser. Cette position est la position initiale. On réalise ensuite les courbes force/déplacement le long du levier long par pas de $30\ \mu\text{m}$ ainsi que sur le support des leviers de calibration pour établir une référence qui servira pour l'estimation de la raideur du microlevier (fig. III.18). Le principe de la méthode est de déterminer la pente de la courbe force/déplacement en plusieurs points (fig. III.19) pour ensuite en déduire la raideur du microlevier à étalonner.

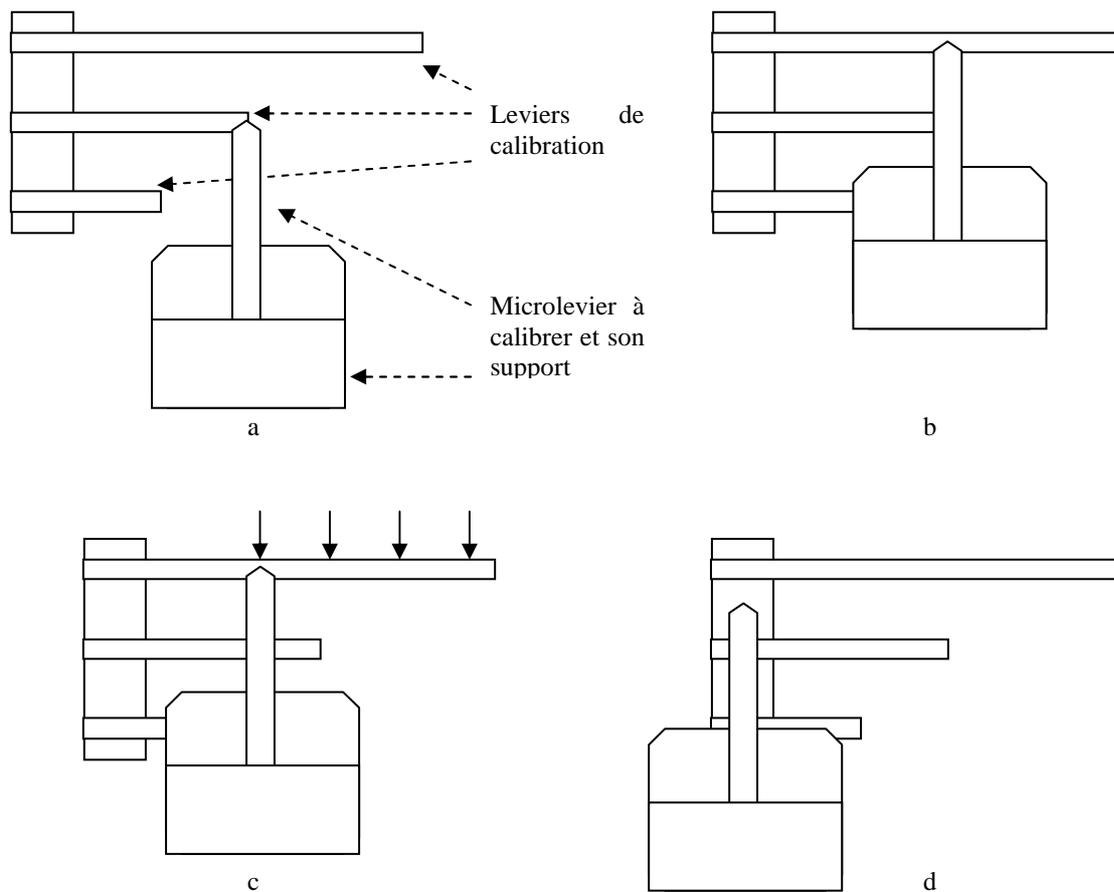


fig. III.18: les différentes étapes de la calibration de la raideur d'un microlevier : a) on place, mais sans le poser, le levier à étalonner au niveau du bout du levier de référence du milieu, b) on le translate ensuite au même niveau mais sur le levier long, là on réalise une courbe force/déplacement, c) on balaie le levier long et on réalise plusieurs courbes force/déplacement en plusieurs points, d) enfin on réalise une courbe force/déplacement sur une surface "infiniment" rigide (ici le support du cantilever de référence)

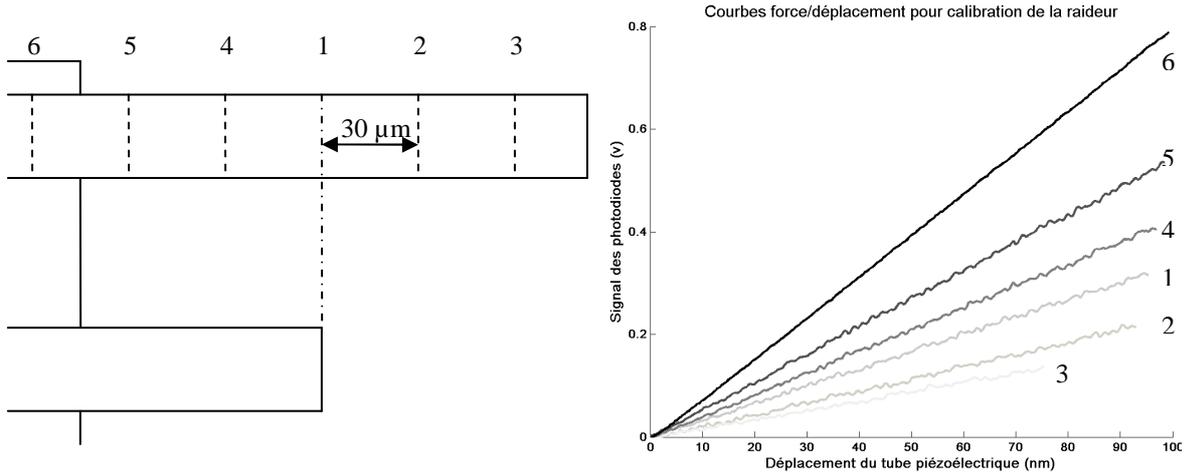


fig. III.19: les courbes force/déplacement sont réalisées en différents points du levier de calibration long en prenant pour référence l'extrémité du levier de calibration moyen. La pente mesurée dépend de la rigidité apparente du point sur lequel on se place.

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec cette méthode n'étaient pas satisfaisants. L'ordre exact des points auxquels nous réalisons des courbes force/distance était 1, 2, 3, 2, 1, 4, 5, 4 et enfin 6, et ce que nous constatons était que les pentes mesurées aux mêmes points étaient différentes. Ce problème était lié au tube piézoélectrique dont les mouvements latéraux ne sont pas asservis, et sont donc sujets à d'importantes dérives pas rapport à la consigne appliquée. Nous avons donc décidé de mesurer les déplacements de la platine par un dispositif extérieur, en l'occurrence un micromètre électronique qui mesure les déplacements par l'intermédiaire d'un palpeur. Les résultats obtenus à partir de ce moment ont été convaincants.

C'est le dépouillement des données expérimentales qui différencie les méthodes de Torii *et al.* [1996] et Hutter [1993]. Pour la première, une fois que les pentes ont été mesurées, et à partir de leur expression

$$S_{lev\ ref} = \left[\left(\frac{k_{lev}}{k_{lev\ ref} \left(\frac{L_0}{L_0 - \Delta L} \right)^3 \cos^2 \theta} + 1 \right) \frac{1}{S_{rigide}} \right]^{-1}, \quad (III.20)$$

avec

$$\Delta L = \Delta l + \Delta y + \Delta l_0, \quad (III.21)$$

la somme des quantités Δl_0 (longueur du levier moyen), Δy (déplacement le long du levier long : 30 µm, 60 µm...) et Δl (erreur de positionnement au départ), on cherche les paramètres Δl et k_{lev} qui ajustent les données (fig. III.20) au sens des moindres carrés.

Pour la méthode de Hutter [1993], les paramètres sont les mêmes, mais on cherche cette fois les valeurs de Δl et de k_{lev} qui ajustent au mieux une droite (fig. III.21) au sens des moindres carrés :

$$\frac{S_{lev\ ref}}{S_{rigide}} = \left[1 + \frac{k_{lev}}{k_{lev\ ref} \left(\frac{L_0}{L_0 - \Delta L} \right)^3 \cos^2 \theta} \right]^{-1} \quad (III.22)$$

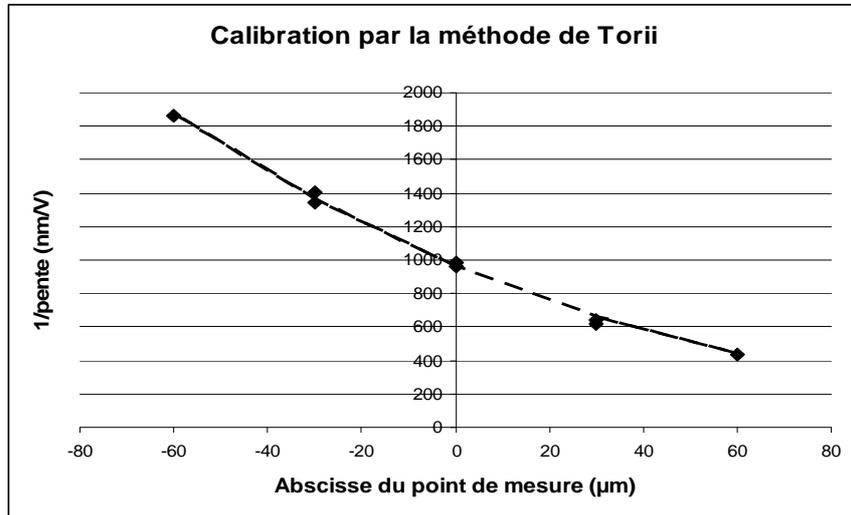


fig. III.20: données issues de l'opération de calibration de la raideur du microlevier. Selon la méthode de Torii, les paramètres d'ajustement de la courbe sur les points expérimentaux sont la raideur du microlevier k_{lev} et le décalage Δl non mesurable lors du positionnement au-dessus du levier de calibration moyen.

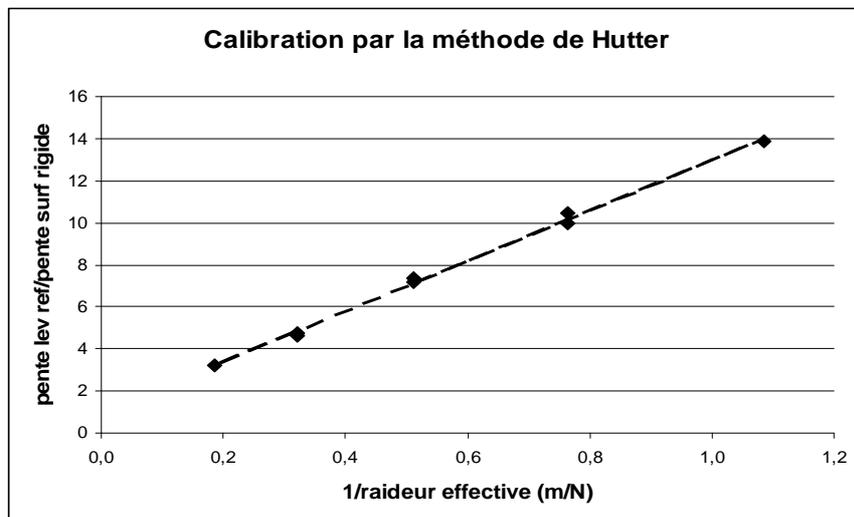


fig. III.21: calibration selon la méthode de Hutter. La raideur du microlevier est donnée par la pente de la droite. Les paramètres d'ajustement des points expérimentaux sont la raideur du microlevier k_{lev} et le décalage Δl non mesurable lors du positionnement au-dessus du levier de calibration moyen

Nous avons appliqué les différentes méthodes d'étalonnage à des microleviers de différentes raideurs (tableau III.1). Les résultats sont en accord entre eux lorsque la raideur du microlevier n'est pas trop importante, mais dans les cas où il est très raide, la méthode du bruit thermique semble largement en surestimer la valeur. On peut aussi constater que la méthode de Sader donne des résultats similaires à la méthode des leviers de calibration dans les cas où le microlevier est de forme quasiment rectangulaire, mais s'en éloigne lorsque la forme de celui-ci diffère. C'est le cas des leviers de 2,8 N/m qui ont une forme rectangulaire mais dont l'extrémité se termine en flèche.

Raideur nominale (N/m)	Bruit thermique	Sader	Leviers de calibration
2,8	3,2	1,7	4,5
	3	1,8	3,4
	2,5	1,7	2,3
42	91	75,5	50,5
15	19	11,8	11,5
	15,7	12	10,7
15		8,5	12,6
		10,3	12,4

tableau III.1: comparaison des méthodes de calibration de la raideur des microleviers. La valeur nominale est fournie par le fabricant (estimée à partir des dimensions des leviers).

e) Conclusion

La détermination de la raideur des microleviers est une étape importante vers la quantification des propriétés mécaniques par AFM. Les différentes méthodes utilisées montrent chacune des avantages et des inconvénients. Ainsi la méthode du bruit thermique semble la plus adéquate dans le cadre d'essais de routine car elle est rapide à mettre en œuvre, mais en contrepartie l'AFM doit être équipé en conséquence (ce qui n'était pas le cas de l'appareil que nous utilisons majoritairement) et semble surestimer la valeur de la raideur du microlevier lorsque celle-ci dépasse une certaine valeur. La méthode de Sader est elle aussi rapide à mettre en place car ne nécessite que la détermination de la fréquence de résonance et le facteur de qualité du microlevier vibrant dans l'air, mais elle semble donner des résultats erronés lorsque la forme du microlevier n'est pas strictement rectangulaire. Enfin la méthode des leviers de calibration semble donner des résultats réalistes quelle que soit la raideur du microlevier, mais elle est la plus laborieuse à mettre en place et peut entraîner une usure importante de la pointe du microlevier du fait du contact avec une surface très rigide. On peut distinguer ici les méthodes en deux catégories, les méthodes statiques (leviers de calibration) et les méthodes dynamiques (bruit thermique et Sader). Les méthodes dynamiques sont sensibles à l'environnement du microlevier et particulièrement la nature (ou l'absence) du gaz qui l'entoure. Il est donc préférable de calibrer la raideur du microlevier avec une méthode dynamique lorsque celui-ci sera utilisé dans une méthode vibratoire, et avec une méthode statique lorsqu'il sera utilisé dans le cadre d'essais statiques.

2. Calibration du rayon de la pointe

La pointe représente l'interface entre le microlevier et l'échantillon, il est donc important de connaître sa géométrie qui est, comme pour la raideur du cantilever, sujette à de grandes variabilités. Non seulement le rayon de la pointe n'est pas constant d'un microlevier à un autre, mais sa forme peut varier et présenter des géométries diverses (pointe "plate", double pointe) au cours de son utilisation. Il existe plusieurs méthodes pour caractériser la pointe et en déterminer le rayon.

a) L'imagerie par microscopie électronique à balayage

Basée sur l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB), elle permet de réaliser une image de la pointe (fig. III.22) et d'en estimer le rayon.

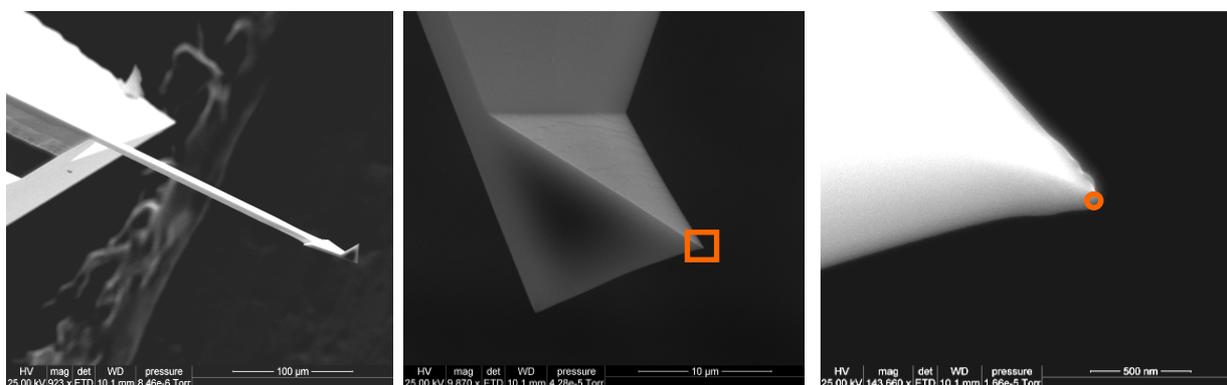


fig. III.22: images d'un microlevier (ARROW FMR.) puis de sa pointe réalisée par MEB.

Cette méthode, bien que montrant une image réelle de la pointe, a pour inconvénient d'être lourde à mettre en place (il faut "démonter" le microlevier chaque fois que l'on veut en déterminer le rayon) et de n'imager qu'un profil de la pointe (et non pas de donner accès à sa forme 3D comme les méthodes décrites plus bas).

b) La méthode de Blind Tip Reconstruction

Cette technique repose sur un phénomène intrinsèque à l'imagerie de topographie par AFM : la dilatation (au sens de la morphologie mathématique). Tant que le rayon de la pointe est inférieur à la dimension caractéristique de l'élément scanné (aspérité, trou), l'image résultante représente réellement cet élément. Dans le cas contraire, l'image est le résultat de la convolution entre la forme de la pointe et celle de cet élément [Bonnet, 1994] (fig. III.23) qui entraîne une déformation de l'image typique de l'imagerie par AFM. La forme de la pointe peut être extraite des images de topographies [Keller, 1993 ; Markiewicz, 1994 ; Villarubia, 1994 ; Dongmo, 1996 ; Dongmo, 2000] et permet de reconstruire l'image "réelle" de la surface de l'échantillon. Cette méthode fonctionne d'autant mieux que l'échantillon imagé présente des structures abruptes et des angles prononcés.

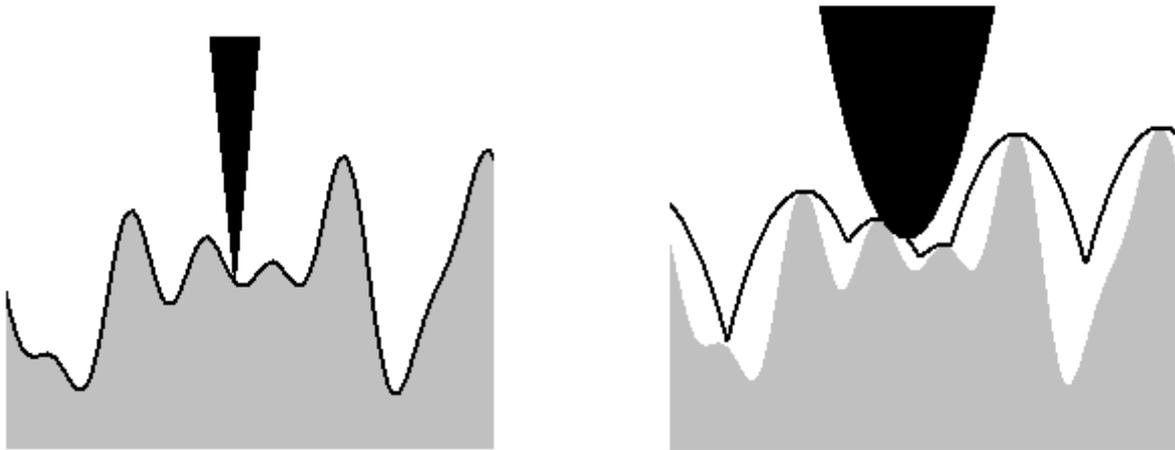


fig. III.23: à gauche, l'échantillon (en gris) est balayé par une pointe de rayon plus fin que celui de ses aspérités, l'image obtenue (contour noir) représente quasiment parfaitement la topographie de la surface de l'échantillon. A droite, le même échantillon scanné cette fois-ci par une pointe de rayon plus grand que celui des aspérités, l'image obtenue est une dilatation de la surface réelle.

c) Les réseaux de calibration

Comme pour la technique de Blind Tip Reconstruction, la méthode de reconstruction de la forme de la pointe par réseaux de calibration nécessite l'enregistrement d'images de topographie d'un échantillon et repose sur le principe de dilatation de la même manière. Les échantillons utilisés pour cette méthode sont composés de structures parfaitement définies (parallélépipèdes, cylindres à section triangulaire, pointes extrêmement fines...) (fig. III.24) (fig. III.25). Dans le cas du réseau de pointe dont le rayon de courbure est très faible, les images représentent en fait pratiquement la pointe elle-même, c'est l'effet "miroir" [Montelius, 1994].

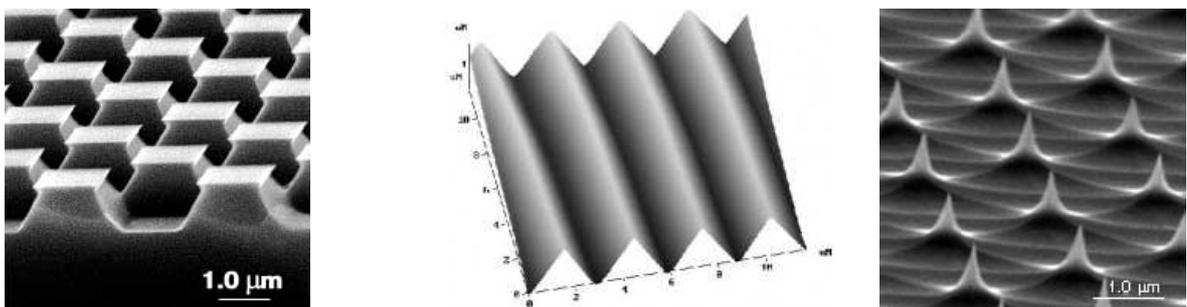


fig. III.24: exemples de réseaux de calibration [www.ntmdt.com]

Nous avons principalement utilisé le réseau de pointes. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et simple à mettre en place en routine, car elle ne nécessite que le changement de l'échantillon, le microlevier restant en place.

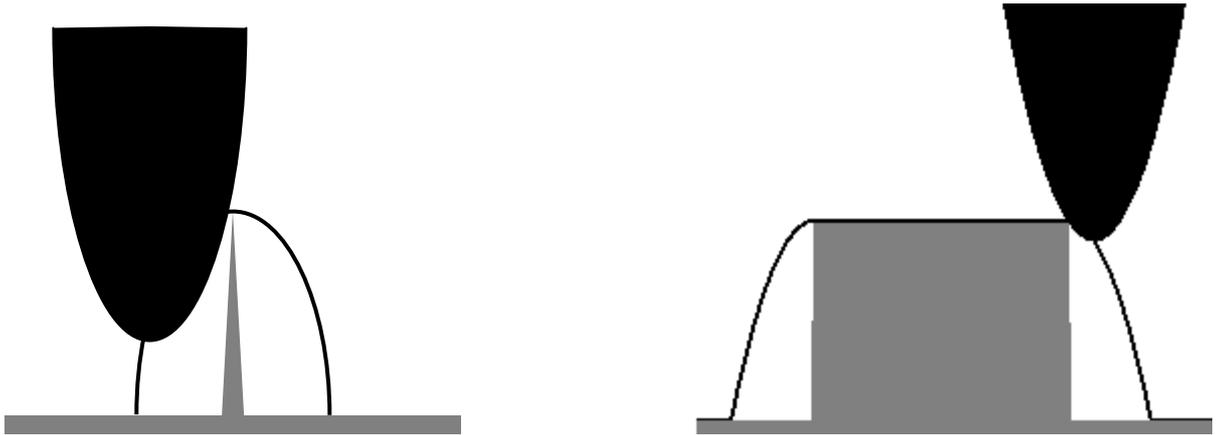


fig. III.25: illustration de l'effet miroir lorsqu'on réalise une image de topographie d'un réseau de pointes dont le rayon est bien inférieur à celui de la pointe du cantilever, ou d'un réseau de parallélépipèdes.

d) Comparaison des méthodes

Nous avons comparé les résultats obtenus par la méthode dite "blind tip reconstruction" à partir d'images de différents réseaux de calibration et la détermination directe du rayon de la pointe à l'aide d'un réseau composé de pointes extrêmement fines. Tous les exemples suivants ont été réalisés avec le même microlevier.

(1) Blind tip estimation

Cette méthode nécessite l'acquisition d'images de topographie sur les différents réseaux en mode contact intermittent. Les réseaux que nous avons utilisés sont le PA01 (mousse de titane alvéolée), le Tipcheck (dépôt de titane) et le TGT (réseau de pointes très fines). L'estimation du rayon de la pointe est réalisée par l'ajustement d'un cercle sur les profils de la pointe obtenus par un traitement mathématique directement intégré au logiciel Nanoscope de l'AFM.

(a) PA01

Le PA01 est un réseau en titane dont les motifs sont des alvéoles. A partir des images de topographie (fig. III.26), le logiciel de l'AFM en déduit la forme de la pointe, à partir de laquelle on trace des profils permettant de déterminer le rayon de courbure (fig. III.27) lorsqu'il y a assez de points pour fournir une valeur réaliste.

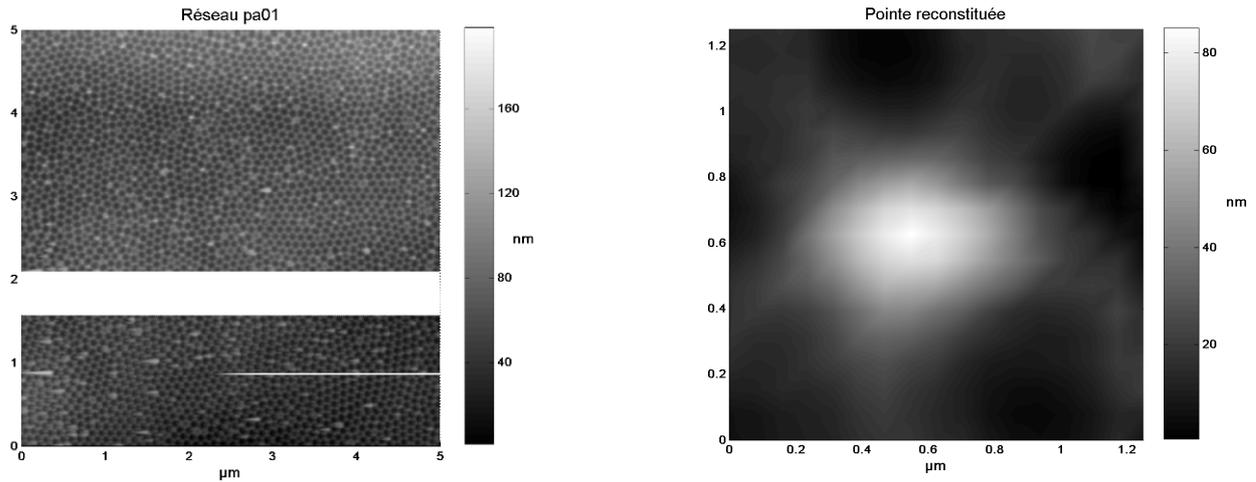


fig. III.26: réseau de calibration pa01 constitué d'alvéoles et estimation de la forme de la pointe (vue de dessus) par la méthode blind tip estimation. On remarque sur l'image de topographie du réseau qu'il y a une bande blanche, celle-ci est due à un éloignement du microlevier au cours de l'acquisition de l'image, mais le logiciel de l'AFM permet de sélectionner ou non certaines zones lors de l'estimation de la forme de la pointe, nous avons pu éliminer cette bande.

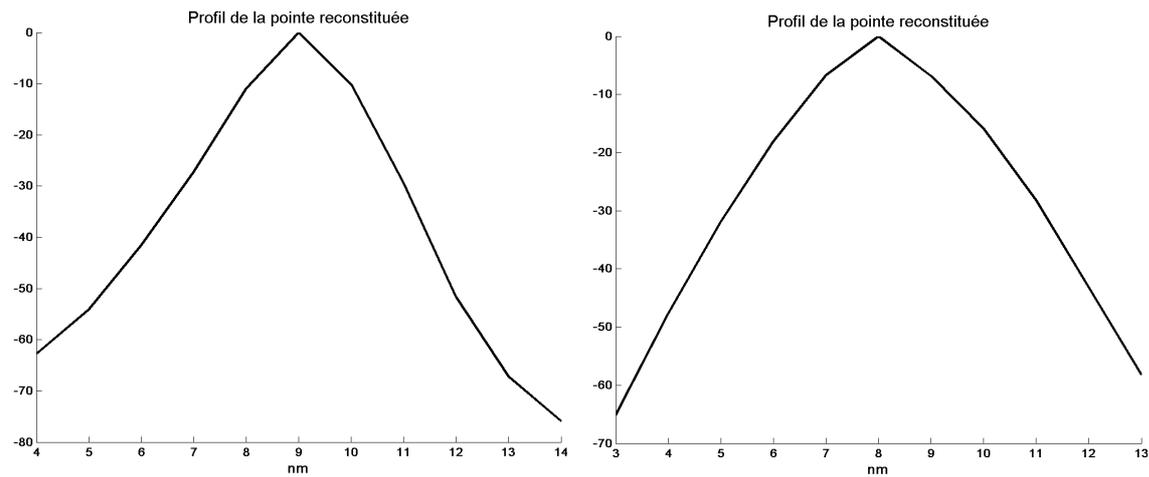


fig. III.27: profils de la pointe estimée. Le nombre réduit de points (limite de l'AFM) ne permet pas d'estimer assez précisément les rayons de la pointe.

Nous avons donc testé cette méthode mais à partir d'images de topographie de dimensions plus faibles (fig. III.28) pour en augmenter la définition (nombre de pixels/unité de longueur) pour que le logiciel puisse reconstruire plus précisément la forme de la pointe et que nous puissions estimer le rayon de la pointe (fig. III.29). Dans l'exemple donné, le rayon est d'environ 5 nm.

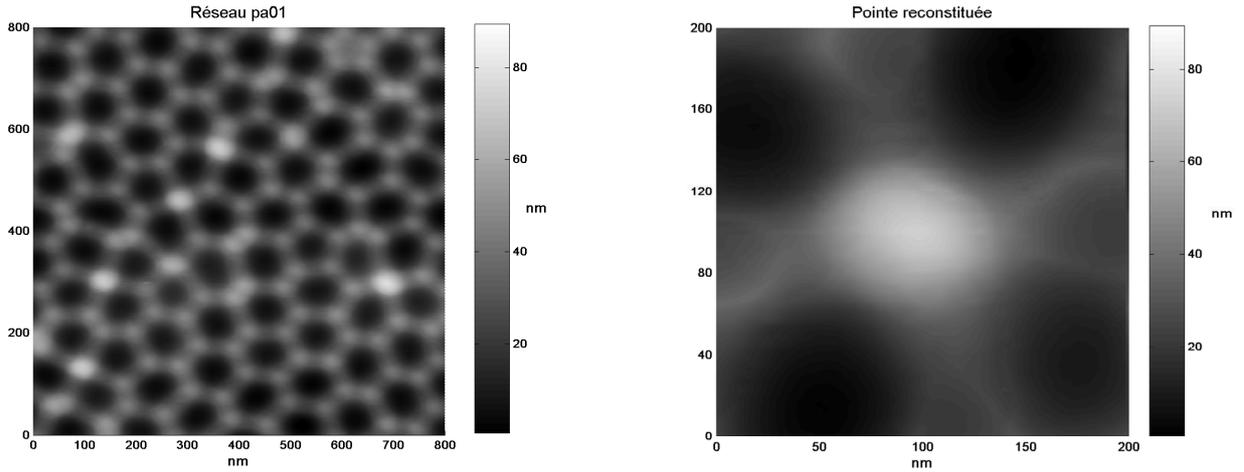


fig. III.28: image de topographie du réseau pa01 de dimensions plus faibles que précédemment (800 nm de côté contre 5 μm) pour en augmenter la définition et forme de la pointe estimée par le logiciel de l'AFM.

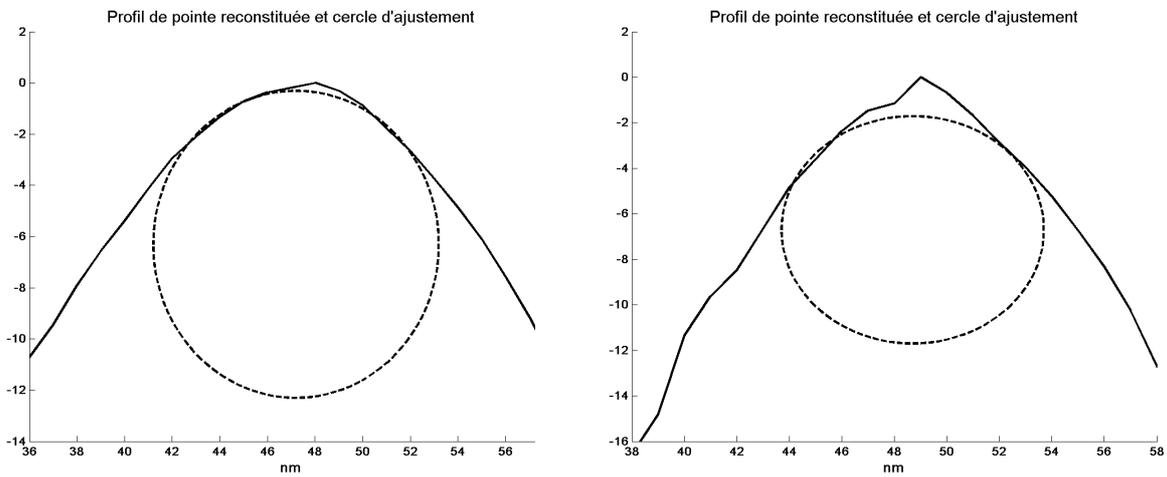


fig. III.29: on estime le rayon de la pointe à environ 5 nm. On remarque que la forme estimée présente des aspérités qu'il est difficile de prendre en compte lors de l'estimation du cercle ajustant au mieux les données.

(b) Tipcheck

Le réseau Tipcheck est un dépôt de titane dont le motif est constitué de structures aux angles très vifs. Nous avons réalisé des images du réseau pour estimer la forme de la pointe (fig. III.30). On constate comme précédemment que la définition est trop faible pour permettre une estimation correcte du rayon de la pointe (fig. III.30).

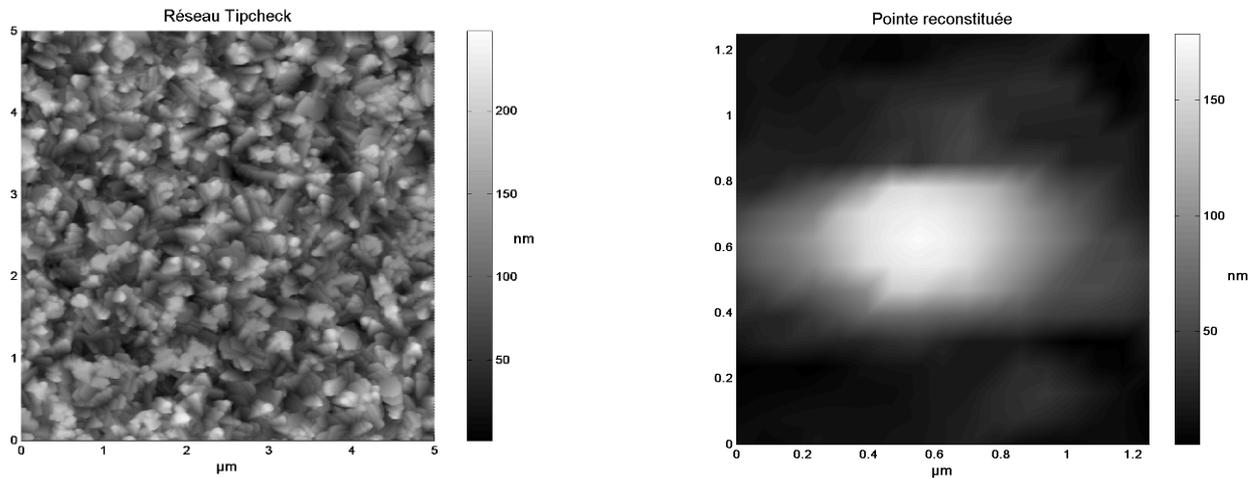


fig. III.30: image de topographie du réseau Tipcheck et de la pointe estimée par le logiciel de l'AFM.

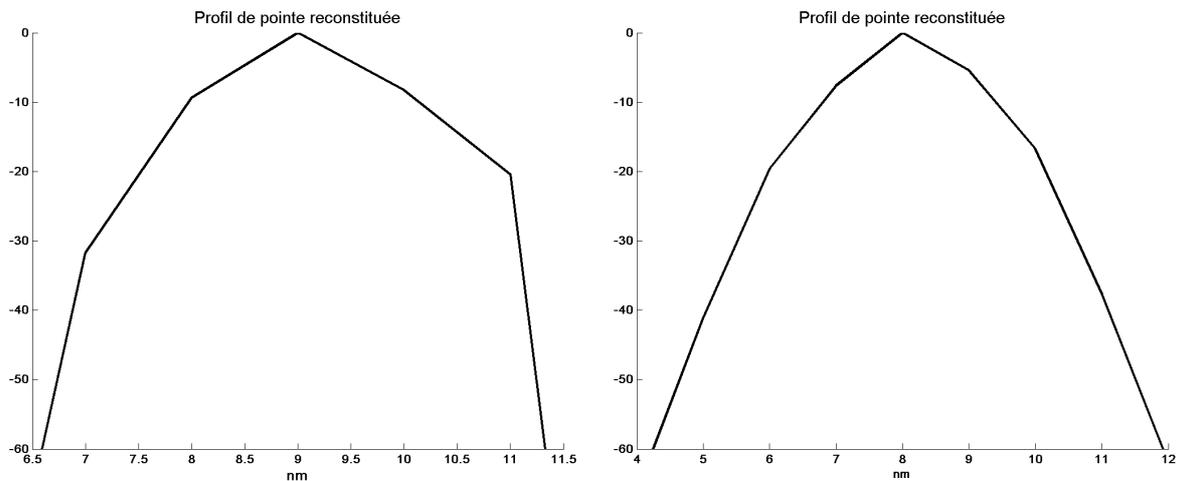


fig. III.30: les profils de la pointe ne présente pas assez de points pour permettre une bonne estimation du rayon de celle-ci.

Comme dans l'exemple du réseau pa01, nous avons essayé de diminuer la taille des images, mais le logiciel de l'AFM n'est alors plus capable de fournir une estimation du rayon de la pointe du fait d'un nombre insuffisant d'aspérités dans l'image.

(c) TGT

Le réseau TGT est composé de pointes très fines. Nous avons appliqué le même protocole (fig. III.31), et on constate le même problème que pour le réseau Tipcheck du manque de points sur les profils de la pointe (fig. III.32) et de l'impossibilité pour le logiciel de reconstruire une forme de pointe à partir d'images de topographie de dimensions plus faibles.

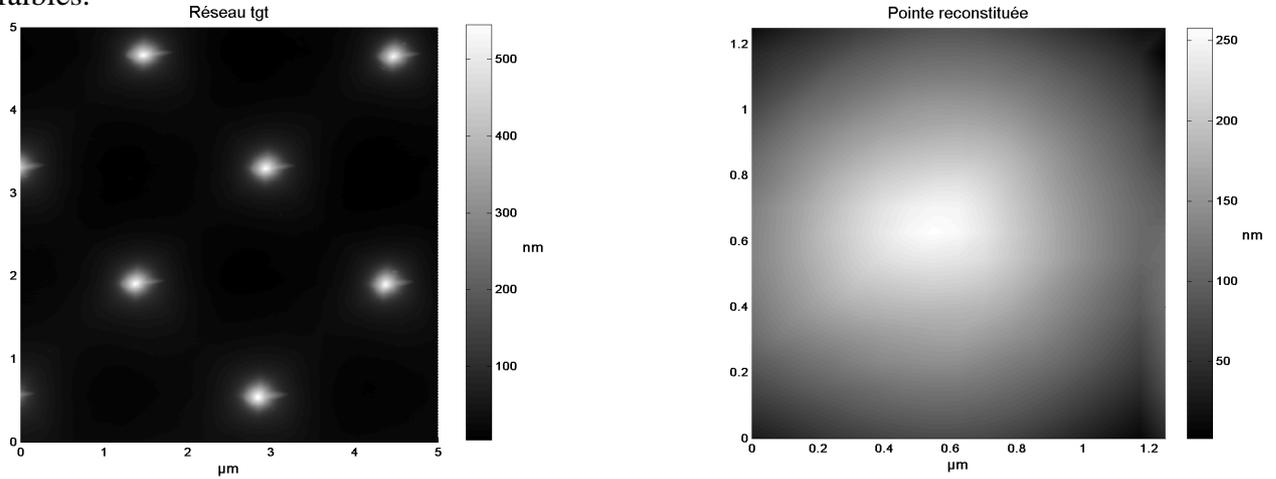


fig. III.31: image de topographie du réseau TGT constitué de pointes très fines, et estimation de la forme de la pointe.

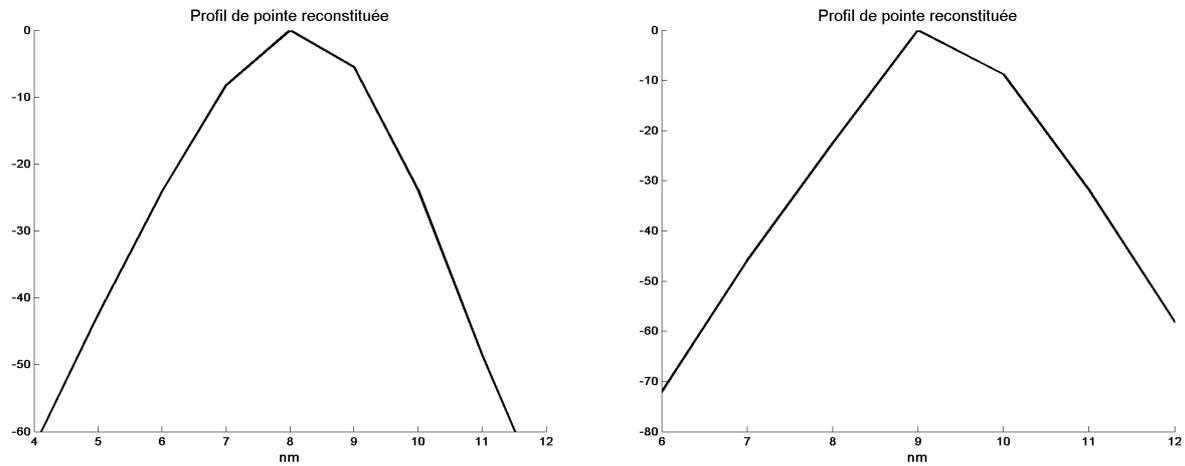


fig. III.32: profils de l'estimation de la forme de la pointe présentant trop peu de points pour permettre une bonne évaluation du rayon.

(2) L'effet miroir

On utilise pour cette méthode le fait qu'une image de topographie par AFM est une convolution entre deux objets : la surface de l'échantillon et la pointe du microlevier. Cette méthode est la plus directe car elle ne nécessite que l'acquisition d'une image du réseau TGT (fig. III.32), et permet une estimation de la pointe avec une bonne définition (fig. III.33).

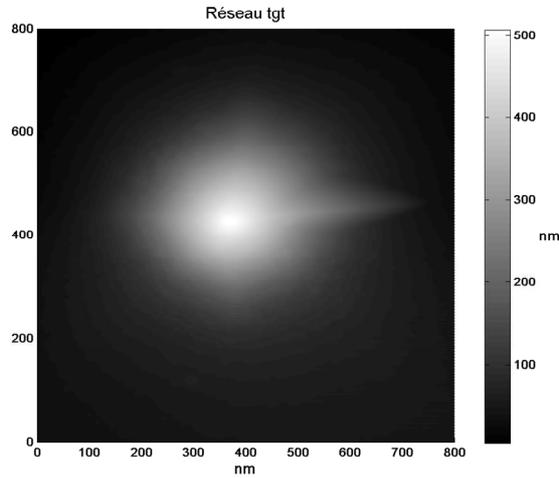


fig. III.32: image de topographie d'une pointe du réseau TGT.

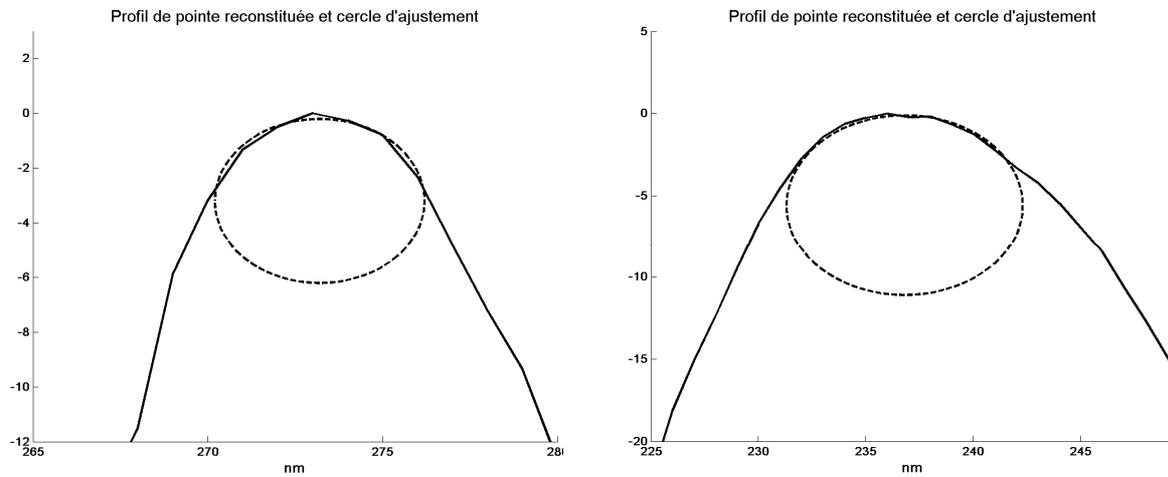


fig. III.33: estimation du rayon de la pointe à partir de ses profils. On l'estime dans ce cas à environ 5 nm.

e) Conclusion

Nous avons à notre disposition différentes méthodes de calibration du rayon de la pointe. La méthode reposant sur le principe de blind tip estimation nécessite des images avec suffisamment d'aspérités pour être en mesure d'évaluer une reconstruction de la forme de la pointe et est assez limitée en définition. La méthode qui utilise l'effet miroir est une approximation, mais est rapide à mettre en œuvre et donne des résultats comparables à ceux obtenus par reconstruction de la forme de la pointe. La principale limite de ces méthodes est de savoir dans quelle mesure l'extrémité de la pointe peut être assimilée à un arc de cercle. Les exemples montrés précédemment sont des cas favorables, mais il arrive que l'extrémité de la pointe soit plate, ou présentant une tout autre forme qu'un arc de cercle. On peut alors se poser la question de la pertinence de l'utilisation d'un modèle de contact de type Hertz. De plus, même dans les cas où l'apex de la pointe est un arc de cercle, ceci n'est vérifié que sur quelques nanomètres, or la pointe indente la surface sur une profondeur qui peut être supérieure, donc le contact avec la surface de l'échantillon n'est plus celui d'une sphère, mais celui d'un cône arrondi, qui n'est pas non plus un contact de type Hertz.

3. Réponse expérimentale du levier

Nous avons voulu vérifier par l'expérimentation la validité du modèle de poutre en vibration en appui sur un matériau impliquant une raideur de contact normale k_N et tangentielle k_T . Pour cela nous avons utilisé des matériaux de référence, dont les propriétés mécaniques macroscopiques ont été mesurées par différentes méthodes (caractérisation ultrasonore et nanoindentation voir Chapitre 4.B). Nous avons mené des campagnes d'essais avec différents types de microleviers de raideurs différentes : le type R150-FM Nanoworld (type 1), de raideur environ 2,8 N/m et de rayon de pointe initial environ 150 nm, le type SEIHR (type 2) de raideur environ 15 N/m et de rayon de pointe initial environ 10 nm et le type SEIHR-B1 (type 3) de raideur environ 15 N/m et de rayon de pointe initial environ 10 nm obtenu à partir d'un dépôt sphérique de carbone permettant une meilleure résistance à l'usure. Toutes ces données sont fournies par le fabricant (tableau III.2).

Type de microlevier	Raideur (N/m)	Rayon initial (nm)	Remarque
R150-FM (type 1)	2,8	150	
SEIHR (type 2)	15	10	
SEIHR-B1 (type 3)	15	10	Dépôt de carbone

tableau III.2: les différents types de microlevier utilisés pour la calibration de la réponse expérimentale du microlevier en vibration.

a) Principe

Le protocole expérimental consistait à réaliser trois spectres de fréquence sur les différents matériaux (en vérifiant au préalable l'état de surface en réalisant une image en mode Tapping pour limiter l'usure de la pointe) et à réaliser la calibration du rayon de la pointe par l'acquisition d'image de topographie sur un réseau de pointes TGT à chaque changement de matériau. La raideur de contact a été déterminée suivant le modèle de contact de Hertz. Les courbes de correspondance fréquence de résonance/raideur de contact ont été tracées pour les différents types de levier. La valeur exacte de l'épaisseur du microlevier est critique et les valeurs données par le fabricant sont très incertaines, elle a donc été ajustée afin d'obtenir la bonne fréquence de résonance à l'air (mesurée par ailleurs). Par exemple, un levier de raideur 2,8 N/m présente une longueur et une largeur de 224 μm et 32 μm

respectivement et une fréquence de résonance de 76 kHz, le fabricant fournit 3,1 μm comme valeur pour l'épaisseur, mais le modèle de vibration donne une fréquence de résonance de 85 kHz dans ce cas là, nous avons donc diminué la valeur de l'épaisseur à 2,8 μm pour atteindre la fréquence 76 kHz. L'allure de la courbe en est du coup changée (fig. III.34). Un meilleur ajustement (*e.g.*, des autres dimensions du levier) peut être obtenu en utilisant aussi les fréquences de résonance du levier dans la configuration encastré-encastré et encastré-appui simple qui peuvent être mesurées par ailleurs en utilisant des matériaux de référence adéquats.

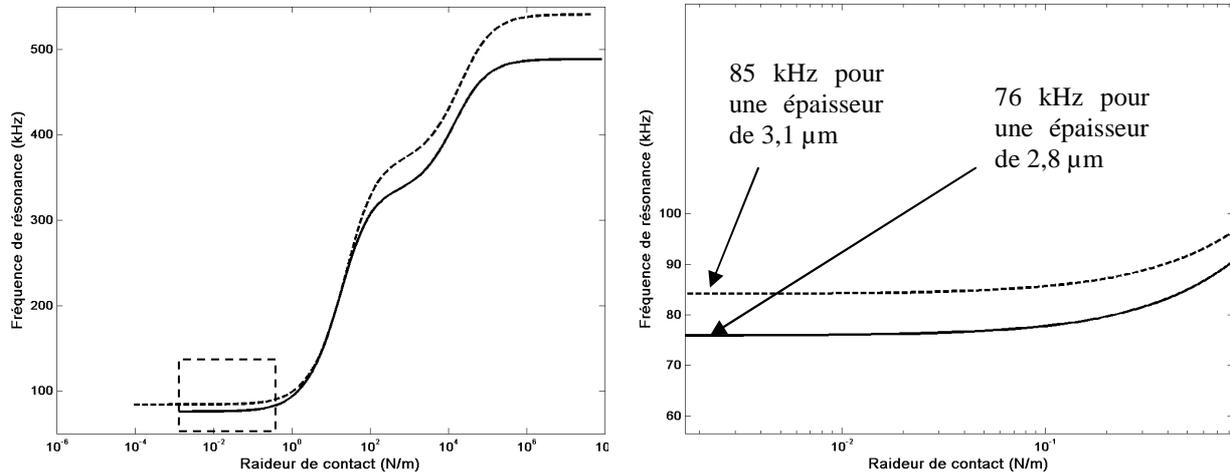


fig. III.34: estimation de l'épaisseur en μm du modèle de microlevier par rapport à la mesure de la fréquence de résonance libre. Avec la valeur fournie par le constructeur, la fréquence est environ 85kHz, pour atteindre 76kHz, il faut fixer la valeur de l'épaisseur à 2,8 μm .

Les calibrations des raideurs de flexion des microleviers ont été réalisés en fin d'expérimentation pour éviter d'endommager les pointes. Nous avons constatés que les raideurs des leviers de type 1 sont comprises entre 2,1 N/m et 4,5 N/m. Pour les leviers de type 2, les raideurs sont comprises entre 10,8 et 18,6 N/m. Enfin, la raideur du levier de type 3 a été estimée par la méthode des leviers de référence à 11,4 N/m.

b) Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux ont été reportés sur deux courbes (les raideurs de contact des matériaux de référence sont issues du tableau IV.12 Chapitre 4.C.), une pour les leviers de type 1 (fig. III.35), et une autre pour les leviers de type 2 et 3 qui sont de raideurs similaires (fig. III.36). Dans le cas des leviers de type 1, les points expérimentaux correspondent en partie à la courbe, mais on constate qu'ils sont regroupés au niveau de la zone de séparation entre les modèles à contact collé et contact glissant, qui est une zone où les conditions de contact exactes sont difficiles à vérifier et peuvent varier d'un matériau à un autre. De plus, cette zone correspond au minimum de sensibilité du microlevier : une forte variation de la raideur de contact entraîne une faible variation de la fréquence de résonance. Ces microleviers semblent donc trop souples pour la méthode du contact résonnant et la gamme de raideur de contact étudiée.

On constate, dans le cas des microleviers de type 2 et 3 que pour un même microlevier, les résultats semblent translatés par rapport à la courbe théorique. Ce décalage peut provenir de la mauvaise estimation du rayon de contact par notre méthode d'étalonnage du rayon de la pointe et de la valeur utilisée pour la raideur du microlevier. Nous avons pu constater aussi qu'au fur et à mesure que nous réalisons des essais avec un même microlevier, les valeurs avaient tendance à s'éloigner de plus en plus de la courbe théorique, nous supposons que ceci est dû à l'usure progressive de la pointe, qui éloigne de plus en plus le contact d'un contact de type Hertz. Néanmoins, le fait que les points expérimentaux obtenus au cours d'une même série d'essai s'alignent sur une courbe parallèle avec la courbe théorique montre qu'il serait éventuellement possible de ne calibrer la méthode qu'avec un ou deux matériaux de référence qui permettraient indirectement de calibrer la raideur du contact (ou le rayon R) et d'utiliser ensuite le modèle de vibration du levier pour le reste des essais sur le bois. De plus, avec ce type de levier, les points expérimentaux se situent dans l'une des zones de plus grande sensibilité du microlevier et loin de la zone de séparation des modèles glissant et collé (pas d'incertitude par rapport au type de contact dans ce cas), ce qui semble indiquer que ce sont les types de levier à utiliser pour obtenir une bonne sensibilité de la méthode du contact résonnant avec la gamme de raideur de contact étudiée.

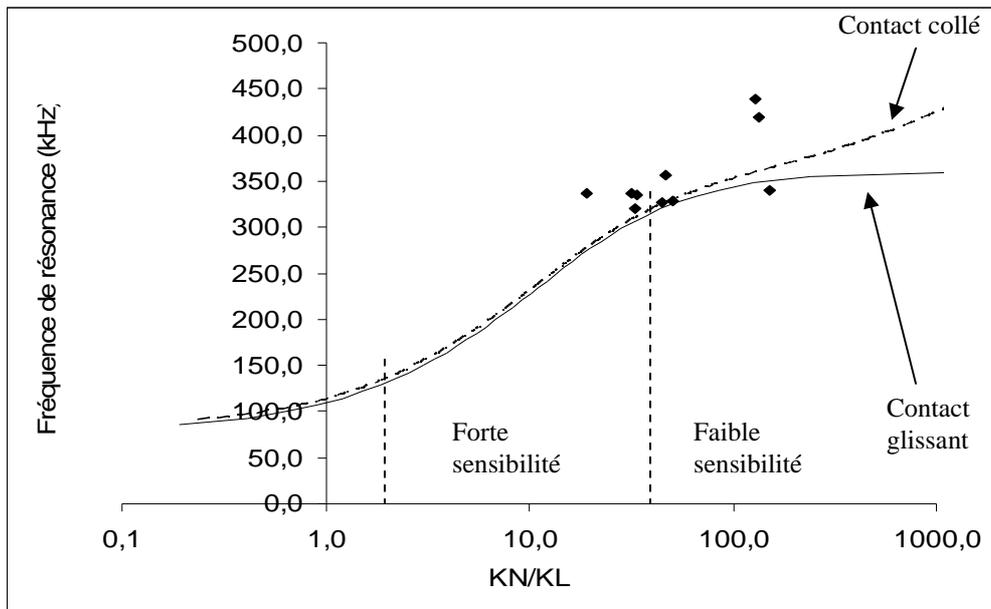


fig. III.35: courbes de correspondance entre la fréquence de résonance et le rapport des raideurs k_N/k_L et les points expérimentaux obtenus sur les différents matériaux de référence. Les leviers utilisés sont de type 1.

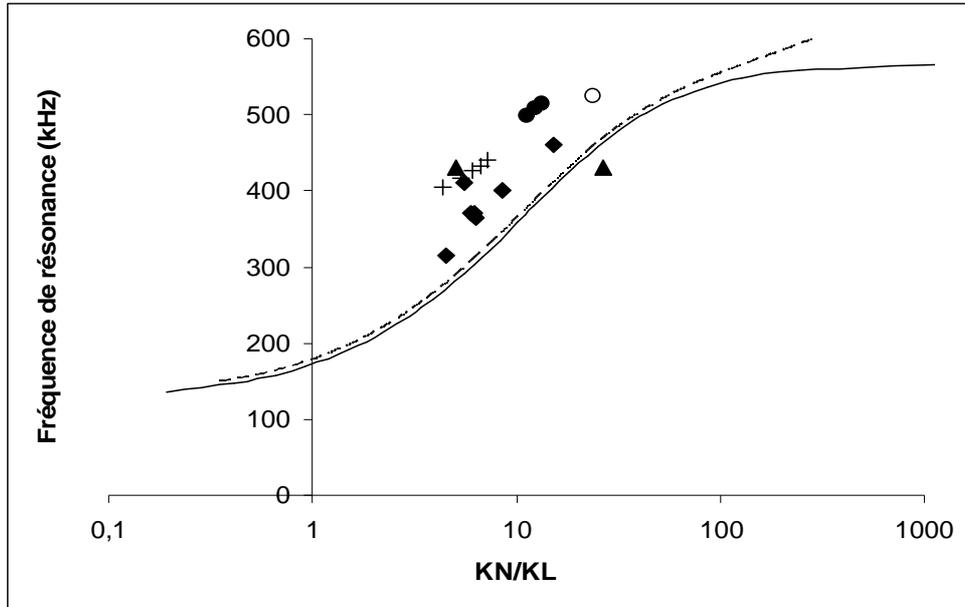


fig. III.36: courbes de correspondance entre la fréquence de résonance et le rapport des raideurs k_N/k_L et les points expérimentaux obtenus sur les différents matériaux de référence. Les leviers utilisés sont de types 2 et 3. Les sigles correspondent aux essais menés avec un même microlevier (cinq).

c) Conclusion

La confrontation du modèle de vibration de poutre pour représenter le comportement du microlevier avec les résultats montre une certaine correspondance. On constate toutefois des écarts qui peuvent être dus à une estimation erronée du rayon de la pointe et de la raideur du microlevier. Le modèle lui-même n'est peut être pas représentatif puisque ne prenant pas en compte de viscosité. On peut toutefois conclure que le choix du type de microlevier est prépondérant pour la méthode du contact résonnant et que dans le cadre de nos essais, les microleviers de type 2 et 3 semblent les plus appropriés car permettent apparemment une meilleure sensibilité de la méthode (une variation de raideur de contact entraîne une grande variation de fréquence de résonance du microlevier).

Bibliographie du Chapitre 3

- [Arinero, Thèse de doctorat, 2003]
- [Bonnet N., Dongmo S., Vautrot P. and Troyon, *Microsc. Microanal. Microstr.* 5, 477, 1994]
- [Butt H.J., Siedle P., Seifert K., Fendler K., Seeger T., Bamberg E., Weisenhorn A., Goldie K. and Engel A., *J. Microsc.* 169, 75, 1993]
- [Butt H.J. and Jaschke M., *Nanotechnology* 6, 1, 1995]
- [Cleveland J.P., Manne S., Bocek D. and Hansma P.K., *Rev. Sci. Instrum* 64, 403, 1993]
- [Dongmo L.S., Troyon M., Vautrot P., Delain E. and Bonnet N., *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 1552, 1996]
- [Dongmo L.S., Villarubia J.S, Jones S.N., Renegar T.B., Postek M.T. and Song J. F., *Ultramicrosc* 85, 141, 2000]
- [Gibson C.T., Watson G.S. and Myhra S., *Nanotechnology* 7, 259, 1996]
- [Hazel J and Tsukruk V.V., *Polymer Prep.* 37, 567, 1996]
- [Hazel J. and Tsukruk V.V., *J. Tribol.*120, 814, 1998]
- [Hazel J. and Tsukruk V.V., *Thin solid films.* 339, 249, 1999]
- [Heim L.O., Kappl M. and Butt H.J., *Langmuir* 20, 2760, 2004]
- [Holbery J.D., Eden V.L., Sarikaya M. and Fisher R.M., *Rev. Sci. Instrum.* 71, 3769, 2000]
- [Hutter J.L. and Bechhoefer J., *Rev. Sci. Instrum.* 64, 1868, 1993]
- [Keller D. and Franke F.S., *Surf. Sci.* 294, 409, 1993]
- [Markiewicz P. and Goh M.C., *Langmuir* 10, 5, 1994]
- [Montelius L., Tegenfeldt J.O. and Van Heeren P., *J. Vac Sci. Technol.* B12, 2222, 1994]
- [Neumeister J.N. and Ducker W.A., *Rev. Sci. Instr.* 65, 2527, 1994]
- [Sader J.E., Larson I., Mulvaney P. and White L.R., *Rev. Sci. Instrum.*66, 3789, 1995]
- [Sader J.E., *J. Appl. Phys.* 84, 64 1998]
- [Sader J., Chon J.W.M. and Mulvaney P., *Rev. Sci. Instrum.* 70, 3967, 1999]
- [Torii A., Sasaki M., Hane K. and Okuma S., *Meas. Sci. Technol.* 7, 179, 1996]
- [Villarubia J.S, *Surf. Sci.* 321, 287, 1994]
- [Walters D.A., Cleveland J.P., Thomson N.H., Hansma P.K., Wendman M.A., Gurley G. and Elings V., *Rev. Sci. Instrum.* 67, 3583, 1996]
- [www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/calibration.html]
- [www.ntmdt.com]
- [www.budget-sensor.com]

Chapitre 4

Protocole expérimental: préparation des échantillons
et étalonnage des matériaux de référence

A. De l'arbre à l'échantillon

L'AFM repose sur l'interaction entre l'extrémité d'une pointe, aux dimensions nanométriques, et la surface d'un échantillon. La préparation de celui-ci est une étape délicate et le soin qui lui est apporté conditionne la qualité des résultats. L'objectif de la préparation des échantillons est d'obtenir une surface aussi lisse que possible, présentant très peu de rugosité (*i.e.*, nanométrique) pour tendre au maximum vers un contact sphère/plan entre la pointe et l'échantillon, condition *sine qua non* pour être en mesure d'appliquer "simplement" la théorie du contact de Hertz (voir Chapitre 2.C.1).

Pour un matériau homogène et isotrope (certains polymères par exemple), il "suffit" de réaliser une coupe (à l'aide d'un microtome par exemple) sans autre préparation préliminaire pour obtenir une surface présentant suffisamment peu de rugosité. Pour un matériau complexe (composite multi-échelle, anisotrope) mais surtout biologique comme le bois, différentes étapes sont nécessaires. Réaliser des essais par AFM sur le bois dans l'arbre n'est bien entendu pas possible, c'est pourquoi il y a tout un travail d'échantillonnage à réaliser, avec pour principale contrainte la limitation en taille, imposée par le matériel.

La réalisation des échantillons nécessite un certain nombre d'outils et de matériels :

- bois
- eau distillée
- éthanol
- résine d'enrobage (*e.g.*, LR White)
- tubes à essais
- pince brucelles
- colle cyanoacrylate
- microtome manuel
- microtome rotatif
- lame de verre pour microtome
- lame d'histologie en verre
- lame de diamant pour microtome
- lame de rasoir
- outil électro-portatif multi-usage
- support de coupe (plaque de polymère)
- gélules vides à enveloppe dure en gélatine
- support pour gélules
- enceinte à vide (pompe + chambre étanche)
- microscope optique à lumière polarisée + compensateur optique rouge
- enceinte thermorégulée
- lunettes de protection
- masque anti-poussière
- étai miniature (accessoire microtome)

1. La mise en forme initiale

La réalisation des échantillons peut se faire de différentes manières, mais toutes nécessitent une pièce initiale, obtenue par fendage (pour couper dans la direction des fibres) dans un morceau de bois massif. On pratique pour cela un trait de scie dans un morceau massif puis, à l'aide d'un coin et d'un marteau, on fend le bloc (fig. IV.1).

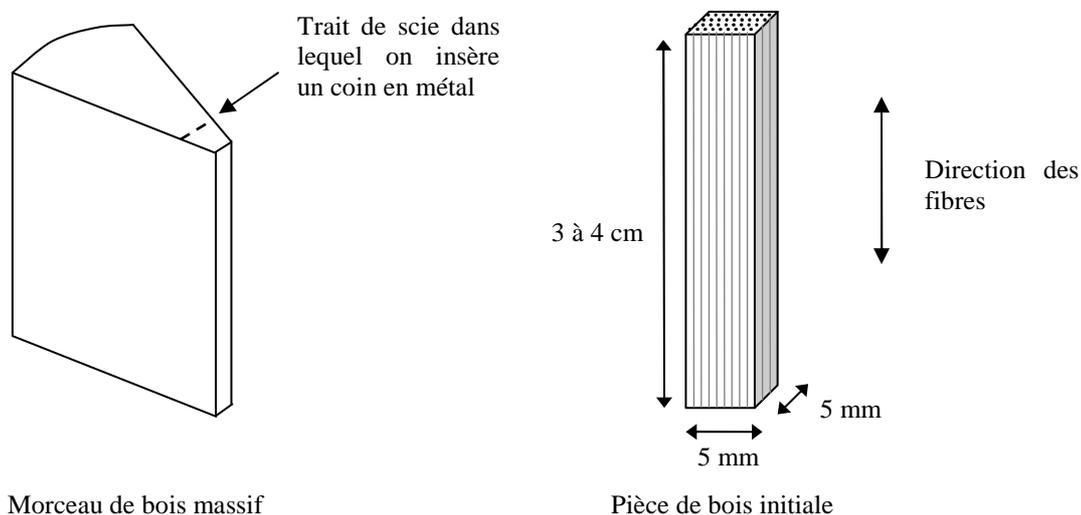


fig. IV.1: on réalise la pièce de bois initiale à partir d'un bloc massif par fendage. Sa forme peut être un parallélépipède ou bien un cylindre à section trapézoïdale, de longueur quelques centimètres et de côté 5 mm environ. Les fibres sont dans le sens de la longueur.

Dans un premier temps, nous allons décrire un protocole relativement simple (fig. IV.2). A partir de la pièce initiale, on réalise des petits bâtonnets (longueur : 1 à 2 cm, largeur et profondeur : quelques mm), c'est une étape intermédiaire. Afin de faciliter cette étape, et pour être sûr de couper dans la direction des fibres, il faut utiliser une lame de rasoir pour fendre la pièce de bois initiale. Enfin on réalise des petits cubes de côtés 0,5 à 1 mm. Ces dimensions sont critiques, d'une part, pour permettre une bonne pénétration de la résine dans les lumens lors de la phase d'inclusion (dimensions inférieures à la longueur moyenne des cellules) et, d'autre part, pour limiter la surface de coupe lors de l'utilisation du microtome avec une lame en diamant.

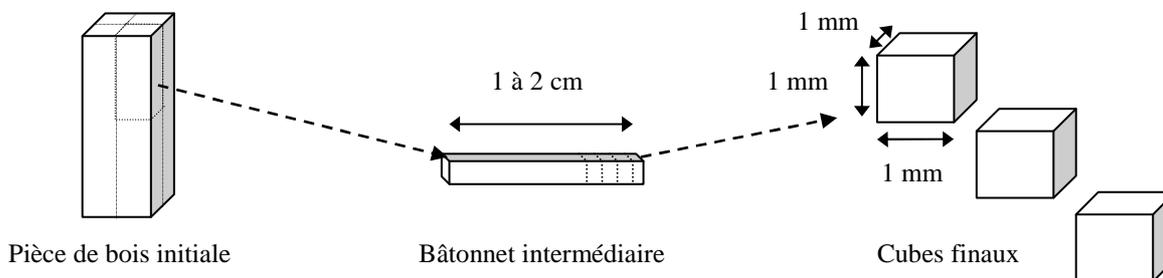


fig. IV.2: première méthode de préparation des échantillons. A partir de la pièce de bois initiale, et par fendage dans la direction des fibres, on réalise un petit bâtonnet d'1 à 2 cm de long et de largeur et profondeur quelques mm. Puis on coupe des petits cubes de côté environ 1mm.

Ce protocole permet de réaliser des coupes transversales, mais ne laisse que difficilement la possibilité d'orienter les fibres (dans le but de réaliser des coupes obliques par exemple). Nous avons donc mis au point un autre protocole permettant de choisir l'orientation des fibres.

La deuxième méthode que nous allons décrire nécessite plus d'étapes de préparation. A partir de la pièce de bois initiale, on effectue une coupe longitudinale de 40 μm d'épaisseur à l'aide d'un microtome manuel pour garantir la présence d'au moins une rangée de cellules complète. L'épaisseur ainsi limitée permettra un meilleur repérage des cellules, notamment pour pouvoir comparer des images de coupes anatomiques obtenues par microscopie optique et des images de topographie par AFM et mesurer "simplement" l'angle des microfibrilles de la couche S2 ou G par méthode optique sur le même échantillon. On réalise ensuite, sous loupe binoculaire, de petites "planchettes" orientables de différentes manières (fig. IV.3). On dépose une goutte de colle cyanoacrylate (8 à 10 mm de diamètre) sur une lame d'histologie qu'il faut laisser partiellement "gélifier", puis on y plante les échantillons en prenant garde à ce que la surface occupée soit inférieure ou égale à 8-10 mm^2 (pour limiter les efforts de coupe lors de l'utilisation du microtome rotatif et ne pas abîmer la lame de diamant) (fig. IV.4). Une fois la colle complètement solidifiée, il faut détacher l'ensemble colle/planchettes à l'aide d'une lame de rasoir. La pastille de colle peut être retaillée mais il faut en laisser suffisamment pour assurer la stabilité de l'ensemble lors de la mise en position dans la capsule de gelatine lors de l'étape finale d'inclusion dans la résine.

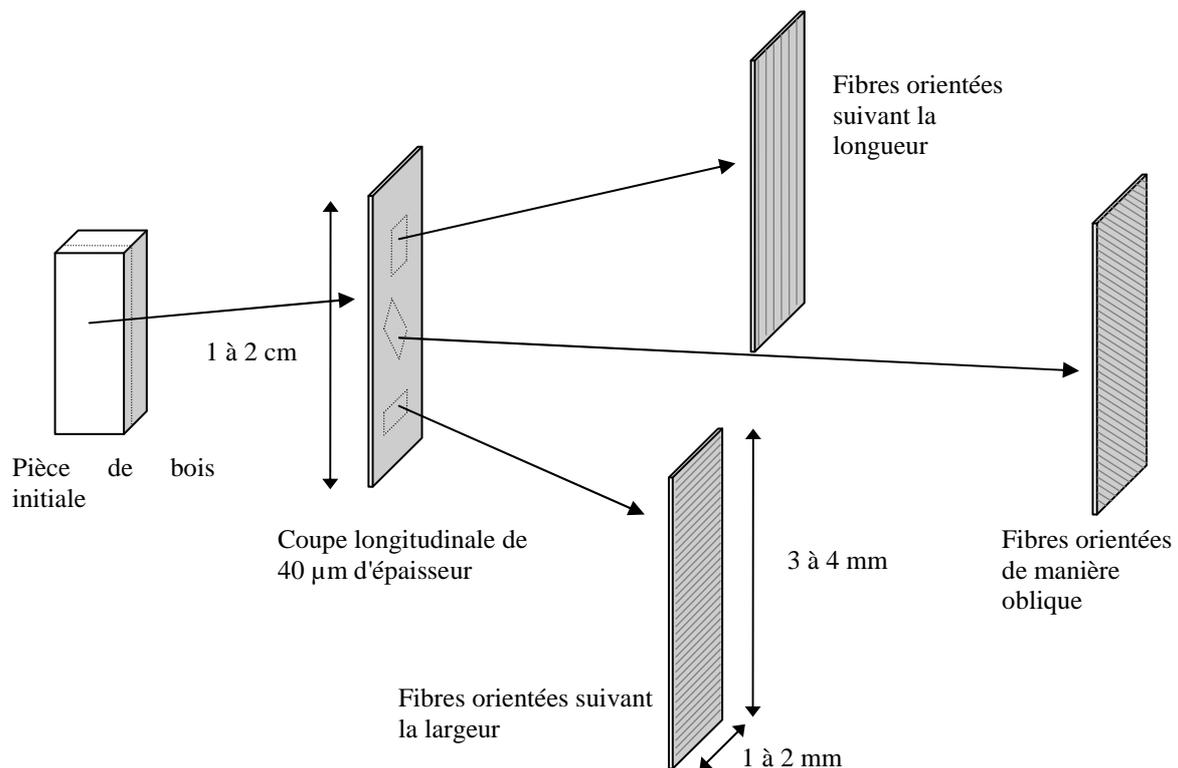


fig. IV.3: deuxième méthode de préparation des échantillons. A partir de la pièce de bois initiale, on réalise une coupe longitudinale de 40 μm d'épaisseur. Puis à partir de cette coupe, on réalise des planchettes dont l'orientation par rapport aux fibres peut varier (ici, les planchettes permettent de réaliser des coupes transversales, obliques et longitudinales) et permet la détermination de l'angle des microfibrilles par méthode optique (à mesurer à partir de cette étape).

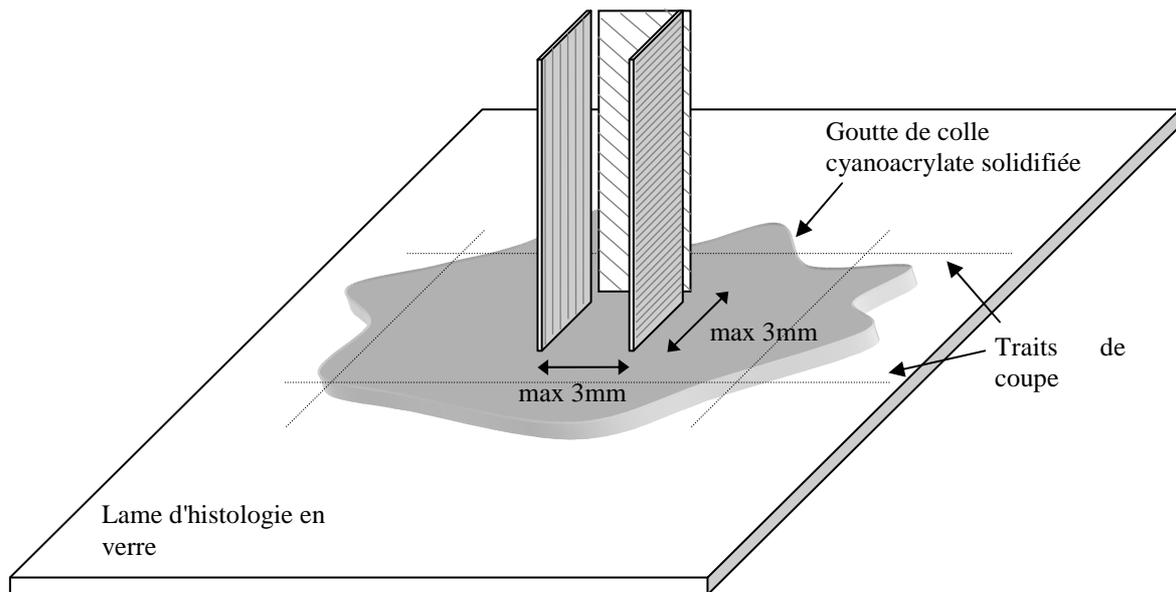


fig. IV.4: dernière étape de la préparation des échantillons sous forme de planchettes. On dépose une goutte de colle cyanoacrylate sur une lame d'histologie en verre qu'on laisse légèrement se solidifier (pour que les planchettes tiennent en place). A ce moment, on dépose les planchettes. Une fois qu'elle est complètement solidifiée, on peut retailler la pastille de colle et la décoller délicatement (en évitant de trop la déformer) de la lame à l'aide d'une lame de rasoir ou d'un scalpel.

La troisième méthode utilisée est la plus délicate à réaliser (fig. IV.5). Elle consiste à isoler une/quelques fibres. Pour faciliter cette opération, on peut laisser tremper la pièce de bois initiale dans de l'eau pendant quelques heures pour ramollir la lamelle mitoyenne. Puis, par fendage de la pièce initiale, on crée deux nouvelles surfaces qui peuvent laisser apparaître une ou quelques fibres partiellement détachées du morceau massif (il est recommandé d'utiliser un éclairage en lumière rasante pour favoriser le contraste entre ces fibres et les autres toujours collées entre elles et de travailler sous loupe binoculaire). A l'aide d'une pince brucelles dont les extrémités sont les plus fines possibles, on détache complètement et avec délicatesse la fibre/le groupe de fibres qui nous intéresse (on peut à ce moment-là mesurer l'angle des microfibrilles par méthode optique). La suite du protocole est la même que pour la précédente méthode, il faut planter la fibre/le groupe de fibres dans une petite goutte de colle cyanoacrylate qu'il faut séparer de son support après séchage.

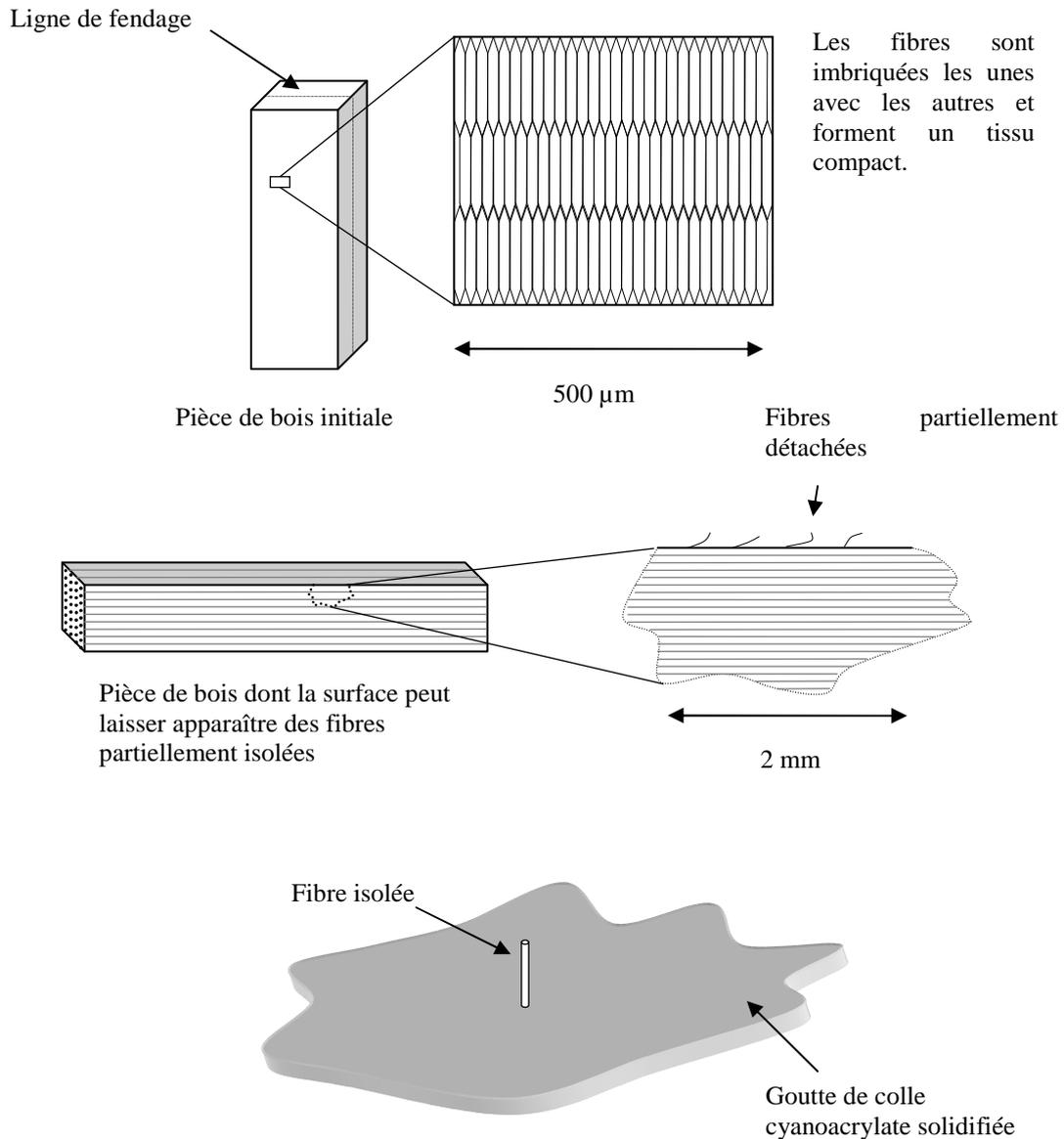


fig. IV.5: troisième protocole, basé sur l'isolement d'une fibre/groupe de fibres. Après avoir laissé tremper la pièce de bois initiale dans de l'eau pendant quelques heures, on la fend pour obtenir deux nouvelles surfaces sur lesquelles des fibres ou des groupes de fibres peuvent se désolidariser partiellement. A l'aide d'une pince brucelles et sous loupe binoculaire, on détache une fibre ou un groupe de fibres qu'on plante dans une goutte de colle cyanoacrylate, déposée à la surface d'une lame d'histologie en verre, et en partie solidifiée. De la même manière que dans le cas des planchettes, on peut retailler la pastille de colle solidifiée.

2. Mesure de l'angle des microfibrilles

L'angle des microfibrilles est un paramètre prépondérant pour les propriétés mécaniques du bois. Plusieurs techniques ont été développées [Donaldson, 2008] : la diffraction des rayons X par la cellulose cristalline des microfibrilles; l'emploi d'un microscope optique en lumière polarisée en utilisant la nature biréfringente des microfibrilles ; l'observation "directe" des microfibrilles en microscopie optique (coloration par l'iode), électronique à balayage ou en transmission généralement après un traitement chimique, biologique ou physique ; et plus récemment, en utilisant la microscopie Raman en lumière polarisée ou la spectroscopie en proche infrarouge NIRS. Toutes ces méthodes sont plus ou moins faciles à mettre en œuvre, peuvent fortement dégrader l'échantillon et permettent parfois de n'obtenir qu'une valeur moyenne sur quelques mm² de tissu. Dans notre cas, nous avons besoin dans un premier temps d'une méthode permettant de déterminer rapidement l'angle moyen des microfibrilles dans la couche S2 ou G sur une ou plusieurs fibres qui seront ensuite testées en AFM et qui doivent donc conserver leurs propriétés. De plus, cette méthode doit pouvoir s'incorporer facilement dans la phase de préparation des échantillons.

Nous avons initialement utilisé la méthode de Donaldson et Xu [Donaldson *et al.*, 2005] qui permet de mesurer l'angle des microfibrilles des différentes couches de la paroi cellulaire à l'aide d'un microscope en lumière polarisée. Malheureusement, elle nécessite une préparation particulière des échantillons: à partir d'un bloc de bois (quelques millimètres de côté), il faut réaliser des coupes obliques (fig. IV.6) dont l'angle avec la direction des fibres est très faible. L'angle des microfibrilles mesuré n'est donc pas la valeur vraie, il faut appliquer une correction que nous ne détaillerons pas ici.

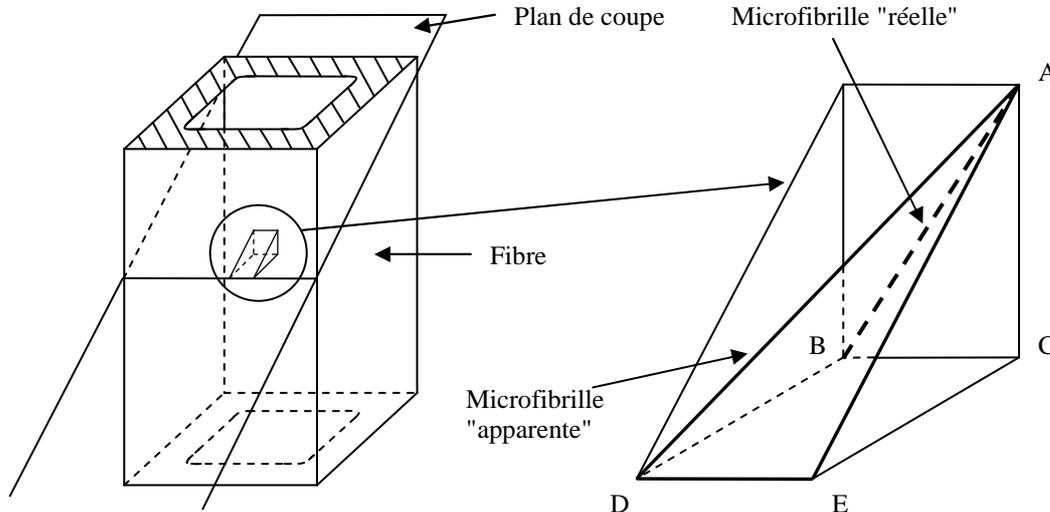


fig. IV.6: la détermination de l'angle des microfibrilles par méthode optique nécessite de réaliser une coupe oblique d'une fibre selon un angle faible avec la direction longitudinale. L'angle des microfibrilles apparent ($\alpha_2 = DAE$) est différent de l'angle réel ($\alpha_1 = BAC$) et apparent à cause de l'angle de coupe ($\theta = CAE$).

La mesure de l'angle des microfibrilles est réalisée à l'aide d'un microscope optique équipé d'un polariseur et d'un analyseur. La coupe de bois agit comme un filtre polarisant : la lumière est polarisée suivant la direction des microfibrilles (fig. IV.7). A l'aide d'une platine rotative, on cherche les angles pour lesquels l'intensité de la lumière est la plus faible (angle d'extinction) (fig. IV.8). On peut de plus utiliser un compensateur optique rouge pour déterminer si les microfibrilles forment une hélice à gauche ou à droite (hélice S ou hélice Z).

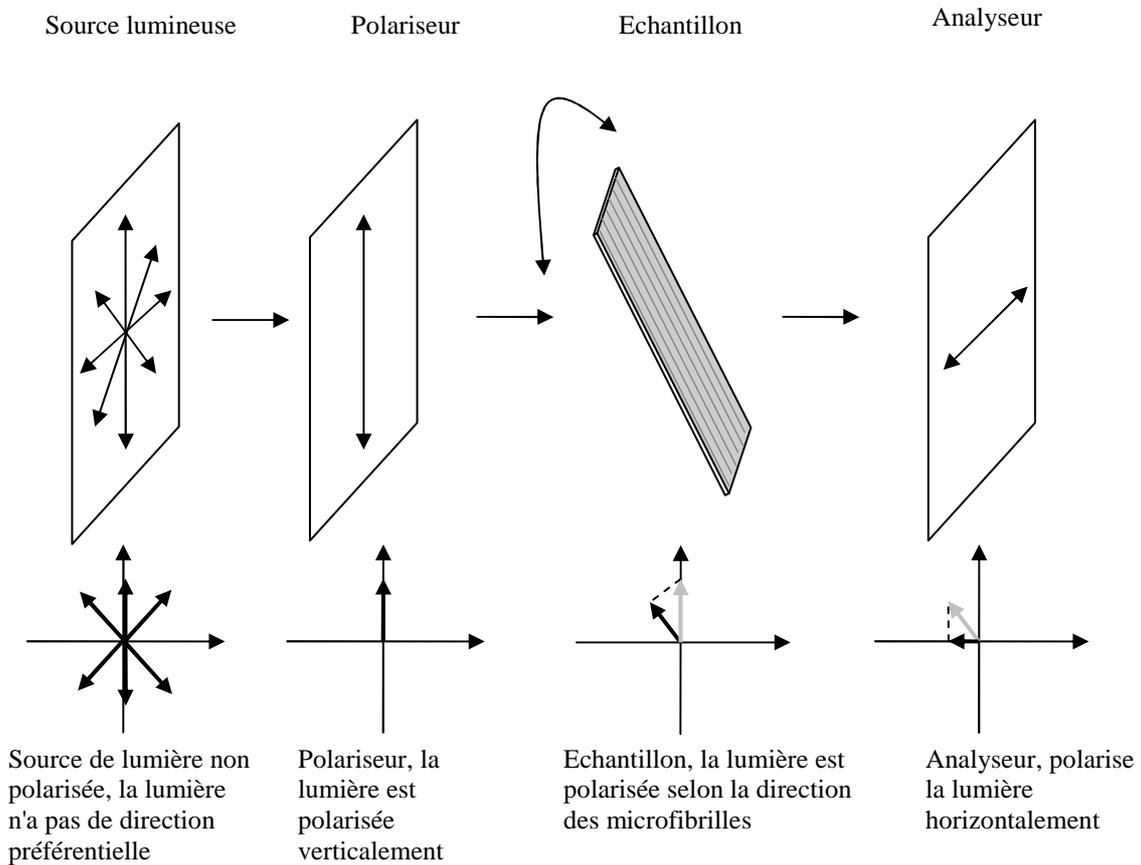


fig. IV.7: une source non polarisée émet de la lumière, celle-ci est ensuite polarisée verticalement par un polariseur. Lorsqu'elle traverse l'échantillon de bois, la lumière est polarisée dans la direction des microfibrilles et son intensité est réduite. Enfin l'analyseur polarise la lumière horizontalement. Le principe de la mesure de l'angle des microfibrilles consiste à chercher l'angle de rotation de l'échantillon pour lequel l'intensité lumineuse est minimale en sortie de l'analyseur.

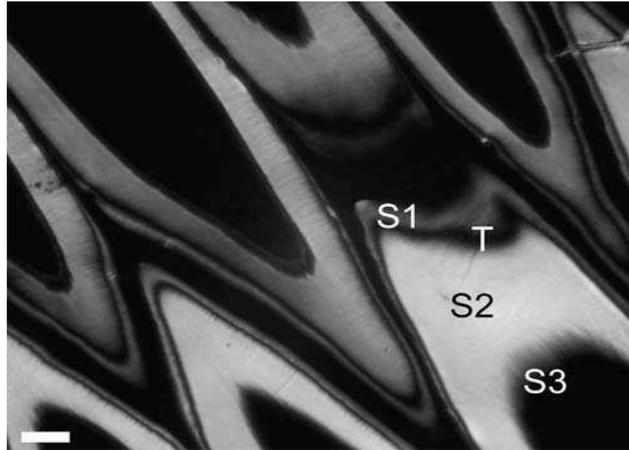


fig. IV.8: coupe oblique de pin vue par microscopie polarisée. Chaque paroi cellulaire présente un angle de microfibrilles donné, la lumière en les traversant est alors polarisée selon une direction propre. L'extinction et le maximum d'intensité n'auront pas lieu au même angle de rotation de l'échantillon par rapport aux polariseur et analyseur d'après [Donaldson et Xu., 2005].

La méthode que nous avons utilisée est proche celle que nous venons de décrire mais ne nécessite pas de coupe oblique. Le problème qui s'était posé à nous était de pouvoir mesurer l'angle des microfibrilles tout en étant capable d'explorer le même échantillon de bois par AFM, ce qui n'est pas évident avec la méthode originale.

C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point la préparation des échantillons sous forme de planchettes et de fibre/groupe de fibres isolées. La mesure de l'angle des microfibrilles se fait avant la phase exigeant la colle cyanoacrylate, en plaçant directement l'échantillon à plat entre deux lames de verre (comme pour une coupe biologique classique). La lumière est alors principalement polarisée par la couche de la paroi cellulaire la plus épaisse. Il suffit alors de chercher les angles d'extinction par rapport à la direction de polarisation du polariseur par exemple. L'angle obtenu donne directement un ordre de grandeur de l'AMF. Cette méthode est beaucoup plus limitée que celle initiale, moins précise lorsque l'AMF est non nul car les deux cotés opposés de la paroi suivant le faisceau lumineux polarisent la lumière selon deux angles opposés ce qui rend la détection de l'angle d'extinction imprécise. Néanmoins, elle a l'avantage d'être rapide et de pouvoir se faire exactement sur le même échantillon que celui qui sera testé en AFM.

3. L'inclusion et la mise en forme finale

La mesure des propriétés mécaniques par AFM nécessite un état de surface avec la plus faible rugosité possible (la surface doit pouvoir être assimilée à un plan par rapport au rayon de la pointe, voir Chapitre 2.C.1) et avec le moins d'accident de topographie possible pour éviter toute rupture prématurée de la pointe. Le bois, du fait de la présence de lumens au centre des fibres, présente une topographie trop accidentée pour être investigué tel quel. De plus, la présence de ce vide entraîne des variations de topographie importantes du fait du manque de rigidité au moment de la coupe par le couteau du microtome. C'est pourquoi les échantillons doivent être inclus dans une résine d'enrobage ultra-fluide (LR WhiteTM medium), celle-ci allant combler le vide des lumens et présente, une fois polymérisé, une rigidité du même ordre de grandeur que celle de la lamelle mitoyenne.

L'inclusion dans la résine nécessite plusieurs étapes. Les échantillons doivent être déshydratés pour assurer une bonne prise de la résine. Ceci pourrait se faire par simple passage dans une étuve [Konnerth *et al.*, 2008] mais ce type de séchage entraîne une détérioration de la partie gélatineuse de la couche G des bois de tension de châtaignier étudiés dans cette thèse. De plus, il pourrait entraîner une modification des propriétés mécaniques de la paroi. On a alors recours à un séchage par l'éthanol qui induit des déformations inférieures ou égales à un séchage dans une étuve [Chang *et al.*, 2009] sans détérioration visuelle des différentes couches de la paroi mais *a priori* avec relaxation des contraintes internes. Ainsi, les échantillons, placés dans un tube à essais, sont tout d'abord déshydratés dans différents bains contenant un mélange d'eau et d'éthanol dont la concentration augmente au fur et à mesure. Puis on réalise des bains contenant un mélange d'éthanol et de résine dont la proportion augmente jusqu'à atteindre 100 % (tableau IV.1). Toutes ces opérations sont réalisées dans une enceinte sous vide partiel.

Etape	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eau	0,5	0,25	0,1	0	0	0	0	0	0
Ethanol	0,5	0,75	0,9	1	1	0,5	0,25	0	0
Résine	0	0	0	0	0	0,5	0,75	1	1
Temps	30 min	1 h	1 h						

tableau IV.1: différentes étapes d'imprégnation des échantillons par la résine : elle est réalisée par trempage dans des bains successifs, dans un premier temps composés d'éthanol et d'eau distillée (jusqu'à atteindre 100% d'éthanol), puis d'un mélange d'éthanol et de résine (jusqu'à atteindre 100% de résine). Ces bains sont réalisés dans un tube à essai placé dans une enceinte sous vide pendant le temps indiqué pour chaque mélange.

Une fois la phase d'imprégnation réalisée, on effectue la phase d'enrobage à proprement parler. Les échantillons sont placés dans le fond de gélules en gélatine dure. La mise en position peut s'avérer délicate, il faut bien veiller à ce que, dans le cas des petits cubes de bois, ceux-ci reposent à plat bien au milieu dans le fond de la gélule, les fibres alignées avec l'axe de la gélule. Dans le cas des plaquettes et des fibres isolées, il faut placer la petite pastille de colle solidifiée bien à plat au fond de la gélule. Dans tous les cas on peut faciliter ces opérations en regardant la gélule par-dessous et, par transparence, vérifier que les échantillons sont correctement placés ou, le cas échéant, les replacer avec une pince brucelles. On place ensuite les gélules sur un support adéquat pour les remplir de résine à l'aide d'une pipette, lentement pour ne pas risquer de déplacer les échantillons. On rebouche les gélules (pour limiter la quantité d'air en contact avec la résine qui empêche la polymérisation) et enfin on place le support et les gélules dans une enceinte thermostatée à 65 °C pendant 8 à 10 heures (fig. IV.9).

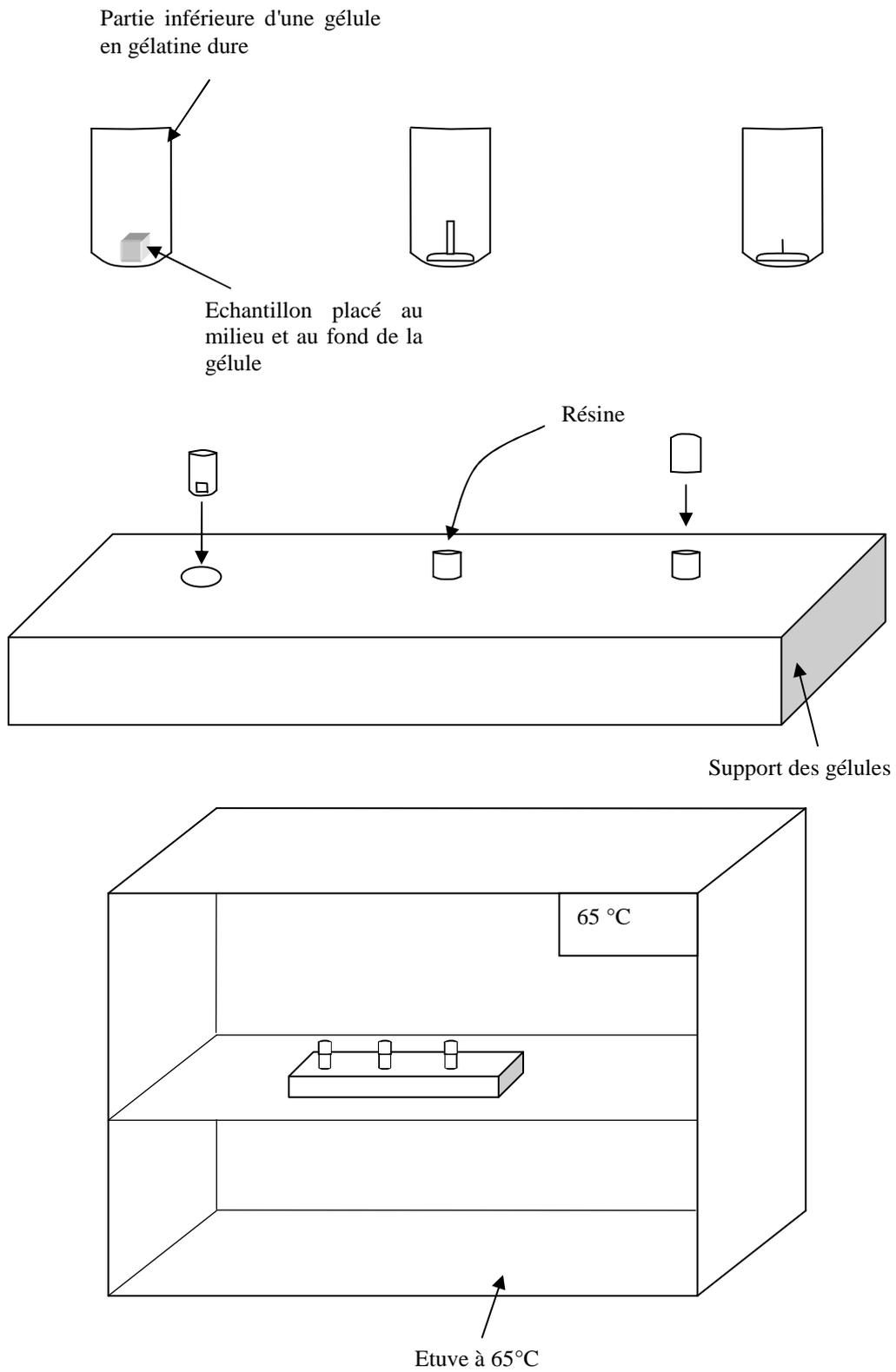


fig.IV.9: enrobage dans la résine : les échantillons sont placés au fond et au milieu de gélules qui sont ensuite remplies lentement de résine puis rebouchées pour enfin les placer dans une étuve à 65°C pour 8 à 10 heures.

La dernière étape dans la fabrication des échantillons, une fois que la résine a polymérisé, est de leur donner une forme particulière (fig. IV.10) à l'aide d'un outil électroportatif multi-usages. On peut aussi, à ce moment-là, rectifier un défaut d'orientation de l'échantillon. Le premier objectif est de réduire la section totale du bloc de résine au niveau de l'échantillon pour diminuer les efforts de coupe sur la lame du microtome. Le second objectif est lié à des problèmes d'éclairage dans l'AFM utilisé. Enfin, cette forme a pour but de permettre l'insertion de l'échantillon dans un mini-étau (fig. IV.11), accessoire du microtome pouvant être placé directement dans l'AFM (on évite ainsi de toucher l'échantillon directement pour réduire le risque de pollution de sa surface).

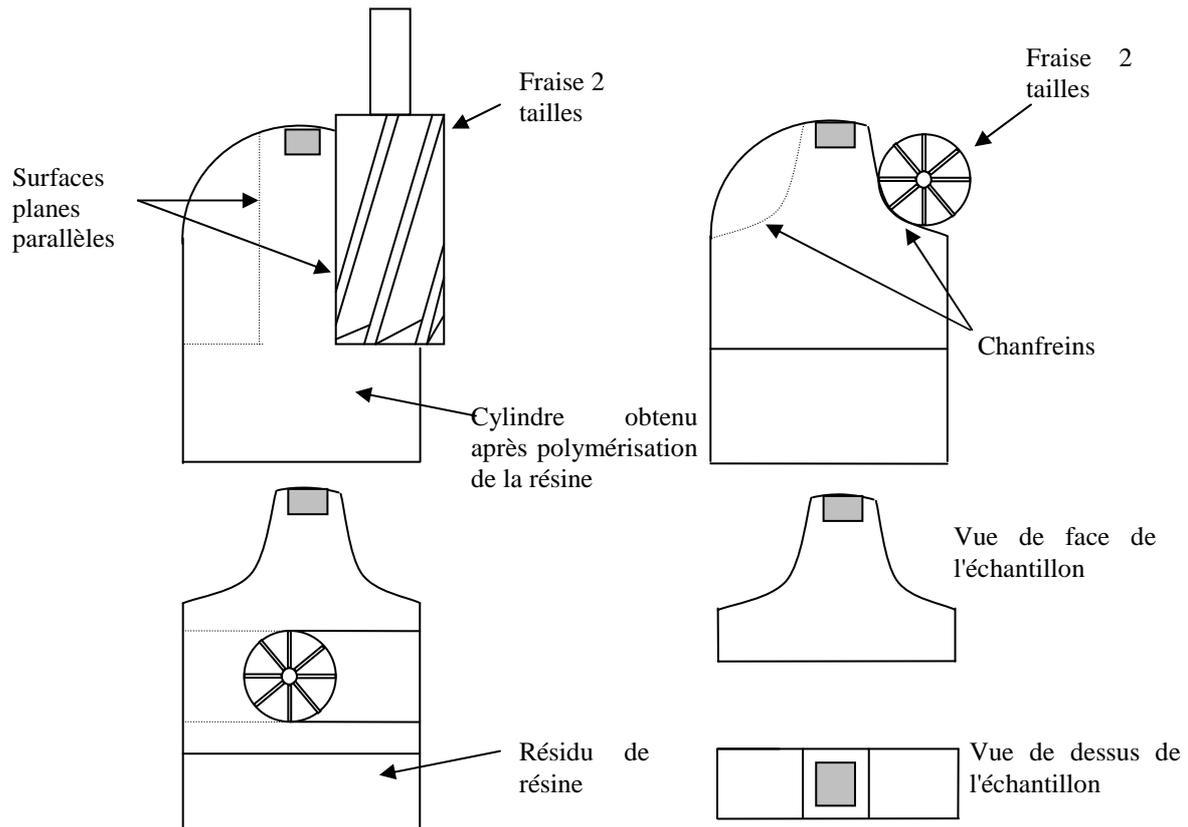


fig. IV.10: mise en forme de l'échantillon par fraisage à l'aide d'un outil électro-portatif multi-usages. Dans un premier temps, on supprime de la résine polymérisée de part et d'autre de l'échantillon, les surfaces obtenues sont deux plans parallèles. On supprime ensuite, dans la direction perpendiculaire à ces deux premières surfaces parallèles, une certaine quantité de résine autour de l'échantillon (on obtient une sorte de plot). Enfin toute la résine superflue sous l'échantillon est supprimée.

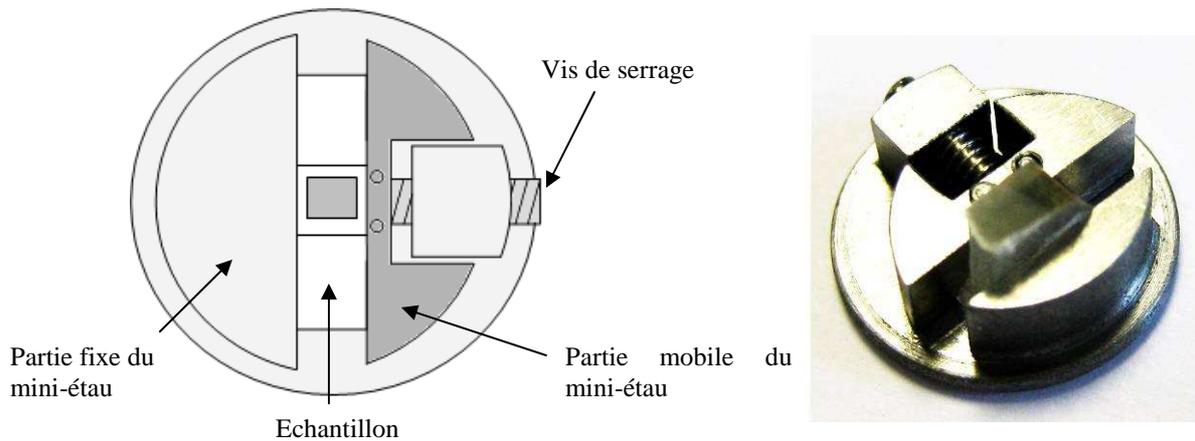


fig. IV.11: vue de dessus de l'échantillon dans le mini-étau et photographie du résultat final.

La dernière étape est réalisée à l'aide d'un microtome rotatif et consiste à préparer la surface qui va être explorée avec la pointe de l'AFM. On place l'échantillon dans un mini-étau (fig. IV.12) qui est ensuite placé sur la tête d'un microtome rotatif. Dans un premier temps, on équipe le microtome d'une lame de verre (moins résistante, moins tranchante mais aussi moins onéreuse qu'une lame de diamant, mais suffisante pour cette première étape). On réalise des coupes de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et on retire la résine jusqu'à atteindre l'échantillon de bois, puis on réalise des coupes de $1\ \mu\text{m}$ et on retire environ $70\ \mu\text{m}$ de matière pour éviter les effets de bord qui induisent un détachement de la couche G dans le bois de tension [Clair *et al.*, 2005]. On équipe ensuite le microtome d'une lame de diamant et on réalise quelques coupes de l'ordre de $500\ \text{nm}$ d'épaisseur (le minimum pour le microtome disponible) pour réaliser la surface finale.

B. Etalonnage des matériaux de référence

Les matériaux de référence ont été choisis en fonction de leurs modules d'Young et de leur température de transition vitreuse pour couvrir la même gamme de valeurs que les constituants du bois (voir tableau I.2 du Chapitre 1.B.1) (tableau IV.2), ainsi que des matériaux plus rigides mais *a priori* non (ou peu) visqueux tels que le soufre, qui est un matériau à symétrie orthorhombique ayant un comportement élastique orthotrope ayant une surface stable dans le temps (pas d'oxydation), dont le module d'indentation s'approche de ceux du bois (60 GPa maximum pour le module longitudinal et 10 à 20 GPa pour le module d'indentation longitudinal voir fig. I.30 du Chapitre 1.B.4). Certains échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse sont issus des travaux de thèse de Richard Arinéro [2003]. Ceux-ci n'ont pas été requalifiés mais n'ont été utilisés que dans une approche qualitative et dans le but de se former aux méthodes AFM.

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Transition vitreuse (C°)
Polyacétal	2,1	-60
PTFE	0,5	-20
Polypropylène	1,1	-10
Nylon	2	5
Acrylique	3	30
Polyuréthane	1	45
Polycarbonate	2,3	150
Soufre (100, 010, 001)	14;12;33	

tableau IV.2: récapitulation des données des matériaux de référence à 20°C [radiospares.com ; Arinéro, 2003].

La mesure des caractéristiques mécaniques par la méthode AFM utilisée dans cette thèse peut se faire de manière "absolue" (application d'un modèle de contact et de vibration du levier, voir Chapitre 3.A.3) ou bien par une méthode "comparative" dont l'objectif est de déterminer les propriétés d'un matériau inconnu en comparant son comportement lors d'expérimentation par AFM avec celui de matériaux dits de référence. Il faut cependant connaître le comportement de ces matériaux à l'échelle sub-micrométrique et à hautes fréquences (quelques centaines de kHz).

Pour ce faire, nous avons utilisé trois méthodes : l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour caractériser le comportement basses fréquences (0,1 à 100 Hz) macroscopique (volume de matière de l'ordre de quelques cm³), la caractérisation ultrasonore pour le comportement macroscopique dynamique à hautes fréquences (0,5 à 1 MHz, diamètre des capteurs de l'ordre du cm) et la nanoindentation (éventuellement nanoDMA) pour le comportement quasi-statique microscopique (volume de matière testé de l'ordre de quelques μm³). Ce dernier essai est celui qui est le plus proche de ceux effectués en AFM : même type de sollicitation (*i.e.*, indentation/contact), volume de matière testé le plus proche (*i.e.*, quelques μm³/quelques centaines de nm³) mais malheureusement à des fréquences très différentes (*i.e.*, quelques Hz/quelques centaines de kHz) ce qui est limitant pour des matériaux au comportement viscoélastique. La comparaison se fera donc en deux temps : tout d'abord entre les mesures faites en DMA et en nanoindentation pour vérifier que le comportement basses fréquences macroscopique des matériaux référence est transposable au niveau microscopique avec un modèle classique d'indentation (voir partie 2.C.1). Ensuite, on supposera qu'il en est de même pour le comportement dynamique et on utilisera les valeurs obtenues macroscopiquement par la méthode ultrasonore comme référence pour la calibration des essais en AFM (voir Chapitre 3.B.3).

1. Caractérisation macroscopique basses fréquences par DMA

a) Principe

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique permettant la détermination des paramètres viscoélastiques d'un matériau en fonction de la fréquence pour une sollicitation de type sinusoïdale (fig. IV.12).

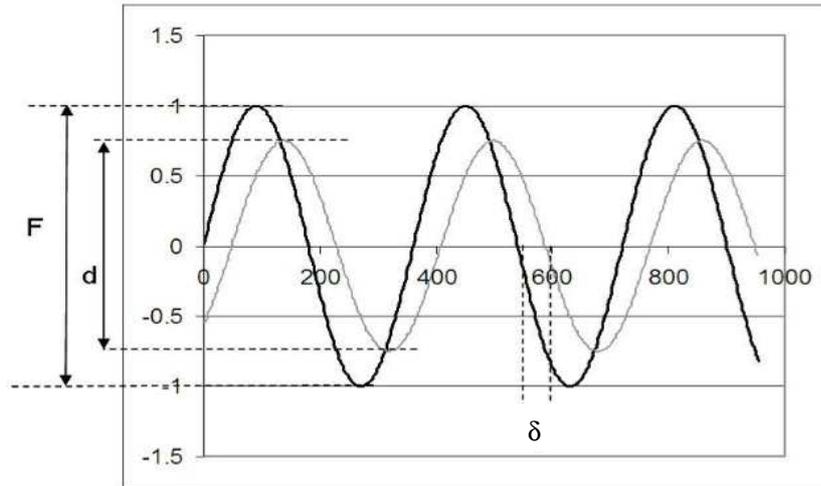


fig. IV.12: principe de la DMA : une force oscillante d'amplitude F est imposée à l'échantillon et l'amplitude d et le déphasage angulaire δ du déplacement résultant sont mesurés

A une contrainte de traction sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de pulsation ω données :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t), \quad (IV.1)$$

un matériau viscoélastique répondra par une déformation sinusoïdale (si on reste dans le domaine viscoélastique linéaire) d'amplitude ε_0 et déphasée d'un angle δ , appelé angle de perte:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (IV.2)$$

Pour un matériau purement élastique, l'angle de perte est nul, tandis que pour un matériau purement visqueux (fluide Newtonien), cet angle vaut $\pi/2$. La déformation peut ainsi être divisée en deux parties : une composante en phase et une en opposition de phase :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \varepsilon_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (IV.3)$$

On peut ainsi définir un module de stockage E' et un module de perte E'' respectivement :

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E'} \sin(\omega t) + \frac{\sigma_0}{E''} \cos(\omega t). \quad (IV.4)$$

avec :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta), \quad (IV.5)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta). \quad (IV.6)$$

Que l'on peut réunir et écrire sous la forme d'un module complexe E^* :

$$E^* = E' + iE''. \quad (IV.7)$$

L'angle de déphasage δ est l'une des principales grandeurs mesurées par DMA. Aussi appelée amortissement, c'est le rapport entre le module de perte et le module de stockage :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (IV.8)$$

b) Partie expérimentale

La DMA se présente à peu près sous la même forme qu'une machine de traction standard, dont le principe est de maintenir une éprouvette de dimensions centimétriques entre deux mors (fig. IV.13a). La DMA disponible au laboratoire (BOSE ELF 3230, fig. IV.13b) permet de réaliser des essais de traction (jusqu'à 450 N) avec balayages en fréquence (du quasistatique à 200 Hz).

Nous avons réalisé, avec l'aide du post doctorant de l'équipe Paul Mc Lean, des essais sur différents matériaux polymères (tableau IV.3) dont les propriétés viscoélastiques (certaines étant fournies par le fabricant, voir le début de cette partie) couvrent *a priori* une large gamme supérieure à celle des constituants (surtout la lignine et les hémicelluloses) de la paroi cellulaire du bois. Ces essais ont permis d'évaluer les modules réels (fig. IV.14) et $\tan \delta$ (fig. IV.15) à différentes fréquences. Les valeurs des modules de conservation et de perte, des coefficients de Poisson et des $\tan \delta$ sont reportées dans le tableau IV.4

Matériaux	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)
Acrylique	128,00	9,31	5,56
Nylon	128,00	10,27	6,91
PA	128,00	9,64	6,64
Polycarbonate	128,00	13,29	3,82
Propylène	128,00	9,35	5,90
PTFE	128,00	9,61	6,53
PU	128,00	10,73	5,69

tableau IV.3: récapitulation des dimensions des éprouvettes utilisées lors des essais de DMA

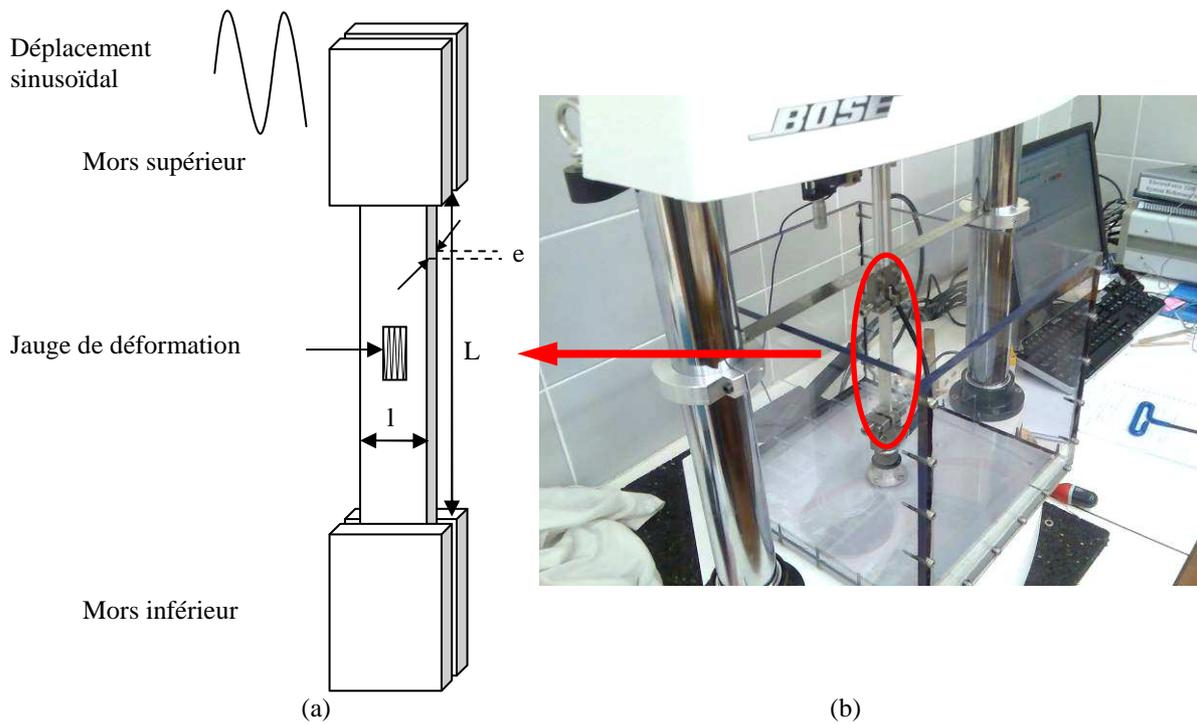


fig. IV.13: essai DMA : a) l'éprouvette est un parallélépipède de dimensions $L \times l \times e$. On impose un effort ou un déplacement au mors supérieur et on mesure l'allongement ou le déplacement résultant. L'allongement total est corrigé des effets de rigidité de la machine. Pour vérification, la déformation au centre de la pièce est mesurée par l'intermédiaire d'une jauge de déformation lors d'un essai quasi-statique.
 b) Vue de la DMA utilisée (BOSE ELF 3230).

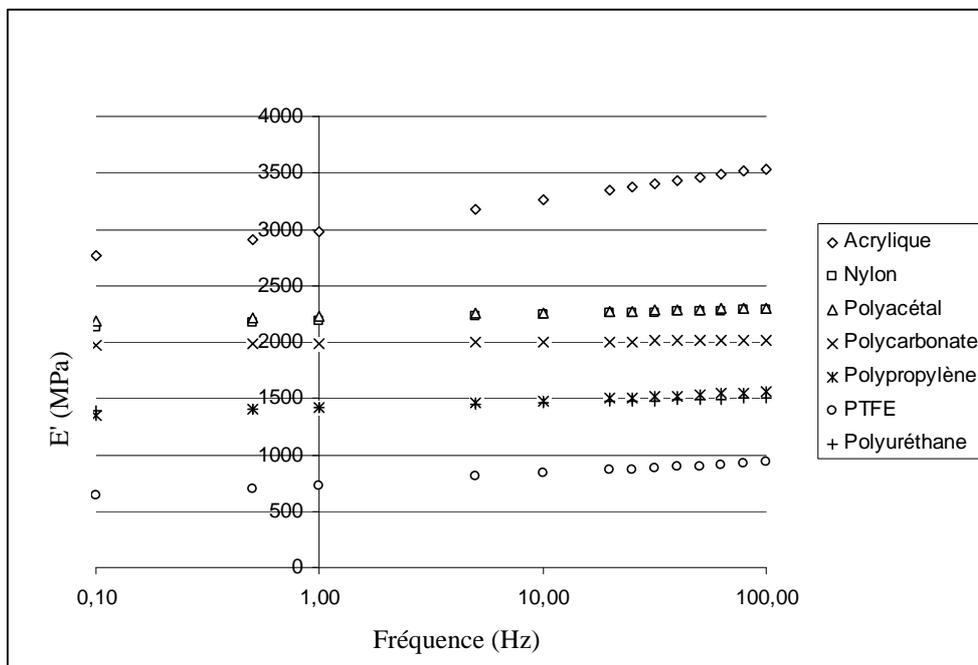


fig. IV.14: module de conservation pour chaque polymère en fonction de la fréquence

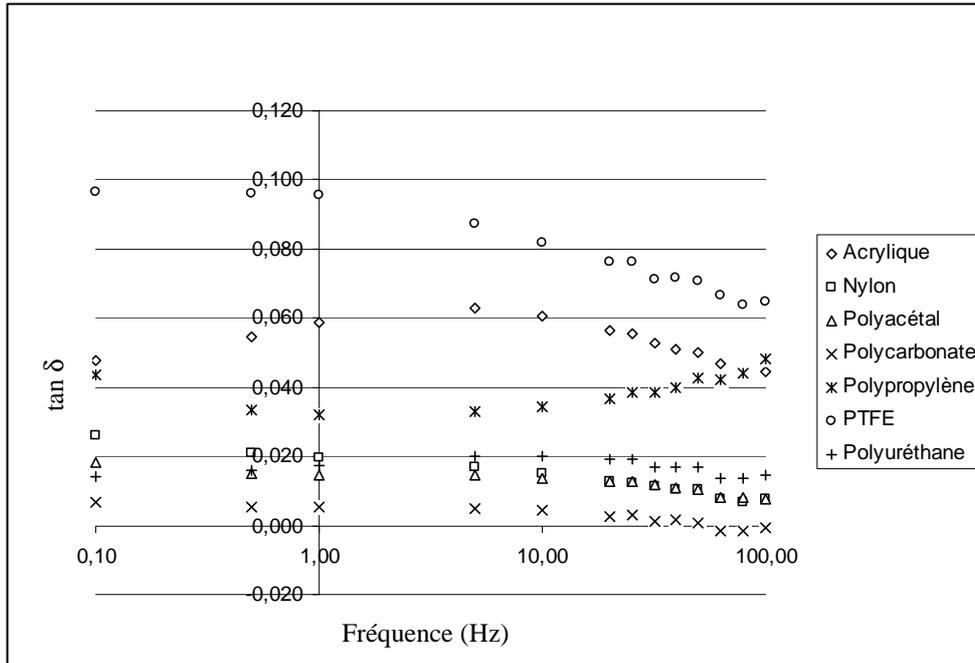


fig. IV.15: $\tan \delta$ pour chaque polymère en fonction de la fréquence.

Matériau	E'	E''	$\tan \delta$	ν
PU	1420	24	0,017	0,4
PP	1420	45	0,032	0,37
AC	2980	179	0,060	0,34
Nylon	2180	44	0,020	0,4
PTFE	730	69	0,095	0,46
PA	2220	33	0,015	—
PC	1990	10	0,005	0,4

tableau IV.4: modules de conservation et de perte (en MPa) et coefficient de Poisson estimés à 1Hz par DMA en moyenne sur trois échantillons provenant de la même plaque.

2. Caractérisation microscopique basse fréquence par nanoindentation et nanoDMA.

Dans le but de caractériser les matériaux de référence à une échelle la plus proche possible de celle de l'AFM mais dans une gamme de fréquences relativement basse en comparaison, nous avons utilisé les méthodes de nanoindentation et de nanoDMA. Ces essais ont été réalisés au cours d'une STSM (mission scientifique de courte durée) de l'action européenne COST E50 dans le laboratoire *Institut für Mechanik der Werkstoffe und Strukturen* de l'Université Technologique de Vienne (Autriche) avec l'aide d'Andreas Jäger et l'accord de Karin Hofstetter.

a) Nanoindentation

(1) Principe

La nanoindentation repose sur le même principe que l'indentation standard, mais à une échelle inférieure. Pendant un essai de nanoindentation, une pointe, dont la forme peut être hémisphérique ou pyramidale (à trois faces, Berkovich, ou quatre faces, Vickers), pénètre dans la surface d'un échantillon (fig. IV.16) avec une force F et à une profondeur données δ , enregistrées en fonction du temps.

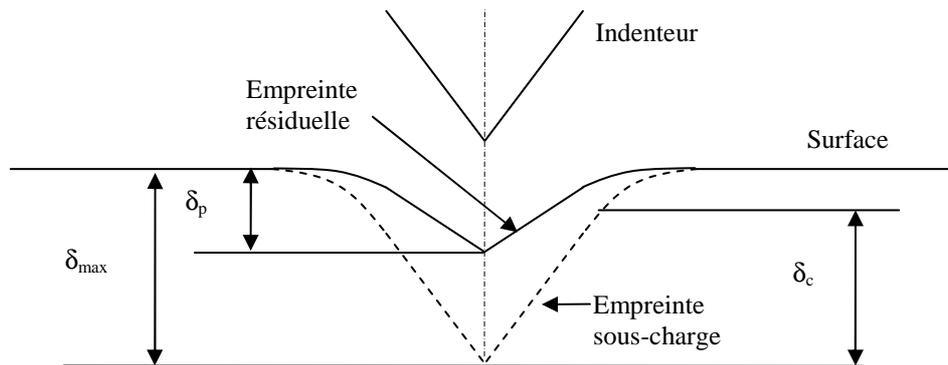


fig. IV.16: essai typique d'indentation: l'indenteur vient pénétrer la surface d'un matériau à une profondeur maximum δ_{max} , il est en contact avec la matière sur une profondeur δ_c , et l'empreinte résiduelle après décharge et retrait de l'indenteur est δ_p , correspondant à la déformation plastique qu'a subie le matériau.

(2) Détermination du module d'indentation

La nanoindentation permet de déterminer, à partir d'une courbe d'indentation (fig. IV.17), le module d'indentation M_0 du matériau indenté. Pour cela, on utilise la méthode de la pente initiale S lors de la décharge [Sneddon, 1965 ; Oliver et Pharr, 1992] avec :

$$M_0 = \frac{1}{c_i \sqrt{A_c}} S, \quad (IV.9)$$

avec A_c l'aire de contact projetée indenteur/matériau sous charge et c_i un paramètre dépendant de la géométrie de l'indenteur valant de l'ordre de $2/\sqrt{\pi}$ pour un indenteur pyramidal [Hay *et al.*, 1999]. On suppose l'indenteur beaucoup plus rigide (diamant) que le matériau testé, le

module d'élasticité de ce dernier, s'il est élastique isotrope et que le coefficient de Poisson est connu, peut être calculé suivant (voir Chapitre 2.C.1) :

$$E = M_0(1-\nu^2), \quad (IV.10)$$

dont on déduit le module de cisaillement:

$$G_0 = \frac{E}{1+\nu} \quad (IV.11)$$

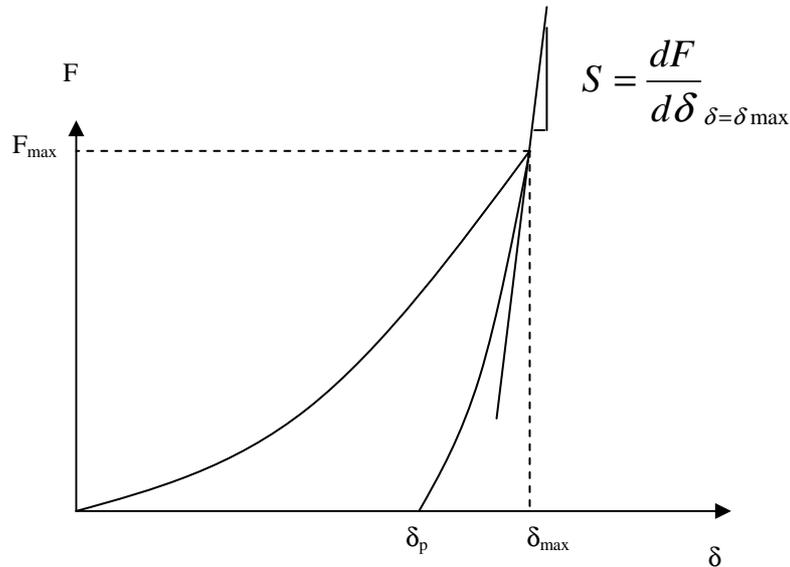


fig. IV.17: courbe typique d'indentation où est représentée la pente à la décharge S qui permet de déterminer le module d'indentation du matériau

La partie décharge peut éventuellement être ajustée par une loi puissance :

$$F = F_{\max} \left(\frac{\delta - \delta_p}{\delta_{\max} - \delta_p} \right)^m, \quad (IV.12)$$

d'où :

$$S = \frac{dF}{d\delta} \Big|_{\delta=\delta_{\max}} = \frac{mF_{\max}}{(\delta_{\max} - \delta_p)}. \quad (IV.13)$$

Enfin, l'aire de contact est déterminée à partir de la profondeur de contact h_c :

$$\delta_c = \delta_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S}, \quad (IV.14)$$

avec ε un paramètre dépendant de la géométrie de l'indenteur de l'ordre de 0,75 pour un indenteur Berkovitch et un matériau purement élastique. Enfin :

$$A_c = 24,5\delta_c^2 \quad (IV.15)$$

(3) Détermination des propriétés viscoélastiques

Estimer les propriétés viscoélastiques par nanoindentation peut se faire en réalisant des essais de fluage. Il faut pour cela changer la fonction de chargement en y incorporant une phase de maintien de l'effort (fig. IV.18).

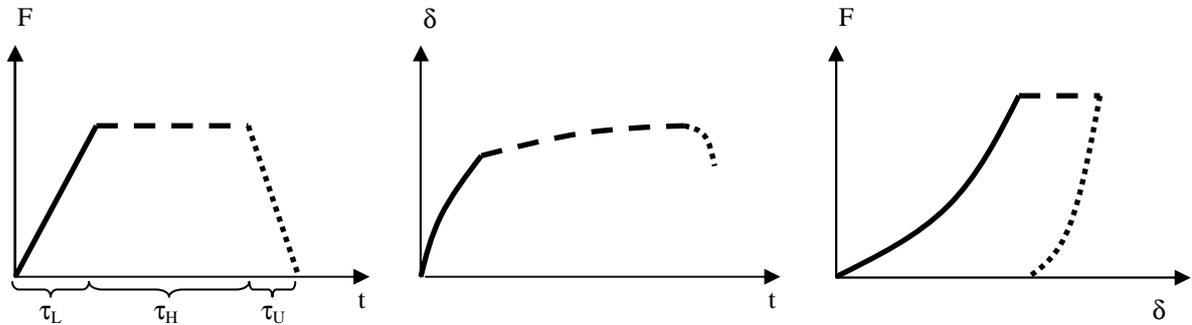


fig. IV.18: essai de fluage en nanoindentation, le chargement comprend trois phases : mise en charge, maintien de l'effort pendant lequel la profondeur d'indentation augmente, puis relâchement de l'effort.

La détermination des propriétés viscoélastiques à partir de ce type de données repose sur l'utilisation de modèles rhéologiques à trois ou quatre paramètres et d'un indenteur supposé parfait [Vandamme *et al.*, 2006] (fig. IV.19), ou en prenant en compte un indenteur réel [Jäger *et al.*, 2007].

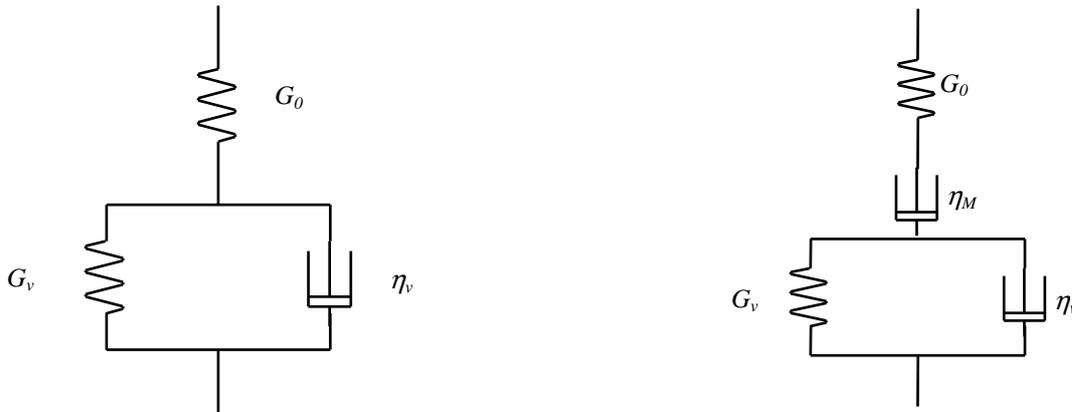


fig. IV.19: modèles rhéologiques à trois (modèle de Maxwell) et quatre paramètres utilisés pour déterminer les paramètres viscoélastiques des matériaux de référence.

Le module de cisaillement G_0 est estimé (eq. IV.11) par la méthode d'Oliver et Pharr sur la pente à la décharge après la période de maintien en utilisant la relation usuelle entre le module d'Young et le module de cisaillement pour un matériau élastique isotrope. La valeur du coefficient de Poisson utilisée est celle fournie par les essais de DMA. Les paramètres viscoélastiques G_v et η_v dans le cas du modèle à trois paramètres et G_v , η_v et η_m dans le cas du modèle à quatre paramètres sont obtenus numériquement par ajustement en suivant les méthodologies des auteurs. La fonction d'aire de l'indenteur réel, déterminée par étalonnage sur un matériau de surface parfaite, de module d'Young et de coefficient de Poisson connus, est de la forme :

$$A = C_0 \delta^2(t) + C_1 \delta(t) + C_2 \delta^{\frac{1}{2}}(t) + C_3 \delta^{\frac{1}{4}}(t) + C_4 \delta^{\frac{1}{8}}(t) + C_5 \delta^{\frac{1}{16}}(t), \quad (IV.16)$$

avec $C_0 = 24,5$. Cette expression se simplifie en :

$$A = C_0 \delta^2(t) + C'_1 \delta(t) \quad (IV.17)$$

avec C'_1 valant 590 nm dans le cas de l'indenteur utilisé. Les fonctions d'aire des indenteurs réel et parfait sont montrées dans la figure IV.20.

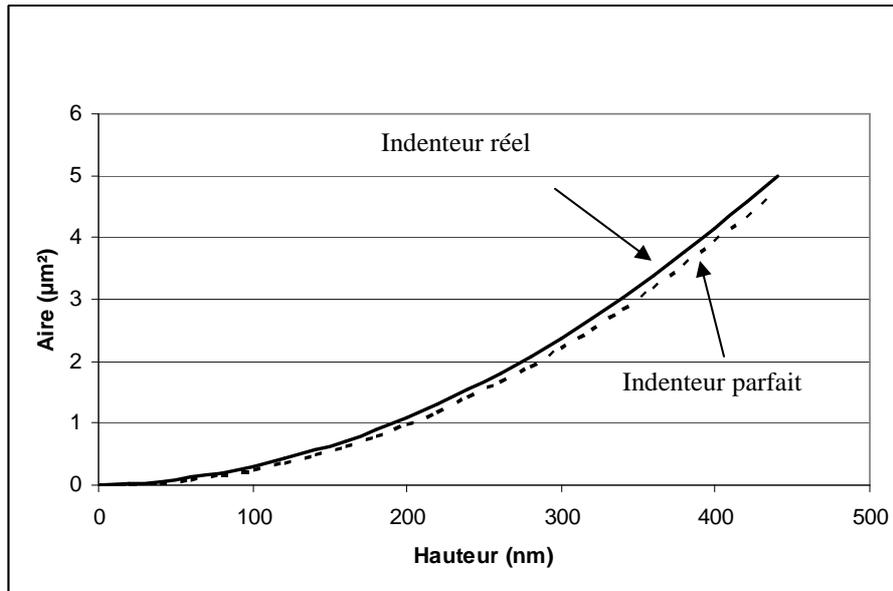


fig. IV.20: fonctions d'aire de l'indenteur parfait et de l'indenteur réel.

(4) Partie expérimentale

Les essais, réalisés à l'aide d'une machine de nanoindentation Hysitron, consistent en l'indentation du matériau en neuf points pour tenir compte d'éventuelles hétérogénéités, avec deux valeurs de la force maximale pour vérifier qu'il n'y a pas d'éventuels effets dit "de taille". L'exemple donné plus bas est celui de l'acrylique pour une force maximale de 1 mN. Le cycle de la force appliqué est composé d'une phase de charge, d'une phase de maintien, et d'une phase de décharge. Le nanoindenteur mesure la profondeur d'indentation, permettant ainsi de tracer l'effort et l'indentation en fonction du temps (fig. IV.21 et IV.22). On peut déduire de ces courbes la courbe d'indentation qui permet de déterminer les paramètres viscoélastiques du matériau (fig. IV.23).

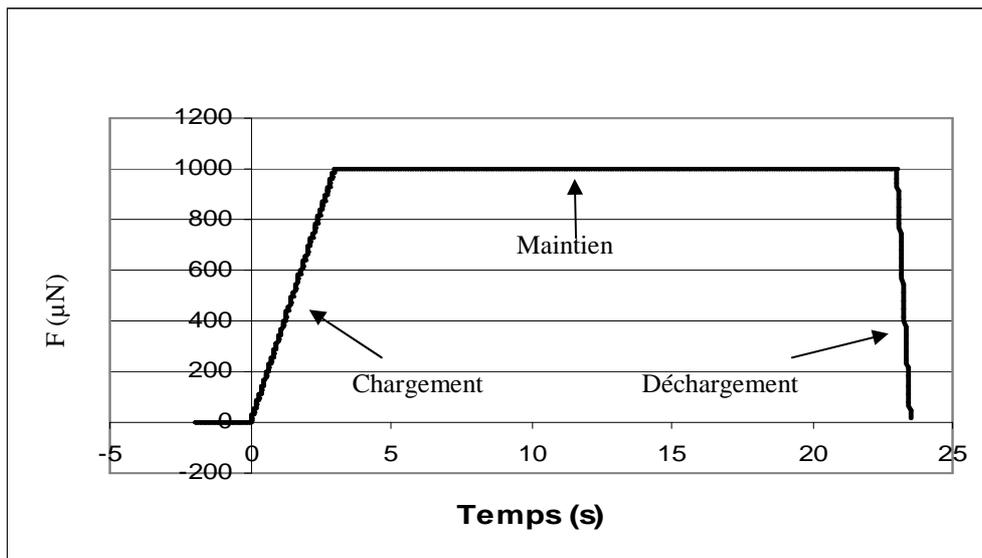


fig. IV.21: essais d'indentation avec fluage sur de l'acrylique, la force imposée comporte une phase de charge, puis une phase de maintien, puis un relâchement de la force,

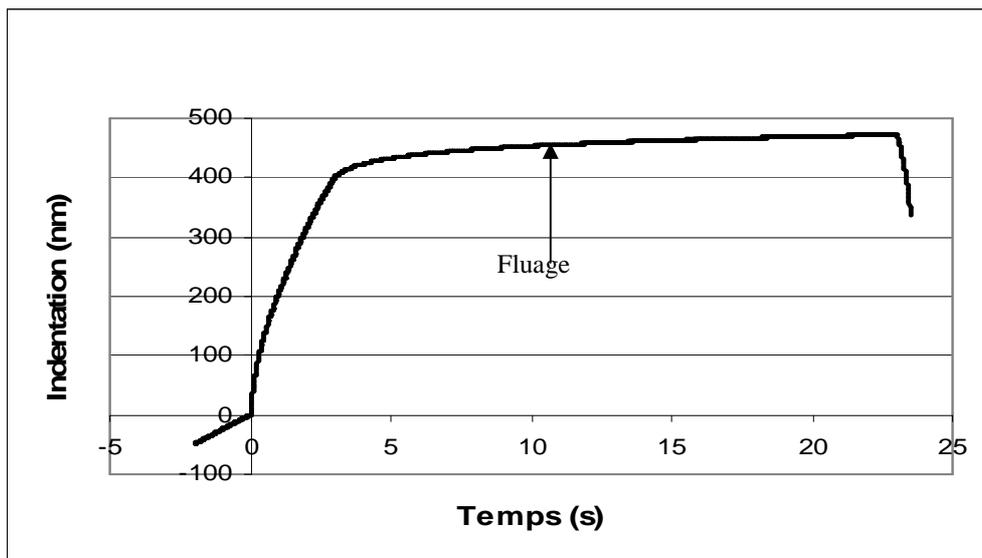


fig. IV.22: indentation mesurée, permet la détermination des paramètres viscoélastiques dans la zone de maintien de l'effort où le fluage a lieu (augmentation de la pénétration à charge constante).

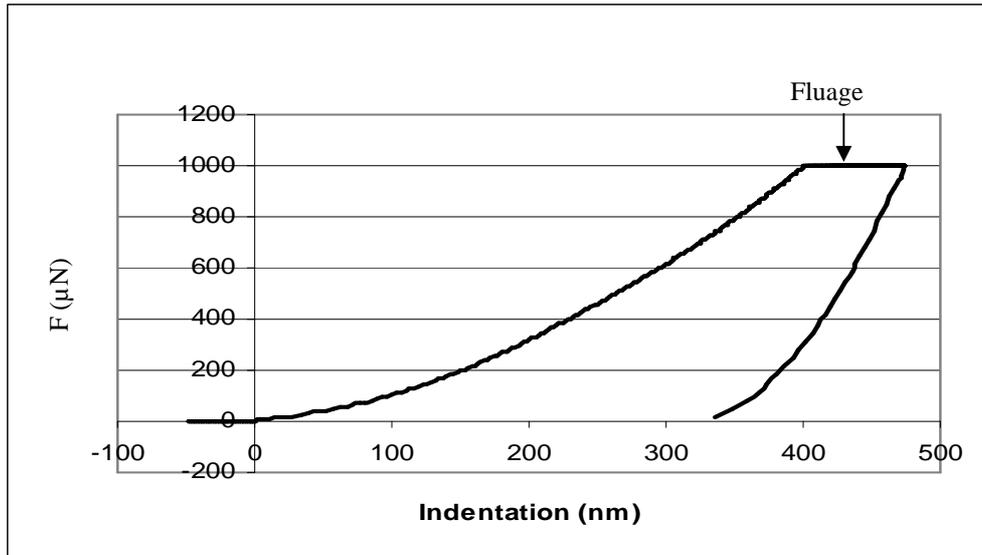


fig. IV.23: courbe d'indentation sur laquelle on peut observer la zone de fluage où l'indentation augmente à effort constant. C'est à partir de cette courbe qu'on détermine le module d'indentation en se basant sur la méthode d'Oliver et Pharr par mesure de la pente à la décharge.

On estime le module d'indentation de l'acrylique à $5,7 \pm 0,5$ GPa. Les paramètres viscoélastiques ont été évalués à partir de la courbe de fluage et avec les différents modèles (fig. IV.24). On estime ainsi G_v et η_v à $1,2 \pm 0,1$ GPa et $3 \pm 0,5$ GPa.s, et $1,1 \pm 0,1$ GPa et $2,5 \pm 0,1$ GPa.s dans les cas des modèles à trois paramètres avec indenteur parfait et réel respectivement, et G_v , η_v et η_m à $1,54 \pm 0,1$ GPa, $2,1 \pm 0,3$ GPa.s et 94 ± 2 GPa.s dans le cas du modèle à quatre paramètres (les incertitudes données correspondent aux variations maximales sur les neuf mesures effectuées). Nous avons réalisé ces expérimentations sur les différents matériaux de référence à notre disposition (tableau IV.5).

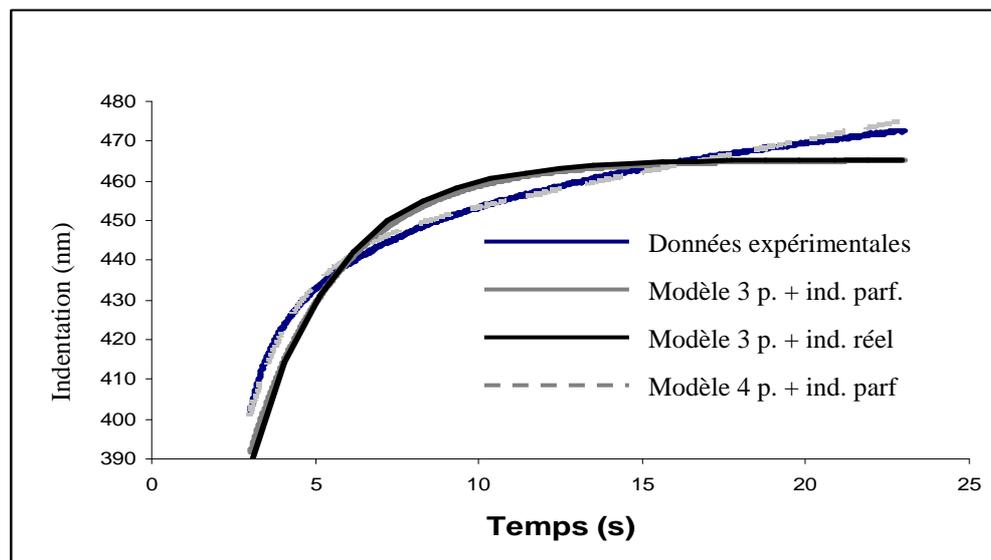


fig. IV.24: ajustement de la courbe de fluage avec les trois modèles. La prise en compte de la forme réelle de l'indenteur change légèrement la courbe théorique d'ajustement par rapport au modèle avec indenteur parfait, on note toutefois que les deux modèles ne rendent pas tout à fait compte des données expérimentales. Le modèle à quatre paramètres ajuste bien mieux les données expérimentales.

Matériau	Force maximale (μN)	M_0 (GPa)	Modèle à 3 paramètres et indenteur parfait		Modèle à 4 paramètres et indenteur parfait			Modèle à 3 paramètres et indenteur réel	
			G_v (GPa)	ηv (GPa.s)	G_v (Gpa)	ηv (GPa.s)	ηm (GPa.s)	G_v (Gpa)	ηv (GPa.s)
Acrylique	1000	$5,7 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,1$	$3 \pm 0,5$	$1,54 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	94 ± 2	$1,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
	4000	$6,4 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	90 ± 4	$1 \pm 0,1$	$2 \pm 0,3$
Nylon	600	$3,3 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	48 ± 4	$0,5 \pm 0,1$	$1 \pm 0,2$
	2000	$3,8 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	49 ± 9	$0,6 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$
Polyacétal	700	$3,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 1$	$2,2 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,6$	208 ± 23	$1,7 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,6$
	3500	$3,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	198 ± 7	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 1,4$
Polycarbonate	600	$4 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	177 ± 8	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$
	2500	$3,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	190 ± 13	$1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
Polypropylène	350	$2 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	40 ± 4	$0,5 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$
	1500	$1,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,3$	43 ± 5	$0,5 \pm 0,1$	$1 \pm 0,4$
Polyuréthane	350	$2,6 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,9$	$0,7 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,7$	67 ± 14	$0,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,7$
	2000	$2,7 \pm 0,8$	$0,6 \pm 2,1$	$0,9 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,5$	74 ± 9	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,7$
PTFE	180	$1,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	17 ± 2	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
	600	$1,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	17 ± 1	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$

tableau IV.5: bilan des propriétés viscoélastiques estimées par nanoindentation. Les essais ont été réalisés pour deux valeurs de la force d'appui maximale, et on peut constater que les résultats sont pratiquement constants quelle que soit la force utilisée.

b) NanoDMA

(1) Principe

La nanoDMA est l'application de la méthode DMA à la nanoindentation (fig. IV.25). Un indenteur pénètre la surface d'un matériau avec une force moyenne F_0 et vibre à une fréquence et une amplitude données en force.

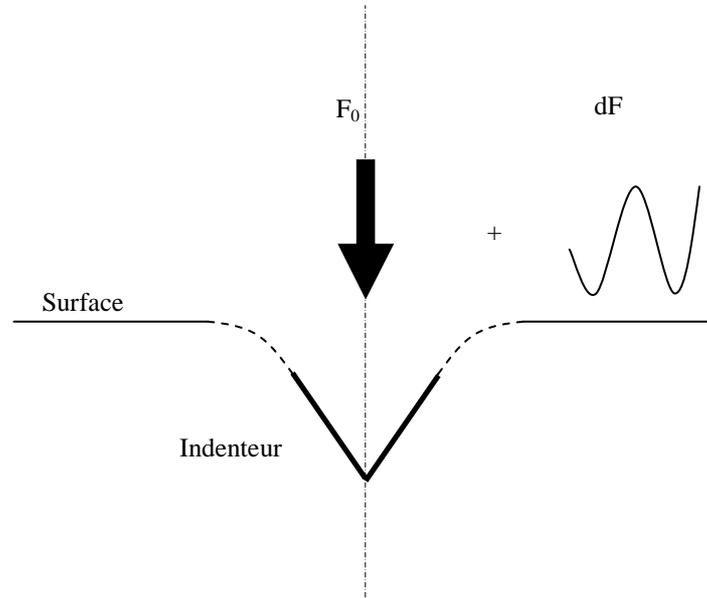


fig. IV.25: principe de la nanoDMA, un indenteur pénètre la surface d'un matériau avec une force moyenne donnée, puis on lui applique une vibration d'amplitude et de fréquence données.

Lors d'un essai, le déplacement et le déphasage entre la force imposée et l'indentation sont mesurés. Le logiciel intégré Triboscan assimile l'ensemble indenteur et échantillon à un modèle Kelvin-Voigt (fig. IV.26) dont on peut déduire l'expression de ses paramètres à partir de la résolution de l'équation de mouvement du système, avec F_0 l'amplitude de la force, X l'amplitude du déplacement, m la masse de l'indenteur et δ le déphasage. D'où k la raideur équivalente (expressions fournies par la documentation de l'appareil):

$$k = k_{ind} + k_{ech} = \frac{F_0}{X} \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \delta}} + m\omega^2, \quad (IV.18)$$

et C l'amortissement équivalent de cet ensemble :

$$C = C_{ind} + C_{ech} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\left(\frac{F_0}{X}\right)^2 \tan^2 \delta}{1 + \tan^2 \delta}}. \quad (IV.19)$$

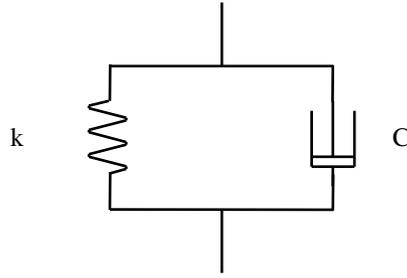


fig. IV.26: modèle de comportement viscoélastique de type Kelvin-Voigt, utilisé par le logiciel de nanoDMA pour la détermination des paramètres viscoélastiques.

k_{ind} , C_{ind} et m sont obtenus par calibration (essai à vide). Les valeurs de k_{ech} , C_{ech} sont utilisées pour calculer le module d'indentation réel :

$$M' = \frac{k_{ech} \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}}, \quad (IV.20)$$

et imaginaire :

$$M'' = \frac{\omega C_{ech} \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}}, \quad (IV.21)$$

d'où l'angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{C_{ech} \omega}{k_{ech}}, \quad (IV.22)$$

qui a l'avantage de ne pas dépendre du modèle de contact ou d'indentation choisi ni de la forme de l'indenteur.

(2) Partie expérimentale

Les résultats obtenus, sur l'acrylique par exemple, montrent que la fréquence influe peu sur la valeur du module réel (fig. IV.27) mais a une certaine incidence sur $\tan \delta$ (fig. IV.28). On note toutefois la présence de fortes perturbations de la mesure aux fréquences 50 et 150 Hz (multiples de la fréquence du courant électrique) et la tendance croissante à partir de 40 Hz. Pour chaque matériau, des essais ont été réalisés en neuf points. Les fréquences utilisées sont comprises entre 10 et 150 Hz (tableau IV.6).

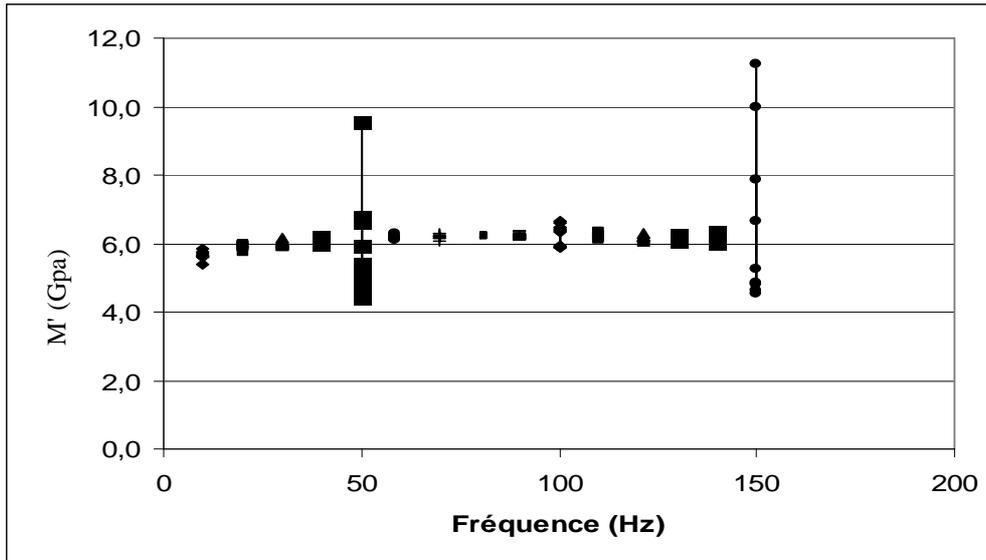


fig. IV.27: module d'indentation réel en fonction de la fréquence, on note que pour 50 Hz et 150 Hz la dispersion des résultats est très grande car ce sont des multiples de la fréquence du courant électrique.

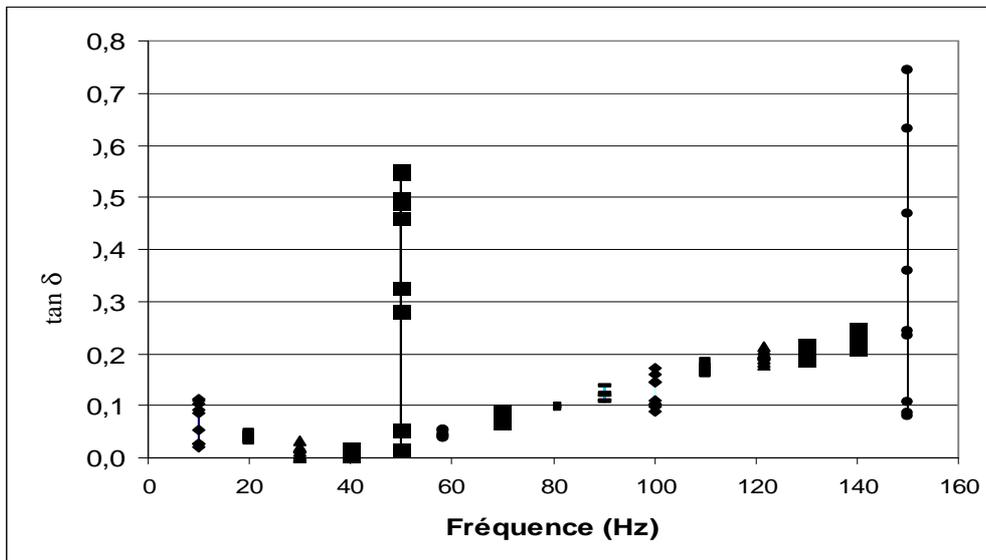


fig. IV.28. $\tan \delta$ en fonction de la fréquence, on note que pour 50 Hz et 150 Hz la dispersion des résultats est très grande car ce sont des multiples de la fréquence du courant électrique.

		Fréquence (Hz)							
		10	20	30	40	50	59	70	80
Acrylique	M'	5,65 ± 0,12	5,90 ± 0,07	6,04 ± 0,06	6,07 ± 0,07	5,86 ± 1,6	6,17 ± 0,06	6,19 ± 0,07	6,22 ± 0,06
	M''	0,40 ± 0,22	0,23 ± 0,026	0,08 ± 0,07	0,05 ± 0,03	2,21 ± 1,35	0,28 ± 0,04	0,48 ± 0,04	0,61 ± 0,03
	tan(δ)	0,07 ± 0,04	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,36 ± 0,2	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,004
	k	12,51 ± 0,25	13,41 ± 0,11	13,94 ± 0,12	14,08 ± 0,14	13,53 ± 4,3	14,43 ± 0,06	14,54 ± 0,17	14,65 ± 0,08
	C	0,014 ± 0,008	0,004 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,0003	0,02 ± 0,01	0,002 ± 0,0002	0,003 ± 0,0002	0,003 ± 0,0001
Nylon	M'	3,49 ± 0,26	3,68 ± 0,19	3,70 ± 0,18	3,74 ± 0,19	4,02 ± 1,19	3,76 ± 0,18	3,77 ± 0,18	3,80 ± 0,19
	M''	0,17 ± 0,09	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,73 ± 0,45	0,11 ± 0,02	0,16 ± 0,04	0,22 ± 0,03
	tan(δ)	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,004 ± 0,002	0,20 ± 0,13	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	k	7,78 ± 0,39	8,43 ± 0,22	8,59 ± 0,19	8,74 ± 0,25	9,57 ± 3,51	8,84 ± 0,25	8,90 ± 0,24	9,02 ± 0,25
	C	0,006 ± 0,003	0,002 ± 0,0005	0,001 ± 0,0005	0,0001 ± 0,0001	0,005 ± 0,003	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0002
Polyacétal	M'	4,34 ± 0,22	4,43 ± 0,21	4,47 ± 0,21	4,48 ± 0,21	4,45 ± 1,12	4,51 ± 0,20	4,52 ± 0,21	4,52 ± 0,19
	M''	0,07 ± 0,06	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,3	0,06 ± 0,04	1,32 ± 0,58	0,14 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,25 ± 0,04
	tan(δ)	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,29 ± 0,10	0,03 ± 0,004	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	k	7,92 ± 0,13	8,20 ± 0,10	8,34 ± 0,13	8,38 ± 0,10	8,30 ± 2,57	8,49 ± 0,12	8,52 ± 0,09	8,54 ± 0,08
	C	0,002 ± 0,002	0,001 ± 0,0003	0,001 ± 0,0003	0,001 ± 0,0003	0,008 ± 0,004	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0002
Polycarbonate	M'	3,83 ± 0,04	3,89 ± 0,05	3,91 ± 0,06	3,92 ± 0,05	3,71 ± 0,67	3,93 ± 0,05	3,95 ± 0,05	3,94 ± 0,04
	M''	0,06 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,74 ± 0,34	0,17 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,24 ± 0,02
	tan(δ)	0,02 ± 0,01	0,004 ± 0,002	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,004	0,20 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,003	0,06 ± 0,01
	k	6,89 ± 0,05	7,10 ± 0,02	7,17 ± 0,08	7,21 ± 0,04	6,72 ± 1,50	7,26 ± 0,02	7,29 ± 0,04	7,28 ± 0,04
	C	0,002 ± 0,001	0,0002 ± 0,0001	0,0006 ± 0,0003	0,001 ± 0,0001	0,004 ± 0,002	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,00001	0,001 ± 0,0001

tableau IV.6: bilan des essais de nanoDMA

		Fréquence (Hz)						
		90	100	110	122	130	140	150
Acrylique	M'	6,20 ± 0,07	6,29 ± 0,31	6,22 ± 0,08	6,19 ± 0,07	6,16 ± 0,08	6,16 ± 0,10	6,65 ± 2,5
	M''	0,75 ± 0,07	0,78 ± 0,21	1,05 ± 0,04	1,21 ± 0,07	1,26 ± 0,06	1,42 ± 0,08	2,23 ± 1,79
	tan(δ)	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,17 ± 0,007	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,008	0,23 ± 0,01	0,33 ± 0,24
	k	14,62 ± 0,17	14,87 ± 0,72	14,71 ± 0,17	14,66 ± 0,13	14,58 ± 0,16	14,60 ± 0,22	15,80 ± 6,82
	C	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,0001	0,004 ± 0,0002	0,004 ± 0,0002	0,004 ± 0,0002	0,006 ± 0,005
Nylon	M'	3,79 ± 0,19	3,79 ± 0,21	3,81 ± 0,18	3,79 ± 0,19	3,77 ± 0,18	3,81 ± 0,14	4,05 ± 0,77
	M''	0,26 ± 0,03	0,34 ± 0,10	0,37 ± 0,05	0,44 ± 0,03	0,48 ± 0,04	0,52 ± 0,06	1,19 ± 0,64
	tan(δ)	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,30 ± 0,16
	k	8,99 ± 0,29	9,02 ± 0,37	9,09 ± 0,24	9,04 ± 0,22	9,01 ± 0,25	9,11 ± 0,28	9,68 ± 1,83
	C	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0004	0,001 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,003 ± 0,002
Polyacétal	M'	4,53 ± 0,2	4,53 ± 0,19	4,54 ± 0,20	4,56 ± 0,20	4,52 ± 0,20	4,54 ± 0,20	4,35 ± 0,93
	M''	0,32 ± 0,03	0,34 ± 0,11	0,44 ± 0,03	0,48 ± 0,04	0,55 ± 0,04	0,58 ± 0,06	1,39 ± 0,90
	tan(δ)	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,31 ± 0,20
	k	8,57 ± 0,09	8,57 ± 0,26	8,60 ± 0,05	8,65 ± 0,07	8,56 ± 0,08	8,61 ± 0,16	8,03 ± 1,78
	C	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0003	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,003 ± 0,002
Polycarbonate	M'	3,95 ± 0,04	3,96 ± 0,06	3,95 ± 0,05	3,95 ± 0,05	3,95 ± 0,06	3,94 ± 0,04	4,03 ± 0,74
	M''	0,29 ± 0,02	0,31 ± 0,07	0,38 ± 0,03	0,43 ± 0,03	0,46 ± 0,02	0,52 ± 0,02	1,22 ± 0,44
	tan(δ)	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,31 ± 0,12
	k	7,30 ± 0,03	7,34 ± 0,10	7,32 ± 0,05	7,32 ± 0,04	7,32 ± 0,05	7,31 ± 0,04	7,42 ± 1,69
	C	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,01 ± 0,0001	0,002 ± 0,0001

tableau IV.6: bilan des essais de nanoDMA

		Fréquence (Hz)							
		10	20	30	40	50	59	70	80
Polyuréthane	M'	2,63 ± 0,31	2,76 ± 0,25	2,76 ± 0,24	2,78 ± 0,25	2,32 ± 0,53	2,80 ± 0,24	2,81 ± 0,26	2,82 ± 0,24
	M''	0,07 ± 0,08	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,04	0,03 ± 0,02	1,16 ± 0,62	0,04 ± 0,02	0,08 ± 0,04	0,12 ± 0,02
	tan(δ)	0,03 ± 0,03	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,47 ± 0,16	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01
	k	4,35 ± 0,21	4,68 ± 0,13	4,75 ± 0,14	4,79 ± 0,12	3,82 ± 0,92	4,86 ± 0,15	4,89 ± 0,17	4,92 ± 0,13
	C	0,002 ± 0,002	0,0005 ± 0,0003	0,0004 ± 0,0004	0,0002 ± 0,0002	0,006 ± 0,003	0,0002 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001
PTFE	M'	1,55 ± 0,16	1,65 ± 0,16	1,68 ± 0,17	1,72 ± 0,16	1,87 ± 0,86	1,75 ± 0,17	1,77 ± 0,17	1,77 ± 0,17
	M''	0,12 ± 0,05	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,59 ± 0,40	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	tan(δ)	0,07 ± 0,03	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,31 ± 0,18	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	k	3,14 ± 0,2	3,41 ± 0,25	3,51 ± 0,28	3,59 ± 0,25	3,91 ± 1,72	3,68 ± 0,27	3,73 ± 0,27	3,75 ± 0,26
	C	0,004 ± 0,001	0,002 ± 0,0001	0,0009 ± 0,0003	0,001 ± 0,0001	0,004 ± 0,003	0,0003 ± 0,0001	0,0001 ± 0,0001	0,0001 ± 0,0001
Polypropylène	M'	2,39 ± 0,21	2,52 ± 0,14	2,56 ± 0,16	2,59 ± 0,15	2,73 ± 2,36	2,64 ± 0,16	2,68 ± 0,16	2,68 ± 0,15
	M''	0,21 ± 0,08	0,13 ± 0,02	0,10 ± 0,05	0,11 ± 0,07	0,96 ± 0,98	0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,03
	tan(δ)	0,09 ± 0,04	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,32 ± 0,16	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	k	4,91 ± 0,29	5,30 ± 0,21	5,46 ± 0,25	5,55 ± 0,23	5,75 ± 5,25	5,71 ± 0,28	5,80 ± 0,25	5,83 ± 0,23
	C	0,007 ± 0,003	0,002 ± 0,0004	0,001 ± 0,0006	0,001 ± 0,0006	0,007 ± 0,007	0,0003 ± 0,0002	0,0002 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001

tableau IV.6: bilan des essais de nanoDMA

		Fréquence (Hz)						
		90	100	110	122	130	140	150
Polyuréthane	M'	2,81 ± 0,25	2,78 ± 0,34	2,83 ± 0,25	2,81 ± 0,25	2,85 ± 0,26	2,83 ± 0,25	2,44 ± 0,54
	M''	0,14 ± 0,04	0,19 ± 0,13	0,19 ± 0,02	0,23 ± 0,04	0,24 ± 0,04	0,27 ± 0,05	1,00 ± 0,92
	tan(δ)	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,05	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,37 ± 0,28
	k	4,92 ± 0,13	4,85 ± 0,27	4,97 ± 0,13	4,94 ± 0,13	5,02 ± 0,14	4,98 ± 0,16	4,08 ± 0,84
	C	0,0004 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0004	0,0005 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,002 ± 0,002
PTFE	M'	1,78 ± 0,17	1,176 ± 0,15	1,83 ± 0,17	1,84 ± 0,18	1,83 ± 0,019	1,84 ± 0,17	2,00 ± 0,71
	M''	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,03	0,08 ± 0,04	0,09 ± 0,04	0,44 ± 0,43
	tan(δ)	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,21 ± 0,18
	k	3,78 ± 0,27	3,75 ± 0,22	3,90 ± 0,27	3,92 ± 0,29	3,91 ± 0,30	3,94 ± 0,26	4,29 ± 1,70
	C	0,0001 ± 0,0001	0,0001 ± 0,0001	0,0001 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,001 ± 0,001
Polypropylène	M'	2,69 ± 0,14	2,69 ± 0,15	2,73 ± 0,15	2,75 ± 0,14	2,72 ± 0,16	2,75 ± 0,14	2,50 ± 0,12
	M''	0,03 ± 0,03	0,17 ± 0,09	0,11 ± 0,04	0,14 ± 0,04	0,16 ± 0,04	0,18 ± 0,04	1,32 ± 0,84
	tan(δ)	0,01 ± 0,01	0,06 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,51 ± 0,24
	k	5,86 ± 0,24	5,88 ± 0,34	5,98 ± 0,24	6,04 ± 0,26	5,96 ± 0,23	6,03 ± 0,27	5,36 ± 2,70
	C	0,0001 ± 0,0001	0,0006 ± 0,0003	0,0004 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,003 ± 0,002

tableau IV.6: bilan des essais de nanoDMA

3. Caractérisation macroscopique hautes fréquences par propagation d'ultrasons

Ces essais ont été réalisés en collaboration étroite avec Didier Laux et Vivian Cereser de l'équipe MIRA de l'Institut d'Electronique du Sud de l'Université de Montpellier 2. Ils ont été effectués au sein de cette équipe à l'aide de logiciels propres développés en interne et du matériel provenant à la fois de cette équipe et du LMGC.

a) Principe

Cette méthode repose sur l'utilisation d'ondes ultrasonores pour caractériser le comportement viscoélastique des matériaux. Ces ondes mécaniques sont principalement de deux types : longitudinales ou transverses. Les ondes longitudinales sont telles que les vibrations des particules sont colinéaires au vecteur de propagation de l'onde. Pour les ondes transverses, ces vibrations sont perpendiculaires au vecteur de propagation.

La production et la mesure de ces ondes sont réalisées par des transducteurs piézoélectriques. Les transducteurs convertissent un signal électrique en vibration mécanique selon l'effet piézoélectrique inverse (et vice versa pour l'effet direct). Le contact du transducteur et de l'échantillon peut se faire de différentes manières : directement (pour des matériaux humides ou présentant une couche grasse en surface), ou avec une interface de matériau couplant (de type gel principalement). Pour des mesures à hautes fréquences (au-delà de quelques MHz), le piézoélectrique est très fin (quelques dizaines ou centaines de microns). Dans ce cas il est déposé sur un barreau de verre, silice ou saphir que l'on nomme ligne à retard. La ligne à retard joue donc le rôle de substrat pour le piézoélectrique.

Deux ensembles de techniques existent : les techniques du résonateur [Buckin *et al.*, 1999; Buckin *et al.*, 2001; Ferrandis *al.*, 2003], qui permettent, à partir de la mesure de l'impédance acoustique totale du système résonateur/matériau, de déterminer les paramètres viscoélastiques du matériau (dans des cas simples et en utilisant des étalons), et les techniques échographiques qui reposent sur l'envoi d'une onde acoustique sur le matériau à étudier. Nous avons utilisé cette dernière technique car plus simple à mettre en œuvre.

Les techniques échographiques permettent deux configurations, une en transmission (fig. IV.29), qui nécessite l'utilisation de deux transducteurs de part et d'autre de l'échantillon, et une en réflexion (fig. IV.30), pour laquelle un transducteur suffit, celui-ci faisant office à la fois d'émetteur et de récepteur.

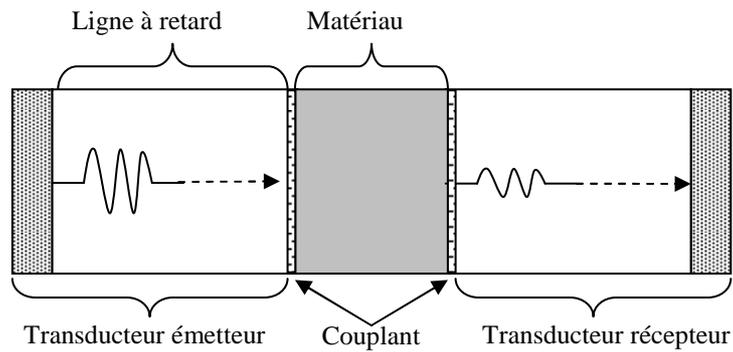


fig. IV.29: dispositif de mesure ultrasonore échographique en transmission.

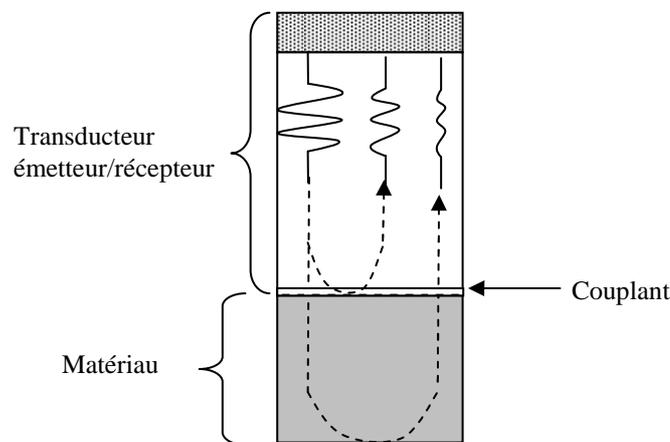


fig. IV.30: dispositif de mesure ultrasonore échographique en réflexion.

On mesure une grandeur appelée temps de vol de l'onde (qui correspond au temps que met l'onde pour aller de l'émetteur au récepteur), ainsi que l'atténuation du signal due à la traversée du matériau. L'amplitude u du signal transmis s'écrit :

$$u = u_0 t^2 e^{-\alpha d} e^{j(kd - \omega t)} = u_0 t^2 e^{j(k^* d - \omega t)}, \quad (IV.23)$$

avec α le coefficient d'atténuation par dissipation, diffusion, etc. du matériau, $k = \omega/c$ le nombre d'onde du matériau avec c la célérité de l'onde dans le matériau et ω la pulsation de l'onde, $k^* = \omega/c - j\alpha$ le nombre d'onde complexe, u_0 l'amplitude d'origine, t la norme du coefficient de transmission (qui peut être complexe, $t^2 = T$ s'appelle le pouvoir de transmission) et d la distance parcourue par l'onde dans le matériau.

La résolution de l'équation d'équilibre de la mécanique des milieux continus dans le cas d'une onde de volume plane permet d'aboutir aux équations de propagation de l'onde. Leur résolution permet, dans le cas d'un solide viscoélastique isotrope, de déterminer la complaisance C_{11}^* (ondes longitudinales) et le module de cisaillement G^* (ondes transverses) à la pulsation ω :

$$C_{11}^* = \rho V_L^{*2}, \quad (IV.24)$$

$$G^* = \rho V_T^{*2}. \quad (IV.25)$$

V_L et V_T sont respectivement les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transverses :

$$V_L^* = \frac{\omega}{k_L^*} = \frac{\omega}{\omega/c_L - j\alpha_L}, \quad (IV.26)$$

$$V_T^* = \frac{\omega}{k_T^*} = \frac{\omega}{\omega/c_T - j\alpha_T}. \quad (IV.27)$$

A partir des relations en élasticité entre C_{11} , E et G :

$$C_{11} = G \left(\frac{E - 4G}{E - 3G} \right), \quad (IV.28)$$

on peut donner une expression de E^* le module d'Young complexe du matériau :

$$E^* = \rho V_T^{*2} \left(\frac{3V_L^{*2} - 4V_T^{*2}}{V_L^{*2} - V_T^{*2}} \right) \quad (IV.29)$$

ainsi que les angles de perte :

$$\tan \delta_l = \frac{E''}{E'} = \frac{\text{Im}(E^*)}{\text{Re}(E^*)}, \quad (IV.30)$$

$$\tan \delta_c = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{Im}(G^*)}{\text{Re}(G^*)}. \quad (IV.31)$$

On considèrera par la suite que les modules d'élasticité sont quasiment égaux aux modules de conservation car la dissipation est très faible à ces fréquences ($\tan \delta \ll 1$). Par simplicité, les expressions de $E' \approx E$ et $\tan \delta_l$ seront déterminées numériquement (même si il est possible d'écrire des expressions analytiques), celles de $G \approx G'$ et $\tan \delta_c$ peuvent être obtenues analytiquement de façon simple :

$$G \approx G' = \rho c_T^2 \frac{1 - \left(\frac{\alpha_T c_T}{\omega} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_T c_T}{\omega} \right)^2 \right]^2}, \quad (IV.32)$$

$$\tan \delta_c = \frac{2 \frac{\alpha_T c_T}{\omega}}{1 - \left(\frac{\alpha_T c_T}{\omega} \right)^2}. \quad (IV.33)$$

La vitesse de propagation, que ce soit pour des ondes longitudinales ou transverses et pour un dispositif en transmission ou en réflexion, est la pente de la droite représentant le temps de vol Δt en fonction de la distance parcourue par les ondes dans le matériau. La mesure de l'atténuation est moins évidente à mettre en place car il existe d'autres sources d'atténuation que le matériau lui-même (interface capteur/échantillon avec un couplant, réflexion de l'onde, etc.). C'est pourquoi nous nous sommes principalement basés sur la technique échographique en transmission avec, pour chaque matériau, deux plaquettes de différentes épaisseurs (de rapport environ 2). Ceci permet de comparer la différence d'amplitude maximale du signal de sortie pour deux distances de propagation différentes et *a priori* les mêmes atténuations dues au système de mesure.

b) Partie expérimentale

Pour les essais avec ondes longitudinales, le couplage a été réalisé à l'eau. La comparaison des résultats obtenus pour les différentes épaisseurs a permis de déterminer l'atténuation du signal, et déduire l'atténuation due à la traversée de l'interface capteur/matériau. Nous avons choisi d'empiler verticalement l'ensemble récepteur/plaquette de matériau à tester/émetteur afin d'assurer une pression relativement constante d'un essai à l'autre entre les capteurs et la plaquette.

Les essais en cisaillement ont été délicats à mettre en place. En effet, dans ce cas, le couplant doit atténuer l'onde le moins possible tout en assurant une excellente adhérence du capteur sur l'échantillon. De plus la position relative des éléments du dispositif doit être la même pour chaque essai (polarisation transverse de l'onde). Différentes méthodes ont été testées: transmission avec utilisation de différents matériaux couplant (*e.g.*, miel), transmission par comparaison à des mesures faites sur un étalon de verre (d'atténuation négligeable à ces fréquences ce qui a permis de déduire l'atténuation due au couplant) et réflexion.

La masse volumique des échantillons a été mesurées à partir du principe d'Archimède. Les résultats obtenus (tableaux IV.7 et IV.8) sont donnés en dB/m avec $\alpha = \alpha_{dB} \ln(10)/20$. Les données ont été comparées à des données de la littérature pour des matériaux similaires (tableau IV.9 et IV.10), on constate une bonne correspondance malgré les possibles différences de composition chimique.

Matériau	ρ (kg/m ³)	c_L (m/s)					α_L (dB/m)				
		1 MHz	Δ	5 MHz	Δ	25 MHz	1 MHz	Δ	5 MHz	Δ	25 MHz
PU	1160	2050	12	2020	100	2071	540	100	1500	100	2692
PP	870	2400	25	2600	45	2454	710	140	2200	300	9056
AC	1190	2800	40	2700	40	4205	150	120	540	200	2705
Nylon	1150	2700	25	2700	20	3682	200	65	1700	80	6753
PTFE	2180	1350	5	1320	5	—	720	40	3950	150	—
PA	1420	2300	10	2250	40	2372	360	100	2700	500	3820
PC	1230	2250	10	2200	25	2268	740	80	2500	300	9550

tableau IV.7: mesure de la célérité et de l'atténuation des ondes longitudinales à différentes fréquences. Δ correspond à l'étendue des mesures quand plusieurs ont été effectuées et est une estimation de l'écart-type des mesures effectuées à une même fréquence.

Matériau	ρ (kg/m ³)	c_T (m/s)								α_T (dB/m)	
		0,5 MHz			1 MHz				Δ	0,5 MHz	
		trans.	refl.	vérif.	trans.	verre	refl.	moyen		trans.	
PU	1160	845		745	830	846	793	823	27	702	
PP	870			1025	1147	1210		1178	44	1112	
AC	1190	1392	1320		1339	1415	1320	1358	50	500	
Nylon	1150			843	1054	1081	1000	1045	41	496	
PTFE	2180			542	542	552		547	7	1121	
PA	1420			919	915	1008	924	949	51	1240	
PC	1230			1023	960	940	876	953	10	1299	

tableau IV.8: mesure de la célérité et de l'atténuation des ondes transverses à différentes fréquences et suivant différents principes de mesure: en transmission (trans.), en réflexion (refl.), par comparaison avec une mesure effectuée sur un barreau de verre avec le même couplant (verre), répétition de la mesure de transmission (verif.). Δ correspond à l'écart-type des mesures lorsque l'on considère tous les essais fait à 1 MHz.

Matériau	ρ (kg/m ³)	c_L (m/s)	α_L (dB/m)
PP white	890	2660	1820
AC clear	1190	2750	640
Nylon 6/6	1120	2600	290
PC clear	1180	2270	2490
PC lexan	1200	2300	2320

tableau IV.9: propriétés obtenues à 5 MHz [www.ultrasonic.de/links/proper.htm]

Matériau	ρ (kg/m ³)	c_L (m/s)	c_T (m/s)	ρ (kg/m ³)	α_L (dB/m)
PU (polyether based)				1104	750
PP white	913	2650	1300		
Nylon 6/6	1147	2710	820	—	1300
PTFE	2180	1410	730		
PC clear	1194	2220	909	1190	940

tableau IV.10: propriétés issues de la littérature [Sinha et al., 2007]. Les vitesses de propagations sont obtenues à 1 MHz et le coefficient d'atténuation à 2 MHz.

Bien qu'en dehors de la gamme de fréquences habituellement utilisée pour notre méthode AFM, les essais à 25 MHz avaient pour objectif d'estimer l'évolution de l'atténuation des ondes longitudinales avec la fréquence. On constate que son évolution est généralement linéaire pour la plage de fréquences considérée. Ceci permet d'estimer l'atténuation des ondes longitudinales à 0,5 MHz, fréquence pour laquelle nous n'avions pas de transducteur. Les données expérimentales montrent de même que la célérité des ondes, pour la gamme de fréquence 0,5-5 MHz, est relativement constante. On peut donc estimer les propriétés viscoélastiques en traction, compression et cisaillement à 0,5 MHz (très proche de la fréquence de travail en AFM) à partir des mesures des ondes transverses à 0,5 MHz, des célérités des ondes longitudinales à 1 MHz et en faisant l'hypothèse que l'atténuation $\alpha_L(0,5 \text{ MHz})$ est proche de $\alpha_L(1\text{MHz})/2$ (tableau IV.11).

Matériau	E'	E''	$ E^* $	$\tan \delta_l$	G'	G''	$ G^* $	$\tan \delta_c$	ν
PU	2200	47	2210	0,021	785	17	785	0,021	0,40
PP	3230	147	3240	0,045	1205	58	1210	0,048	0,34
AC	5900	132	5910	0,022	2190	55	2195	0,025	0,35
Nylon	3545	65	3550	0,018	1255	24	1255	0,019	0,41
PTFE	1820	40	1830	0,022	650	15	650	0,022	0,40
PA	3570	145	3570	0,041	1275	55	1280	0,043	0,40
PC	3100	136	3105	0,044	1115	51	1115	0,045	0,39

tableau IV.11: modules (en MPa) et angles de perte macroscopiques estimés à 0,5MHz. Le coefficient de Poisson ν est déterminé à partir de E' et G' .

Les angles de perte obtenus par ondes longitudinales sont très proches de ceux obtenus par ondes transverses, les essais avec ondes transverses sont ainsi validés. Les valeurs des modules ont été comparées à celles obtenues par DMA sur les mêmes matériaux, on constate que celles-ci sont très différentes (tableau IV.4) car la gamme de fréquences de travail des deux techniques n'est pas la même. On note cependant une bonne corrélation entre les coefficients de Poisson, ce qui tendrait à montrer que celui-ci est indépendant de la fréquence. De même, les modules de conservation sont classés dans le même ordre (fig. IV.31) avec une relation relativement linéaire entre les deux fréquences de mesure. Par contre, il n'y a pas de corrélation entre les angles de perte.

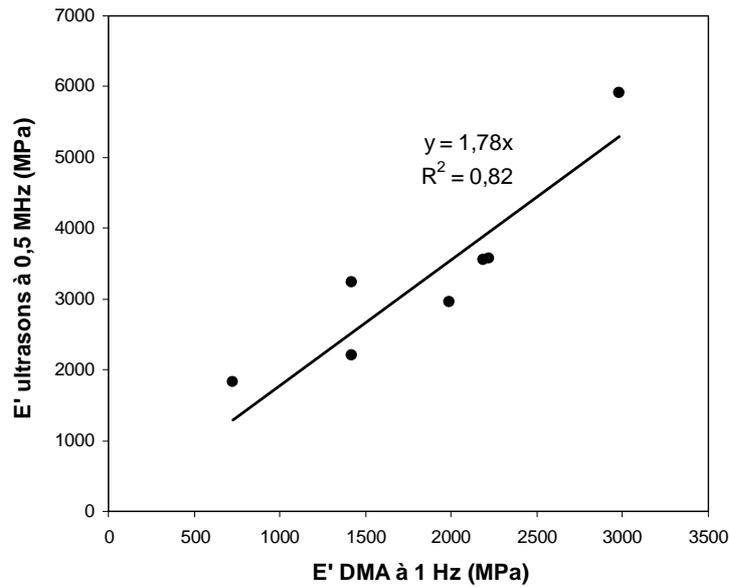


fig. IV.31: relation entre le module de conservation mesuré à 1 Hz en DMA en traction et celui mesuré à 0,5 MHz par ultrasons.

Pour expliquer ces constatations, on peut regarder, dans un diagramme Cole-Cole (E'' en fonction E'), le comportement rhéologique de deux polymères différents pouvant être modélisé par des modèles rhéologiques similaires (e.g., deux Zener paraboliques en série) mais dont les paramètres viscoélastiques diffèrent (fig. IV.32). Dans cet exemple, $E'_1 < E'_2$ et les angles de perte, à 1 Hz, sont proches. A 0,5 MHz, il existe la même relation entre les modules de conservation, mais pas entre les angles de perte.

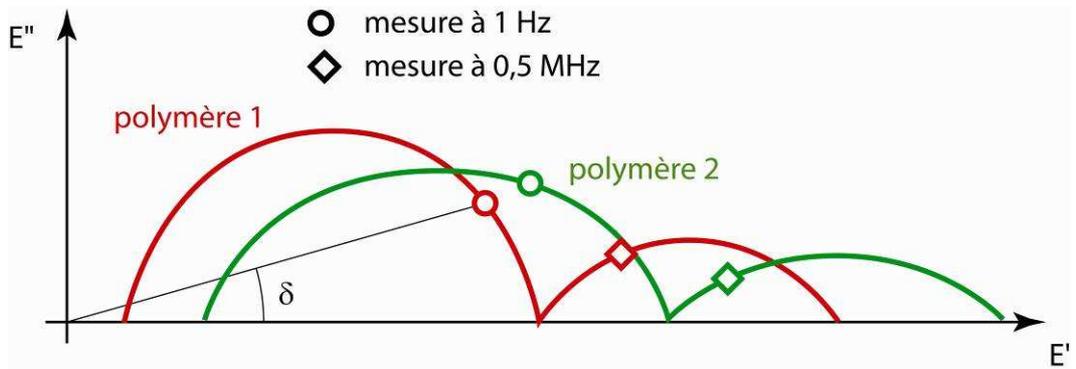


fig. IV.32: illustration dans un diagramme Cole-Cole de deux polymères ayant des comportements rhéologiques comparables (même type de modèle avec des paramètres différents).

4. Conclusion sur les mesures des propriétés mécaniques des matériaux de référence

Les données recueillies avec les différentes méthodes (tableau IV.12) sont en accord les unes avec les autres. On peut toutefois noter pour quasiment tous les matériaux que les estimations des modules d'Young par DMA sont inférieures aux estimations données par les autres méthodes. Ceci ne semble pas être dû à un effet d'échelle, en effet, dans le cas de la nanoindentation, les essais ont été réalisés pour plusieurs forces d'appui pour vérifier la présence ou non de ce genre de problème et les résultats sont constants quelle que soit la force utilisée. Une explication possible est le fait que le module d'indentation, dans le cas des essais de nanoindentation, est estimé à partir de la pente initiale de la décharge, qui se fait à grande vitesse et ne correspond donc pas à la fréquence de 10 Hz des essais DMA. En effet, la vitesse de décharge peut entraîner des variations de la pente à la décharge [Cheng and Cheng, 2004]. On peut ajouter que la méthode d'Oliver et Pharr repose sur l'estimation de l'aire de contact par la profondeur d'indentation qui entraîne, si elle est sous estimée, la surestimation du module d'indentation. Les estimations des coefficients de Poisson par la DMA et la méthode ultrasonore sont relativement semblables et comprises entre 0,34 et 0,46. Les estimations des $\tan\delta$ déterminées par les différentes méthodes se situent dans la même gamme de valeurs. Les paramètres viscoélastiques estimés lors des essais de fluage par nanoindentation pourront être utilisés ultérieurement pour simuler un essai de DMA et vérifier si on retrouve bien les mêmes tendances d'évolution en fonction de la fréquence de sollicitation du module d'Young et de $\tan\delta$.

C. Conclusions

Les méthodes de préparation des échantillons de bois ont permis une grande amélioration des résultats obtenus par AFM (voir Chapitre 5.A.1). On peut toutefois se poser la question de la pénétration de la résine dans les parois des cellules, ce qui aurait pour effet un changement des propriétés mécaniques. Des essais exploratoires par spectroscopie Raman n'ont pas encore permis de répondre à cette question mais ceci fera l'objet de futures études, et de comparaison avec d'autres résines d'enrobage (résine d'Agar avec un protocole d'imprégnation différent par exemple [Konnerth *et al.*, 2008]).

La méthode optique de mesure de l'angle des microfibrilles que nous utilisons semble correcte dans le cas de la vérification de la présence de parois cellulaires à angle nul ou très faible mais s'avèrerait impropre à la mesure absolue, car la lumière ne traverse pas qu'une seule paroi (au contraire de la méthode originale de Donaldson) mais deux. Ainsi, dans le cas d'angles non nuls, la lumière serait polarisée dans deux directions et rendrait donc la détermination des angles d'extinction imprécise. Nous envisageons donc de mesurer l'angle des microfibrilles par d'autres méthodes, notamment par microscopie Raman en lumière polarisée [Pleasant *et al.*, 1998].

L'étalonnage des matériaux de référence semble satisfaisant. En effet, la comparaison des résultats des méthodes basses fréquences (DMA et nanoindentation) montre que les propriétés macroscopiques sont à peu près transposables au niveau microscopique (les résultats sont dans les mêmes ordres de grandeurs). Nous supposons donc qu'il en est de même pour le comportement à haute fréquence et nous utiliserons les valeurs déterminées par la méthode ultrasonore comme référence lors de la calibration des essais par AFM. Il faut cependant noter que des hétérogénéités de comportement mécanique à l'échelle microscopique peuvent entraîner une variabilité des résultats par rapport aux valeurs

macroscopiques. De même, les forces d'adhésion, qui ne sont pas prises en compte dans les méthodes d'étalonnage des matériaux de référence, car très faibles, peuvent s'avérer être un facteur important à l'origine de différences de comportement lors des essais par AFM.

		DMA	Nanoindentation	NanoDMA	Ultrasons
Acrylique	E (GPa)	2,98	-	-	5,91
	ν	0,34	-	-	0,35
	M_0 (GPa)	3,37	6,10	5,66	6,74
	$\tan \delta$	0,06	-	0,07	0,022
Nylon	E (GPa)	2,18	-	-	3,55
	ν	0,4	-	-	0,41
	M_0 (GPa)	2,60	3,50	3,49	4,27
	$\tan \delta$	0,02	-	0,05	0,018
Polyacétal	E (GPa)	2,22	-	-	3,57
	ν	0,4	-	-	0,4
	M_0 (GPa)	2,64	3,70	4,34	4,25
	$\tan \delta$	0,015	-	0,02	0,041
Polycarbonate	E (GPa)	1,99	-	-	3,11
	ν	0,4	-	-	0,39
	M_0 (GPa)	2,37	3,90	3,83	3,67
	$\tan \delta$	0,005	-	0,02	0,044
Polypropylène	E (GPa)	1,42	-	-	3,24
	ν	0,37	-	-	0,34
	M_0 (GPa)	1,65	1,90	2,40	3,66
	$\tan \delta$	0,032	-	0,09	0,045
Polyuréthane	E (GPa)	1,42	-	-	2,21
	ν	0,4	-	-	0,4
	M_0 (GPa)	1,69	2,60	2,63	2,63
	$\tan \delta$	0,017	-	0,03	0,021
PTFE	E (GPa)	0,73	-	-	1,83
	ν	0,46	-	-	0,4
	M_0 (GPa)	0,93	1,20	1,55	2,18
	$\tan \delta$	0,095	-	0,07	0,022

tableau IV.12: récapitulation des données. Les valeurs données pour la DMA et la nanoDMA sont celles obtenues à 10 Hz Le calcul des modules d'indentation pour la DMA et des modules d'Young pour la nanoindentation et la nanoDMA a été effectué en se basant sur les estimations des coefficients de Poisson par la DMA.

Bibliographie du Chapitre 4

- [Arinero, Thèse de doctorat, 2003]
- [Buckin V. and Kudryashov E., *Advances in Colloid and Interface Science* 89(90), 401, 2001]
- [Buckin V. and Smyth C., *Seminars in Food Analysis* 4(2), 113, 1999]
- [Cave ID, *Forest Prod. J.* 16, 37, 1966]
- [Chang S.S., Clair B., Gril J., Yamamoto H. and Quignard F, *Wood Sci. Technol.* 10, 2009]
- [Cheng Y.T. and Cheng, C.M., *Materials Science and Engineering R* 44, 91, 2004]
- [Clair B., Gril J., Baba K., Thibaut B. and Sugiyama J., *IAWA J.* 26(2), 2005]
- [Donaldson L. and Xu P., *Trees* 19, 644, 2005]
- [Donaldson L., *IAWA J.* 29(9), 345, 2008]
- [Ferrandis J.Y. and Leveque G., *Cement and Concrete Research* 33, 1183, 2003]
- [Hay J.C., Bolshakov A. and Pharr G.M., *J. Mater. Res.* 14(6), 2296, 1999]
- [Jäger A., Lackner R. and Eberhardsteiner J., *Meccanica* 42, 293, 2007]
- [Kantola M, Kahkonen H., *Ann Acad Sci Fenn A VI* 137, 1, 1963]
- [Konnerth J., Harper D., Lee S.H., Rials T.G. and Gindl W., *Holzforschung* 62, 91, 2008]
- [Oliver, W. and Pharr, G., *Journal of Materials Research* 7(6), 1564, 1992]
- [Pleasant S., Batchelor W.J. and Parker I.H., *Appita J.* 51, 373, 1998]
- [Sinha M. and Buckley D.J., Chapter 60: Acoustic properties of polymers. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd edition, J.E. Marks (ed), Springer, 2007]
- [Sneddon, I., *International Journal of Engineering Science* 3, 47, 1965]
- [Vandamme M. and Ulm F., *Int J Solids Struct* 43(10), 3142, 2006]
- [www.radiospares.com]
- [www.ultrasonic.de/links/proper.htm]

Chapitre 5

Résultats expérimentaux sur le châtaignier

A. Résultats préliminaires

Les résultats présentés ici ont été obtenus pendant la période de prise en main de l'AFM. Ainsi, les protocoles expérimentaux de mesure du rayon de la pointe et de la raideur du levier n'avaient pas encore été mis en place, les valeurs utilisées pour ces deux grandeurs sont donc celles fournies par les fabricants de microleviers qui ne sont que des valeurs moyennes et les valeurs réelles peuvent être très différentes comme nous l'avons vu lors de la comparaison des méthodes de calibration de la raideur (voir Chapitre 3.B.1).

1. L'imagerie par AFM

a) L'imagerie de topographie

Les premières images de topographie que nous avons effectuées sur du bois ont été obtenues sur des coupes de peuplier, réalisées par Bruno Clair au cours d'une mission scientifique de court terme (STSM) dans le cadre de l'action COST E50 au laboratoire STFI-Packfrost de Stockholm en Suède dont l'AFM est une spécialité. L'échantillon à partir duquel avaient été obtenues les coupes biologiques était un petit bloc de bois, séché par lyophilisation (ou déshydratation à basse température : le tissu organique est amené à très basse température, puis soumis à une très faible pression, l'eau qu'il contient est sublimée en passant de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide) puis inclus dans de la résine. Les coupes ont été réalisées à l'aide d'un couteau en diamant au microtome.

Ces premiers essais (fig. V.1) mettaient en évidence la structure cellulaire du bois et l'état de surface vers lequel nous devons tendre (voire dépasser) avec notre méthode de préparation des échantillons.

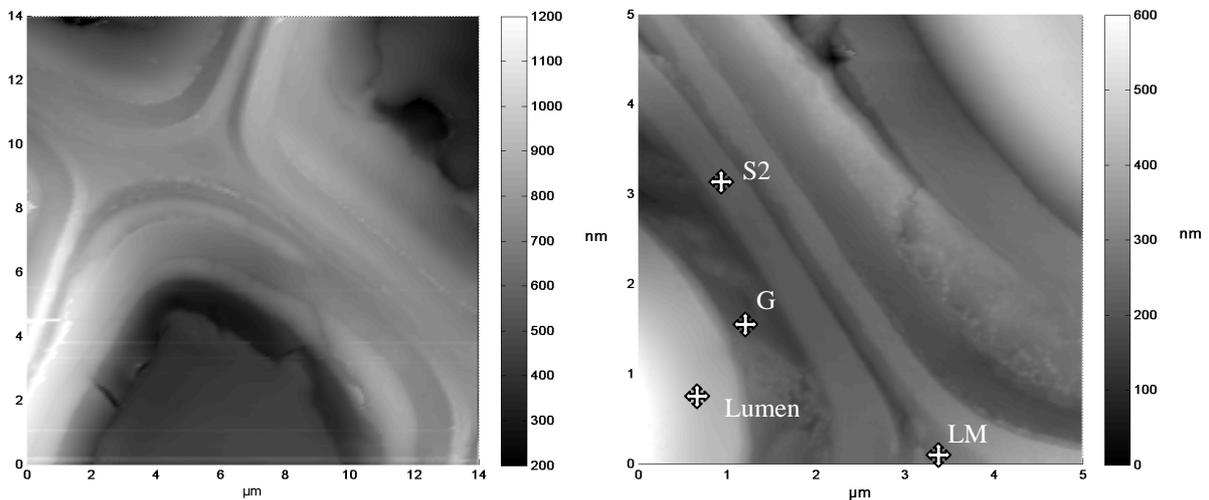


fig. V.1: images de topographie AFM obtenues sur des coupes de peuplier. On peut observer les différentes couches de la paroi cellulaire, notamment la couche G, typique du bois de tension de cet arbre. Les variations maximales de topographie sont d'environ 1 μm, ce qui peut entraîner une usure prématurée de la pointe.

Dans un premier temps, les échantillons que nous avons réalisés à partir de bois de châtaignier n'étaient pas convaincants : la topographie, bien trop importante, permettait à peine de reconnaître la structure cellulaire (fig. V.2). Nous avons constaté que la résine ne pénétrait pas suffisamment dans les lumens, il fallait donc augmenter le temps d'imprégnation lors de la préparation. De plus les coupes étaient réalisées à l'aide de couteaux de verre, dont l'état du tranchant diminue très rapidement au cours de son utilisation.

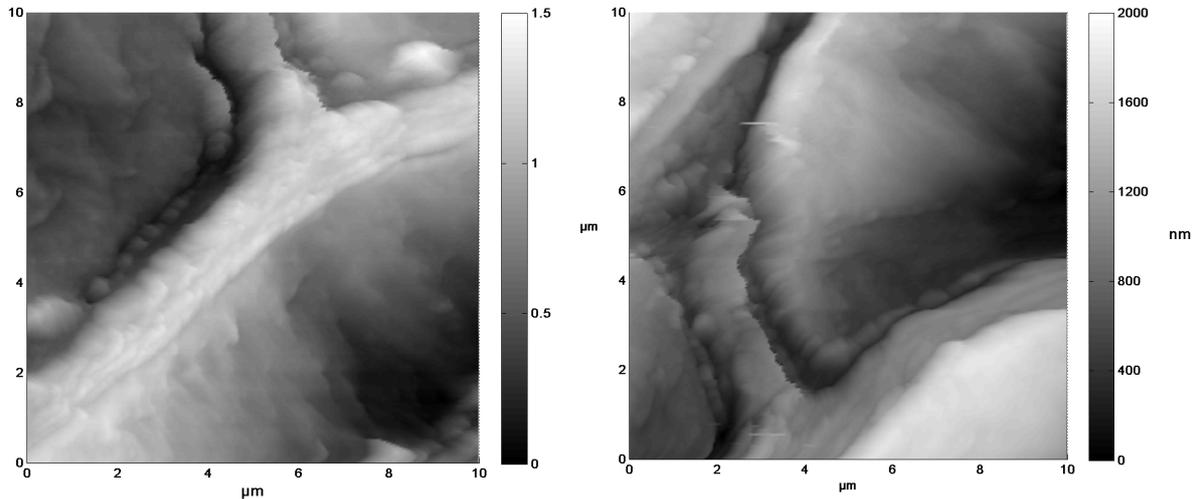


fig. V.2: images de topographie AFM sur les premiers échantillons de châtaignier. L'état de surface, préparé à l'aide d'un couteau de verre, permet seulement de deviner la structure cellulaire du bois.

Après plusieurs essais en faisant varier le nombre d'étapes lors de la préparation des échantillons et les temps d'imprégnation de la résine d'enrobage (voir Chapitre 4.A.3), ainsi qu'en utilisant un couteau en diamant pour réaliser l'état de surface final, les images de topographie (fig. V.3) ont été de bien meilleure qualité, très proche des premiers essais sur les échantillons de peuplier avec lyophilisation.

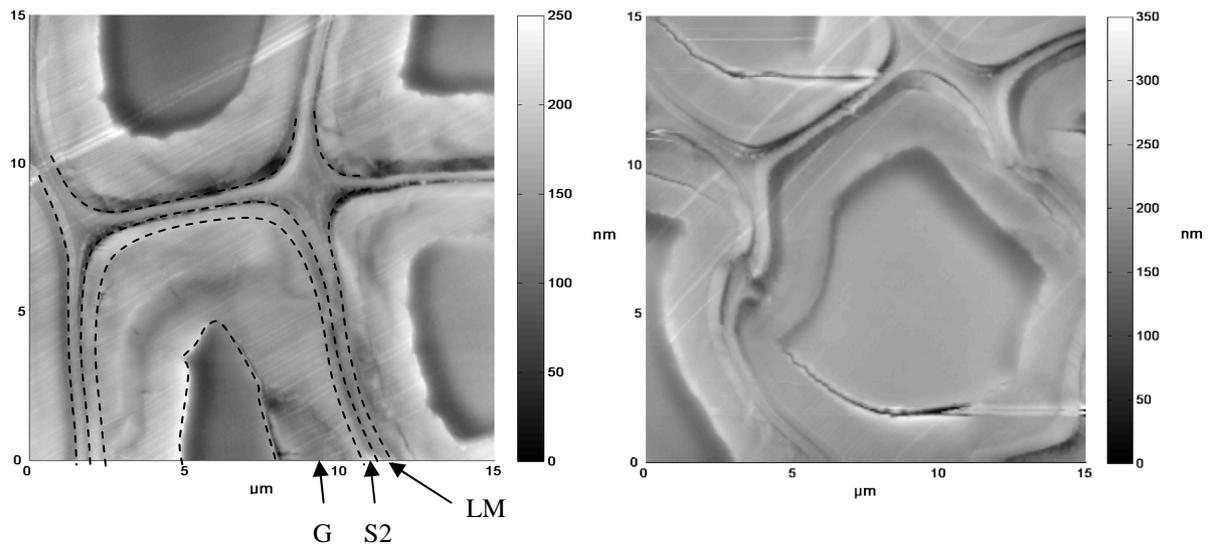


fig. V.3: images de topographie après amélioration de la technique de préparation. On reconnaît la structure en nid d'abeilles des fibres et les différentes couches, mais on note toutefois un aspect "dilaté" et parfois des décollements de la couche G.

Ces images montrent un phénomène de coupe déjà observé dans une autre étude [Clair *et al.*, 2005]. La découpe du bloc de bois initial crée un bord libre qui entraîne une libération des contraintes de croissance dans les différentes couches de la paroi cellulaire au niveau de la surface nouvellement formée. La couche la plus tendue est *a priori* la couche G [Archer, 1987] qui se contracte alors et peut aller jusqu'à se détacher des autres couches sur une profondeur donnée (fig. V.4). Il faut noter que cette libération des contraintes peut éventuellement être accentuée pendant les phases de séchage à l'alcool avant l'inclusion [Chang *et al.*, 2009].

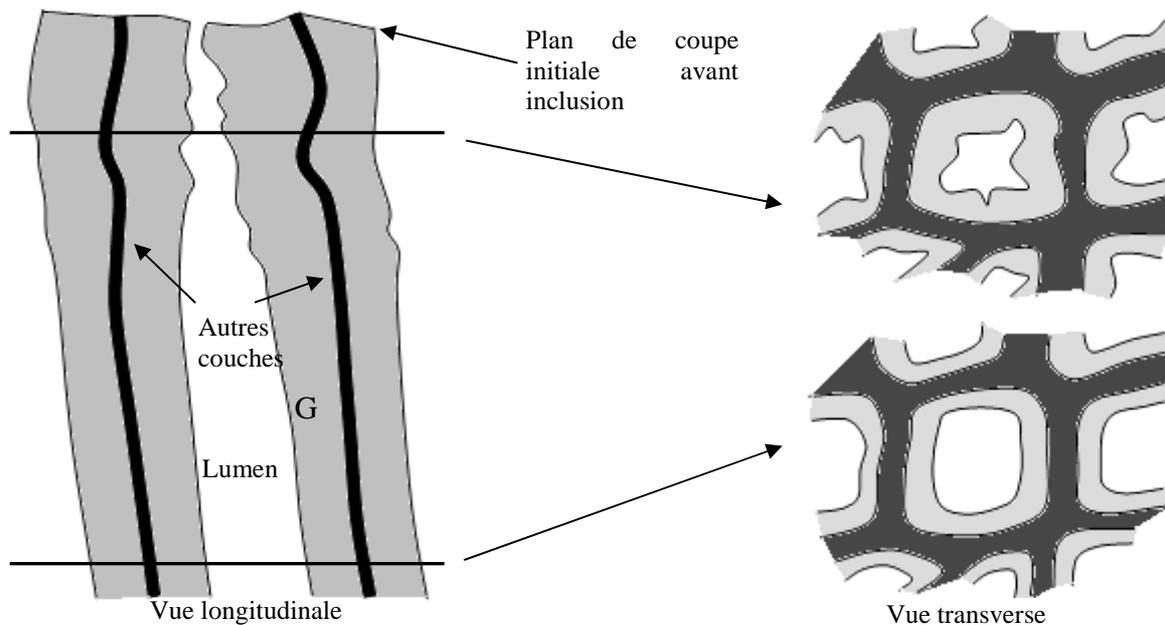


fig. V.4: effet de coupe au bord de l'échantillon, la couche G se contracte sur une certaine profondeur, c'est pourquoi, après inclusion dans la résine, il faut retirer de la matière jusqu'à obtenir des parois bien définies sans détachement de la couche G.

Pour supprimer cet effet de bord au niveau de la surface observée en AFM, il faut, après toutes les étapes de séchage et d'inclusion dans la résine, réaliser des coupes transverses sur une certaine profondeur, jusqu'à ce que l'aspect des cellules soit satisfaisant. Les images obtenues deviennent alors parfaitement définies (fig. V.5).

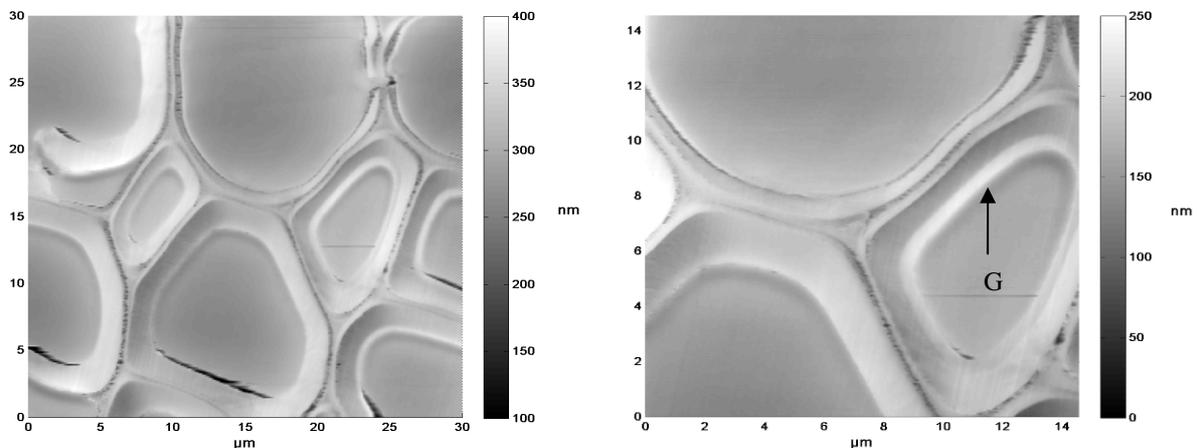


fig. V.5: images de topographie AFM d'un échantillon obtenu avec le protocole de préparation final. Les variations maximales de topographie sont de l'ordre de 250 nm (hors fissures).

b) L'imagerie qualitative de propriétés mécaniques

Dans un premier temps, nous avons fait des essais pour vérifier la sensibilité de la méthode lorsqu'elle est utilisée sur du bois. La méthode consiste à poser le microlevier en contact avec la surface de l'échantillon et à le mettre en vibration, par l'intermédiaire d'une excitation électrostatique (voir Chapitre 3.A.1). Nous avons pu constater sur les images obtenues (fig. V.6) que la méthode permettait de mettre en évidence des contrastes de rigidité d'un point de vue qualitatif en mesurant l'amplitude de vibration du microlevier (signal des photodiodes) en fonction de la fréquence du signal excitateur. Ainsi, lorsque la fréquence d'excitation est proche de la fréquence de résonance du microlevier contact avec la surface de l'échantillon, l'amplitude de vibration du levier est maximale. De plus, plus la fréquence de résonance est élevée, plus la raideur du contact est importante et, généralement, plus les propriétés élastiques du matériau sont grandes (voir Chapitre 3.A.2). Les images de la figure V.6 montrent que la fréquence de résonance la plus haute est celle de la couche G, tandis que la plus faible est celle de la lamelle mitoyenne comme on pouvait s'y attendre (voir partie 1.B.5). De plus, on peut remarquer sur ces images la présence de deux types de cellules: des fibres et des parenchymes (cellule à paroi plus fine). La paroi des parenchymes semble être dans la même gamme de rigidité que la lamelle mitoyenne, donc moins rigide que la couche G des fibres. Ceci témoigne de la différence de fonction de ces deux types de cellules : les parenchymes étant dédiés au stockage de matières nutritives, ils n'ont pas "besoin" d'être très rigides, tandis que les fibres, assurant le soutien mécanique, doivent être rigides.

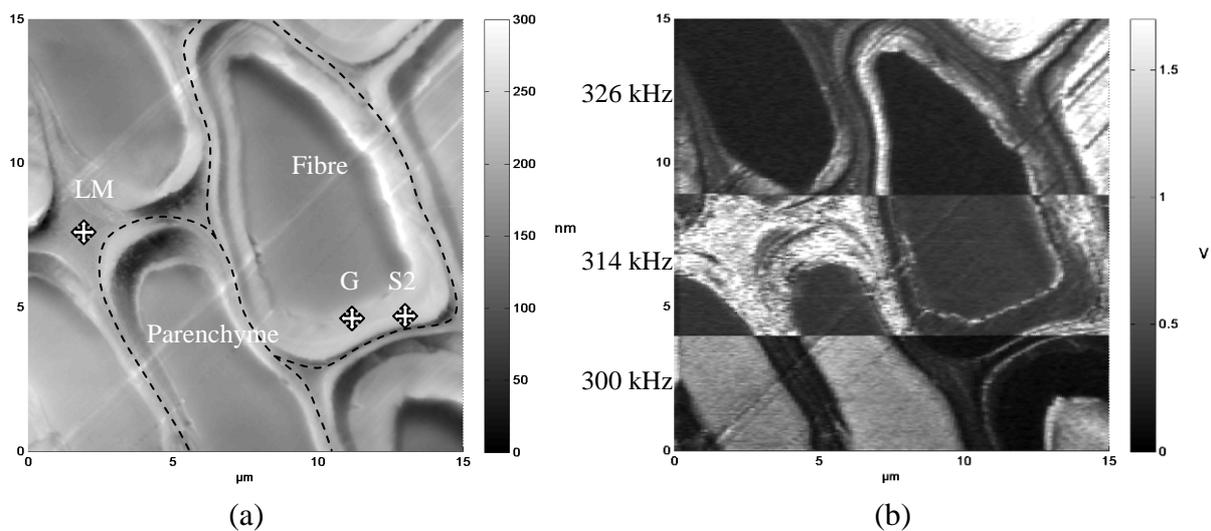


fig. V.6: images a) de topographie et b) d'amplitude de vibration (en V) du microlevier en contact avec la surface de l'échantillon au cours d'un essai d'imagerie de contrastes mécaniques. L'amplitude de vibration de chaque type de couches dépend de la fréquence d'excitation. L'amplitude est maximale lorsque la fréquence utilisée est proche de la fréquence de résonance du contact entre la pointe et l'échantillon. On peut remarquer que le comportement n'est pas le même pour un parenchyme ou une fibre.

2. Mesure des propriétés mécaniques du bois

a) Nanoindentation par AFM sur le bois

Des essais d'indentation (fig. V.7) ont été menés sur différents matériaux avec des leviers de raideur 2,8 N/m, 40 N/m et 48 N/m (tableau V.1). Un ajustement de la partie initiale de la courbe d'approche, par un polynôme de degré 3/2 suivant l'équation II.9 Chapitre 2.C.1, permet de déterminer un module d'indentation. Les valeurs obtenues sont assez proches des valeurs macroscopiques en ce qui concerne les matériaux les plus souples (polyuréthane et polyéthylène), mais l'erreur est très importante pour des matériaux de rigidité supérieure. Les causes sont multiples : les valeurs prises pour le rayon de la pointe et pour la raideur du levier sont celles fournies par le fabricant. Dans le cas de la raideur, l'erreur peut être de 100 %, mais reste *a priori* invariable dans le temps, tandis que le rayon de la pointe peut quant à lui rapidement évoluer au cours des essais. La valeur de départ (considérée comme constante dans cette série d'essais préliminaires) n'est donc de toute évidence pas réaliste après quelques essais. Néanmoins l'effet d'une erreur de mesure du rayon sur les valeurs du module estimé n'est pas complètement évident. Une autre source d'erreur est le fait que le comportement local du matériau ne soit pas purement élastique ce qui entraîne une sous-estimation du module d'indentation. Il faudrait alors utiliser des techniques de type indentation avec exploitation de la pente initiale au retrait de la pointe (voir Chapitre 4.B.2). Les autres sources d'erreur sont principalement liées à l'erreur de mesure sur les courbes force/déplacement qui ne sont pas toujours aussi bien définies que dans les exemples donnés ici, du fait sans doute de l'état de surface des échantillons (rayures, poussières...). A noter que les échantillons avaient été réalisés plusieurs mois voire plusieurs années auparavant, ce qui a pu contribuer à une certaine altération de leurs caractéristiques mécaniques d'origine [Arinero, 2003].

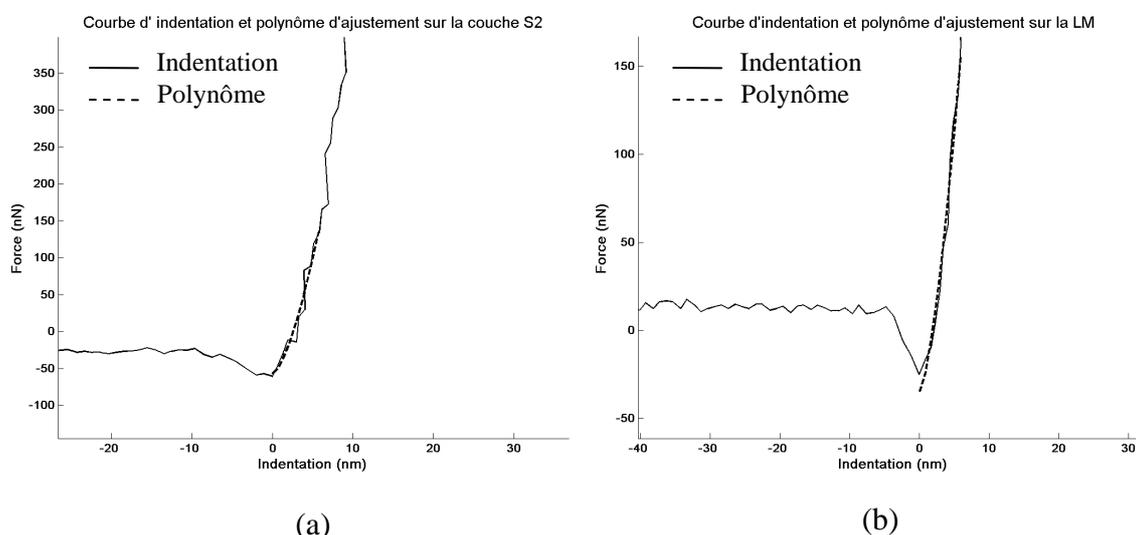


fig. V.7: courbes d'indentation réalisée sur a) la couche S2 et sur b) la lamelle mitoyenne. Nous avons estimé le module d'indentation à 3,3 GPa et 3,1 GPa respectivement.

Dans le cas des essais sur le bois (fig. V.7), les valeurs estimées du module d'indentation sont inférieures à celles obtenues dans la littérature par nanoindentation (voir Chapitre 1.B.5). Les problèmes peuvent être similaires à ceux énoncés précédemment. De plus, la raideur du levier est peut-être trop faible par rapport à celle du contact (voir Chapitre 2.C.2) et une solution serait d'utiliser un levier de raideur bien plus importante. De plus, le levier de l'AFM étant incliné, le déplacement de la pointe n'est pas normal à la surface et la mesure est sensible au comportement transverse des couches qui est bien plus faible que le

comportement longitudinal (voir Chapitre 1.B.1). Ceci rend difficile l'utilisation de cette technique dans le cas plus général de matériaux anisotropes. Enfin, cette technique est longue et rend difficile l'imagerie des propriétés. C'est la raison pour laquelle diverses méthodes ont été mises au point, notamment vibratoires, pour pallier ces inconvénients.

Matériaux	Module d'indentation macroscopique (GPa)	Levier 2,8 N/m (GPa)	Levier 40 N/m (GPa)	Levier 48 N/m (GPa)
Polyuréth. 3420	0,005	0,008	0,004	0,005
Polyuréth. 3455	0,11	0,42	0,088	0,05
Polyéthylène	0,26	0,21	0,170	0,43
PMMA	2,2	0,17	0,5	0,2
Soufre α 001	41,8	0,65	3,3	/
Soufre α 010	13,2	4	1,5	/
Soufre α 100	15,9	0,640	1,1	/
Verre	71,8	/	75	/
Or	94,7	/	36	/
Saphir	470,2	/	40	/
Bois (couche S2)	15*	/	/	2,7
Bois (CML)	7*	/	/	3,3

tableau V.1: bilan des modules d'indentation estimés à partir d'essais réalisés sur différents matériaux dont les valeurs des modules d'indentation macroscopiques sont issues de [Arinero, 2003] et pour des leviers de raideur 2,8 N/m, 40 N/m et 48 N/m. A noter que les résultats sur les matériaux les plus rigides (verre, or, saphir) sont des artefacts de mesure, car il n'y a que très peu (voire pas du tout) d'indentation et la déformation de la pointe ne peut plus être négligée.

b) Mode contact résonnant sur le bois

Les études préliminaires sur le bois visaient à vérifier la sensibilité de la méthode sur ce matériau. Nous avons donc réalisé des spectres dans les différentes couches d'une fibre d'un échantillon de châtaignier, et nous avons pu constater, comme dans la figure V.6 que la fréquence de résonance diffère d'une couche à une autre (fig. V.8).

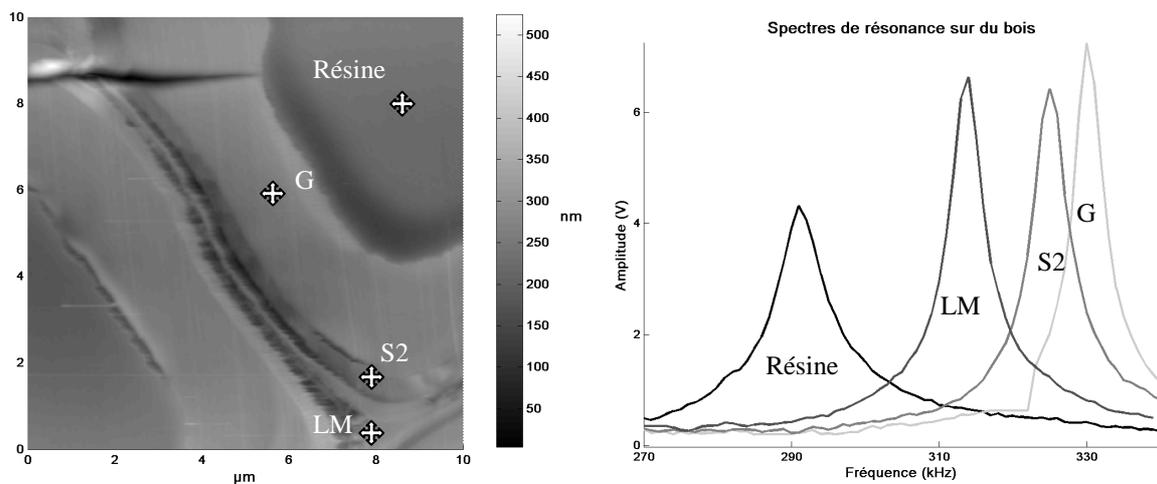


fig. V.8: image de topographie AFM d'un échantillon de bois de tension de châtaignier et spectres de résonance réalisés dans les différentes couches de la paroi cellulaire suivant les points repérés sur la topographie.

Dans la plupart des cas la couche G entraîne la résonance du levier à la plus haute fréquence, la couche S2 à une fréquence généralement en moyenne légèrement inférieure, mais avec plus forte dispersion que dans le cas des autres couches. L'origine de cette dispersion sera discutée plus en détails dans le Chapitre 5.B.3.

Nous avons testé la méthode du contact vibrant sur différents matériaux avec des microleviers de différentes raideurs. Ceux de raideurs 2,8 N/m donnent des résultats mesurables et qualitativement en accord avec ce que nous attendions (les matériaux les plus rigides entraînent une fréquence de résonance plus élevées que les matériaux les plus souples). Nous avons aussi essayé des leviers de raideur bien plus élevée (40 N/m) qui entraîne des fréquences de résonance supérieure à 1 MHz que la bande passante limitée de l'amplificateur à détection synchrone ne permet pas de mesurer.

Les premiers essais sur le bois ont permis de valider la sensibilité de la méthode par l'observation de fréquences de résonance bien définies en fonction de la couche cellulaire considérée, comprises entre celles obtenues sur les matériaux les plus souples (polymères), et celles obtenues sur les plus rigides (verre) (tableau V.2). Nous avons généralement pu constater que la fréquence de résonance est la plus basse sur la lamelle mitoyenne, puis sur la S2 et sur la G. Il semble toutefois difficile de départager les couches S2 et G car nous avons pu observer parfois que la fréquence de résonance de la S2 est la plus haute

Matériaux	Levier 1	Levier 2
Polyuréthane (pu3455)	272	313
PMMA	323	345
Polyéthylène	285	309
Verre	344	360
Couche G	327	356
Couche S2	327	350
LM	316	342
Résine d'enrobage	306	340

tableau V.2: bilan des fréquences de résonances (en kHz) obtenues sur différents matériaux avec deux leviers de raideur 2,8 N/m et un rayon de pointe de 10nm (données fabricant). On observe que les fréquences ne sont pas les mêmes selon le levier suite à une différence de raideur du microlevier. Dans les deux cas, on observe à peu près la même répartition des fréquences entre les différents matériaux. On note que les fréquences obtenues sur le bois sont comprises entre celles obtenues sur le PMMA et celles du verre. La fréquence de résonance de la couche G est en général supérieure à celle de la couche S2.

c) Conclusion

Ces premiers résultats sur des matériaux de nature différente nous ont permis de nous familiariser avec différentes méthodes AFM. La technique de nanoindentation par AFM semble cantonnée à l'étude de matériaux relativement souples et plutôt isotropes, mais se révèle inadéquate dans le cas des couches de la paroi cellulaire du bois du fait de leur raideur et de leur anisotropie. Les techniques d'imagerie en topographie ont permis de mettre en avant les défauts de préparation des échantillons au tout début de notre travail ainsi que certains effets de coupe. Enfin, la méthode vibratoire (spectres de résonance et imagerie en amplitude de vibration à une fréquence donnée) permet de mettre en évidence des contrastes de rigidité entre les matériaux, mais aussi et surtout entre les différentes couches de la paroi cellulaire, nous permettant d'envisager leur usage pour la quantification des propriétés viscoélastiques du bois à l'échelle des cellules.

B. Quantification des résultats

1. Quantification des propriétés viscoélastique des couches de la paroi cellulaire à partir des spectres de résonance

La cartographie du module d'indentation à partir de la cartographie de fréquence de résonance nécessite l'emploi de modèles de vibration du microlevier en contact (voir le Chapitre 3.A.3). Comme nous avons pu le constater lors des essais sur les matériaux de référence, l'utilisation de modèles théoriques de vibration de poutre peut donner des résultats convenables pour peu que le modèle de contact soit valide. Ce dernier point est crucial et nécessite encore des recherches qui sortent du cadre de cette thèse. Dans le but de quantifier la rigidité du bois, nous avons utilisé des matériaux étalons dont les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique sont connues (Chapitre 4.B) et sur lesquels ont été réalisés des spectres de fréquence pour déterminer la valeur la réponse du microlevier (type Arrow FMR, dimensions $224 \times 23 \times 3 \mu\text{m}^3$, fréquence de résonance à l'air : 75 kHz) en fonction de la raideur de contact pour une force moyenne de 180 nN (Chapitre 3.B.3). La raideur de ce levier a été mesurée à 2,8 N/m par la méthode du bruit thermique et son rayon de courbure estimé à 50nm à l'aide d'un réseau de calibration de type TGT (Chapitres 3.B.1 et 3.B.2). Lors de cette série d'essai, les matériaux de référence utilisés étaient issus des travaux de thèse Richard Arinero [2003] et ne correspondent pas aux matériaux calibrés dans la Partie 4.B qui n'étaient pas encore disponibles. Leurs propriétés mécaniques (tableau V.3) avaient alors été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre en cisaillement pour les polymères (le coefficient de Poisson utilisé pour déterminer les modules d'Young et d'indentation étaient compris entre 0,375 et 0,5) et par méthode ultrasonore pour le verre (de coefficient de Poisson 0,2).

Matériaux	Module d'indentation (GPa)	Fréquence de résonance (kHz)
pu3455	0,14	305
polyéthylène	1,2	313
pmma	4,9	350
verre	62	370

tableau V.3: mise en parallèle des modules d'indentation et des fréquences de résonance obtenues sur les matériaux de référence utilisés pour déterminer le module d'indentation des différentes couches de la paroi cellulaire du bois.

Ainsi, connaissant les valeurs de fréquence de résonance et de module d'indentation, on peut tracer une courbe de correspondance sous forme d'une loi de puissance (eq. V.1) entre ces deux grandeurs qui nous servira de courbe d'étalonnage (fig. V.9) :

$$f_{\text{résonance}} = 322,42 \times M_0^{0,0342}, \quad (V.1)$$

avec la fréquence en kHz et le module d'indentation en GPa.

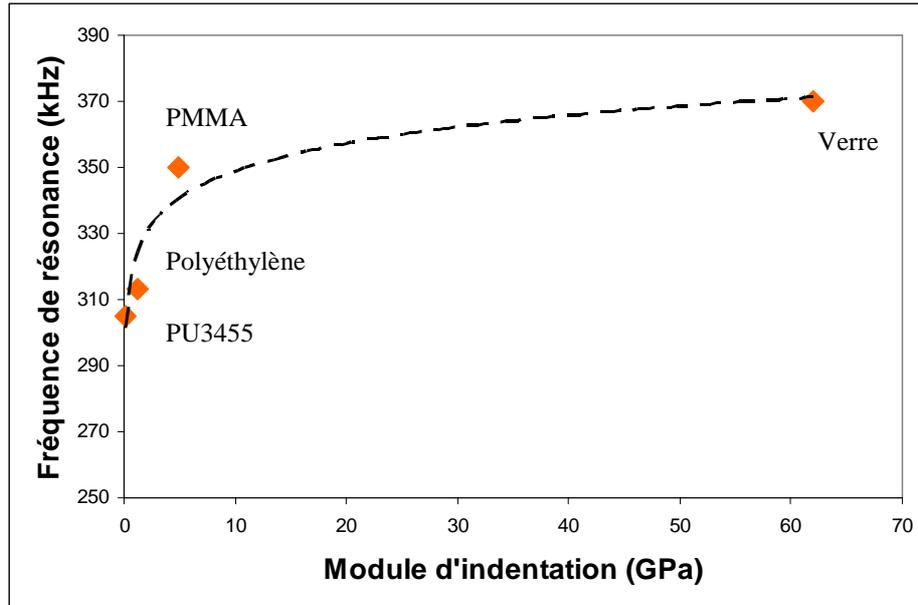


fig. V.9: courbe de correspondance sous forme d'une loi de puissance entre le module d'indentation et la fréquence de résonance du microlevier lors d'essais réalisés sur des matériaux de référence.

A l'aide du même microlevier et dans les mêmes conditions expérimentales (on considère le rayon de courbure de la pointe comme constant), nous avons réalisé des spectres de résonance (fig. V.10) sur les différentes couches de la paroi cellulaire de bois de tension de châtaignier (fig. V.11) avec la même force moyenne de 180 nN. On estime, par l'intermédiaire de la loi de puissance, les modules d'indentation. On estime aussi l'inverse des facteurs de qualité (voir le Chapitre 3.A.2) pour avoir un ordre d'idée de la dissipation par viscosité (*i.e.*, $\tan \delta$, voir Chapitre 4.B.1) des différentes couches (tableau V.4). Ainsi la résine d'enrobage semble plus visqueuse que les couches de bois, tandis que les valeurs obtenues sur les différentes couches montrent que la lamelle mitoyenne semble plus visqueuse que les couches S2 et G ce qui est cohérent avec la structure plus amorphe sans cellulose cristalline de la lamelle mitoyenne.

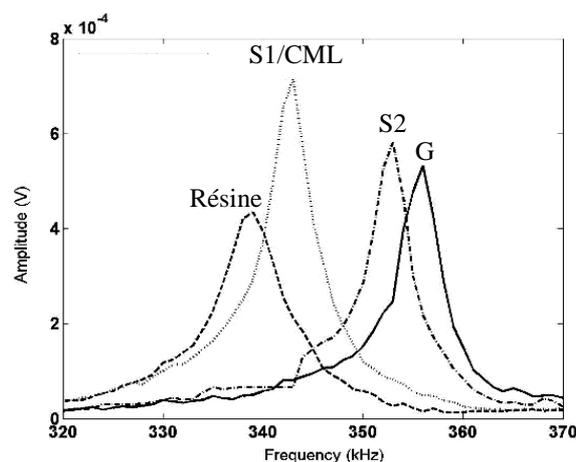


fig. V.10: spectres de résonance obtenus sur les différentes couches d'une fibre de bois de tension de châtaignier (fig. V.11). A partir de la valeur des fréquences de résonance, on en déduit, par comparaison avec des matériaux de référence, la valeur correspondante du module d'indentation longitudinal.

Matériaux	Fréquence de résonance (kHz)	Module d'indentation (GPa)	Q^{-1}
Résine	$338 \pm 0,5$	$5 \pm 1,5$	$0,013 \pm 0,002$
S1/CML	$341 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	$0,009 \pm 0,003$
S2	$352 \pm 0,5$	$13 \pm 0,5$	$0,006 \pm 0,003$
G	$354 \pm 0,5$	$15 \pm 1,5$	$0,009 \pm 0,003$

tableau V.4: modules d'indentation longitudinaux déduits des fréquences de résonance et de la loi de puissance. L'inverse du facteur de qualité Q donne une estimation de la dissipation par viscosité de la couche considérée. L'incertitude ne correspond qu'aux écarts constatés entre trois mesures différentes.

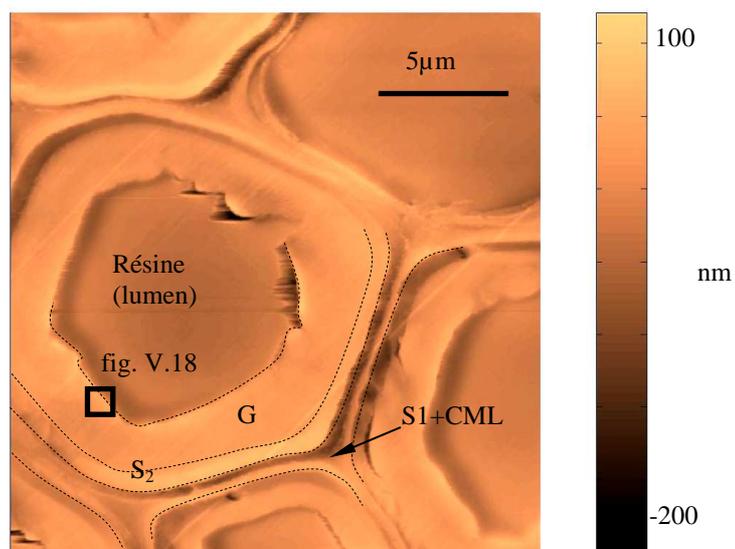


fig. V.11: image de topographie AFM de la zone d'étude dans du bois de tension de châtaignier.

2. Cartographie des propriétés mécaniques du bois

L'amplificateur à détection synchrone permet d'acquérir les parties réelle et imaginaire du signal de vibration du microlevier par rapport à l'excitation au cours du balayage de la surface du matériau à une fréquence d'excitation fixe. Le choix de cette fréquence d'excitation doit se faire en fonction des couches que l'on veut observer (voir Chapitre 3.A.4). En effet, pour pouvoir calculer la fréquence de résonance à partir des parties réelle et imaginaire du signal des photodiodes (ou amplitude et déphasage par rapport à l'excitation), il faut que la fréquence d'excitation ne soit pas trop éloignée de la fréquence de résonance du matériau. Dans le cas contraire l'amplitude du signal est quasi-nulle et le déphasage nul ou valant 180° . Ainsi, dans le cas de la figure V.12, nous nous intéressons surtout aux couches S2, G et, dans une moindre mesure, S1/CML et une fréquence intermédiaire de 350 kHz a été choisie. A cette fréquence, l'amplitude de vibration sur la résine est faible et le déphasage proche de 180° , ce qui ne permettra pas de cartographier de façon fiable les propriétés de celle-ci. Après mesure, un traitement mathématique (voir Chapitre 3.A.4) permet de reconstruire une cartographie de la fréquence de résonance et de la largeur à mi-hauteur du pic des spectres de fréquence à partir des images des parties réelle et imaginaire. De la même manière que pour les spectres de résonance, on utilise la même loi puissance (obtenue à partir d'essais menés sur des matériaux de référence) pour en déduire une cartographie de module d'indentation. De même, on peut tracer une cartographie de l'inverse du facteur de qualité qui donne une estimation de la dissipation supposée uniquement due à la viscosité du matériau. Ces différentes étapes sont présentées sur la figure V.12 dans le cas des essais sur le bois de tension de châtaignier (fig. V.11).

Sur toutes les images de la figure V.12, on peut distinguer les différentes couches de la paroi cellulaire de façon bien plus nette que sur la topographie de la figure V.11, en particulier en ce qui concerne la distinction entre la couche S1 et la lamelle mitoyenne CML. La cartographie des modules d'indentation montre une bonne correspondance avec les valeurs obtenues à partir des spectres de résonance (tableau V.4), mais on peut toutefois noter que la couche S2 présente des variations de module (voir partie suivante). On constate aussi la présence au sein de la couche G de deux parties (indiquées par les flèches) de rigidité légèrement différentes. On ne sait pas actuellement si cette variation est naturelle ou si elle est due à une pénétration plus importante de la résine dans la paroi à cet endroit. La cartographie de l'inverse du facteur de qualité par contre n'est pas en accord avec les résultats obtenus à partir des spectres. En effet, les spectres montraient que la lamelle mitoyenne était la couche la plus visqueuse tandis qu'on constate l'inverse sur la cartographie. Une raison peut être le choix de la fréquence d'excitation du microlevier qui est trop éloignée de la fréquence de résonance de la lamelle mitoyenne et ne permet pas une bonne reconstruction de l'image dans cette couche (comme dans la résine, pour laquelle on remarque que les images sont très bruitées et absolument pas représentatives de ses propriétés).

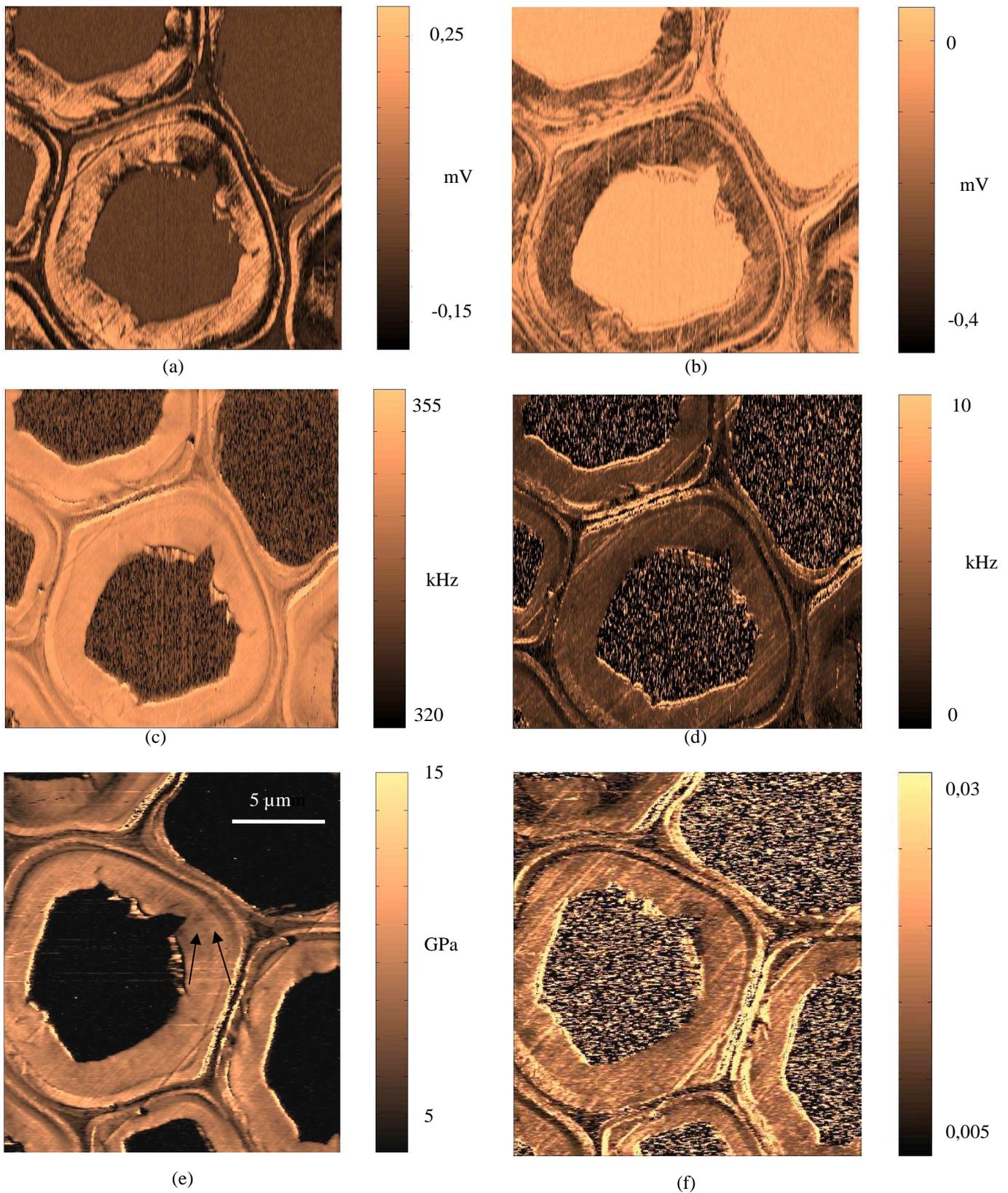


fig. V.12: les cartographies des parties réelle et imaginaire (a et b) permettent de déduire les cartographies des fréquences de résonance et de largeur à mi-hauteur (c et d), desquelles on peut déduire les cartographies de module d'indentation longitudinal et d'inverse du facteur de qualité (e et f).

3. Mise en évidence des artefacts de coupe sur les propriétés mécaniques apparentes du bois

Nous avons pu observer dans les précédents exemples que la mesure de la fréquence de résonance à partir des spectres plaçait dans certains cas la couche G au dessus de la S2 et inversement dans d'autres cas. L'hypothèse que nous avons faite est que ceci était dû à un effet de coupe. En effet, on constate sur l'image de topographie (fig. V.13) que la hauteur de la couche S2 est variable, contrairement à celle des autres couches, suivant une symétrie "cylindrique" (variation continûment croissante puis décroissante lorsque l'on tourne autour de l'axe de la cellule), que cette variation est la même pour toutes les cellules (*e.g.*, hauteur minimale/maximale du même côté) et que les extrémums sont obtenus approximativement suivant la direction perpendiculaire à la direction de coupe. Dans la couche S2, les microfibrilles sont disposées en hélice (généralement avec un pas à droite ou Z) avec un angle compris entre 5 et 30° [Clair, 2001] par rapport à la direction longitudinale de la cellule. Ainsi, lorsque le couteau en diamant vient couper la couche, l'angle qu'il forme avec les microfibrilles varie tout autour de la cellule (fig. V.15). Lorsqu'il coupe les microfibrilles à "rebrousse-poil", le couteau a tendance à relever légèrement les microfibrilles avant la coupe, puis une fois celle-ci effectuée, les microfibrilles reprennent leur position initiale induisant une surface de coupe plus basse que la position réelle du tranchant du couteau. Inversement, lorsque le couteau coupe dans le sens des microfibrilles, il a tendance à les aplatir avant la coupe, puis lorsque celle-ci est effectuée, les microfibrilles reprennent leur position initiale induisant une surface de coupe plus haute [Hanley et Gray, 1994]. Cet effet est *a priori* d'autant plus important que l'angle des microfibrilles est grand. C'est la raison pour laquelle l'effet sur la couche G est quasiment nul en raison de son angle des microfibrilles qui est proche de 0° et donc constant par rapport à la direction de coupe.

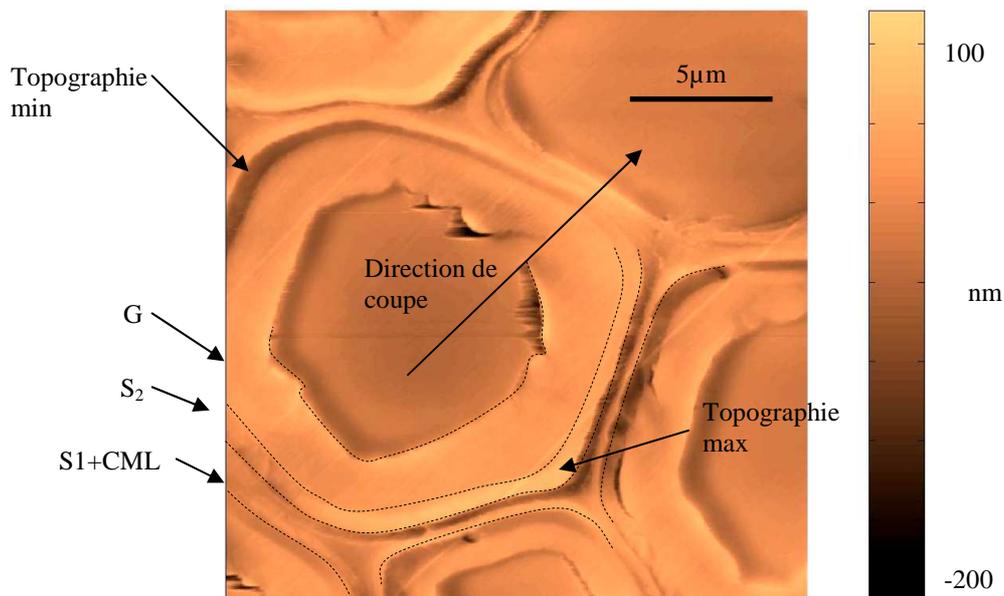


fig. V.13: image de topographie AFM : mise en évidence de l'effet de coupe. On constate que la couche S2 présente une variation de topographie (qui est répétable dans toutes les cellules voisines) qui se distribue de part et d'autre de la direction de coupe (vérifiable par les légères traces qu'a laissées le couteau).

Néanmoins, cet effet de coupe ne suffit pas seul à expliquer les variations de module d'indentation dans la couche S2. Ceci est d'autant plus vrai que les positions extrêmes des modules d'indentation ne se situent pas au même endroit que les extremums de la topographie comme on peut le voir sur la figure V.14.

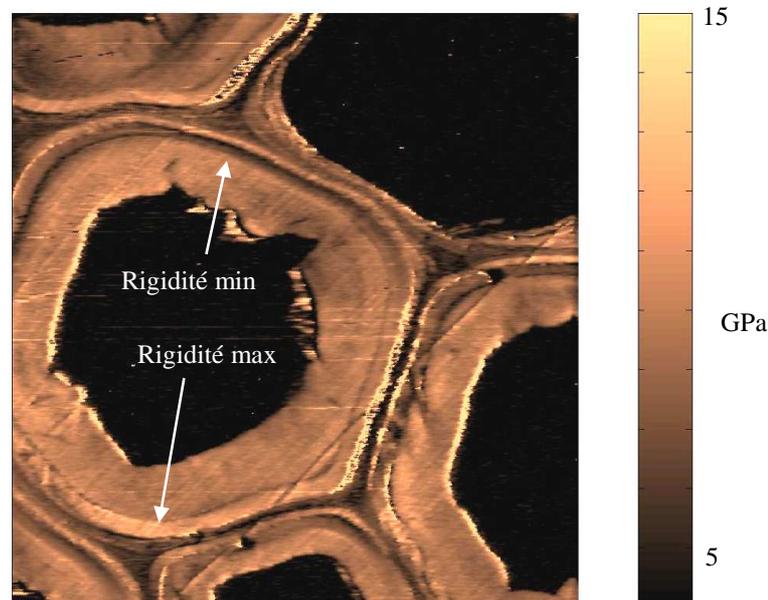


fig. V.14: images de module d'indentation et de l'inverse du facteur de qualité. On remarque que les propriétés de la couche S2 varient tout autour de la cellule mais qu'on ne peut pas tout à fait superposer cette variation à celle observée sur les images de topographie. On peut supposer qu'il y a non seulement un effet dû à l'angle de coupe, mais aussi un effet dû à l'orientation de la fibre elle-même (coupe non orthogonale).

La raison de cette variation du module semble en fait due à une coupe non orthogonale de la cellule par rapport à son axe. En effet lors de la mise en position de l'échantillon de bois dans la capsule pour l'enrobage puis sa mise en position dans le microtome, un angle de désalignement de quelques degrés de l'axe de la fibre par rapport à la normale au plan de coupe est tout à fait possible. Pour une couche comportant un AMF non nul ceci induit un AMF apparent par rapport à la normale à la surface de coupe (et donc par rapport à la direction de l'essai en microscopie à contact résonnant) qui, suivant la position angulaire dans la couche par rapport à l'axe de la cellule, induit une variation du module d'indentation longitudinal comme l'on montré expérimentalement Konnerth *et al.* [2009] (fig. V.15).

Ce défaut d'orthogonalité joue aussi sur l'effet de coupe que nous avons vu précédemment en particulier en accentuant l'effet "rebrousse-poil" (fig. V.16). On peut constater alors que non seulement la hauteur de la couche change, mais aussi que son état de surface devient particulièrement rugueux [Hanley et Gray, 1994].

La cartographie de fréquence de résonance montre un déplacement de la fréquence de résonance (fig. V.17) et confirme l'influence de l'effet de coupe sur la fréquence de résonance du microlevier en contact avec la couche S2. Ainsi la zone qui est la plus affectée par la coupe, présente une topographie globalement plus basse et un angle de microfibrilles apparent plus fort, le comportement mécanique de la couche est donc fortement influencé par la matrice (plus souple) et moins par les fibres (plus rigides), ce qui induit la baisse de la fréquence de résonance.

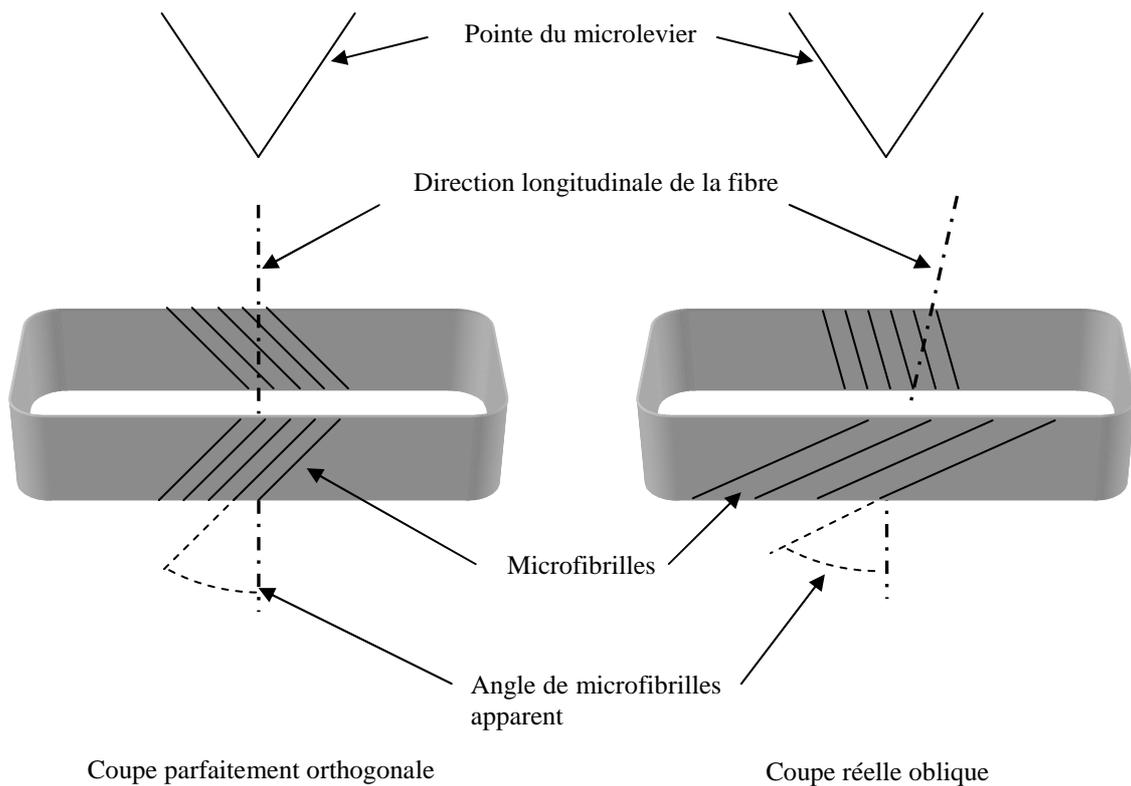


fig. V.15: influence du défaut d'orientation de la fibre pendant la coupe sur l'angle apparent de microfibrilles. Dans le cas d'une coupe parfaitement orthogonale, la valeur de l'angle reste la même en tout point de la couche, tandis que dans le cas d'une coupe oblique, l'AMF apparent change suivant la position dans la couche ce qui a pour effet de faire varier la rigidité apparente de la couche S2 selon l'endroit considéré. D'après Konnerth et al. [2009].

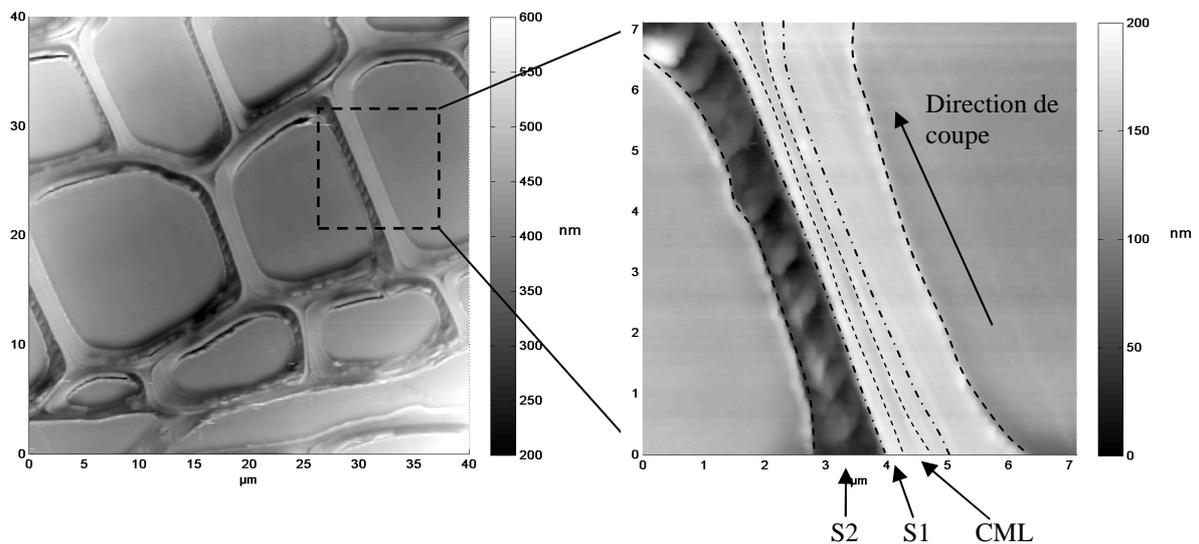


fig. V.16: images de topographie en AFM : effet d'une coupe oblique avec un angle d'environ 20° par rapport à la direction longitudinale de bois de châtaignier. On constate que la couche S2 dans ce cas, est la seule couche affectée par cette coupe oblique, avec d'un côté une topographie largement influencée, et de l'autre une topographie similaire aux autres couches. Ces images montrent non seulement que la hauteur de la couche est affectée, mais aussi son état de surface (forte rugosité).

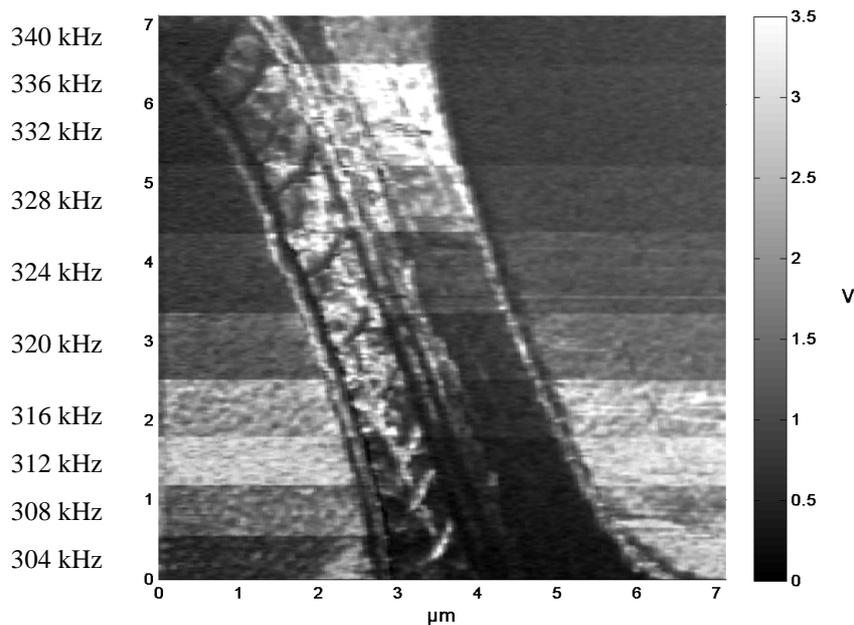


fig. V.17: influence de la coupe oblique à fort angle sur une cartographie de contraste mécaniques lors d'un essai en mode contact vibrant. La fréquence de résonance est plus faible dans la partie de la couche S2 la plus affectée par l'effet de coupe.

Nous avons réalisé des images de dimensions très réduites pour explorer les couches cellulaires à l'échelle des microfibrilles. La figure V.18 montre des vues rapprochées de la figure V.11. On y observe la topographie, les cartes de module d'indentation et d'inverse de facteur de qualité de la couche G. Les images de microscopie à contact résonnant montrent des détails que l'image de topographie n'affiche pas. On peut ainsi voir une légère topographie due à la lame du couteau en diamant lors de la coupe, mais aussi des structures de dimension caractéristique d'environ 50 à 100nm. Celles-ci pourraient être des paquets de microfibrilles dont les dimensions sont environ 20nm [Falhén and Salmén, 2005; Ruelle *et al.*, 2007] mais qui, du fait de l'effet typique de dilatation par la pointe du microlevier, apparaissent plus grosses. On peut aussi noter l'effet de la rugosité, avec un module d'indentation qui semble plus élevé au sommet d'une aspérité qu'ailleurs en raison d'un rayon de contact inférieur à celui attendu. La différence de rigidité entre les fibres et la matrice pourrait aussi avoir un effet, mais si on considère le rayon de la pointe et l'espace entre les paquets de microfibrilles, il est peu probable que la pointe touche la matrice dans le cas présent.

La méthode de microscopie à contact résonnant s'avère donc être un outil très intéressant dans le domaine mécanique, et plus particulièrement dans le cas du bois du fait de la possibilité de descendre très bas dans les échelles, et donc pouvoir étudier le comportement des différentes couches, ce qu' a priori aucune autre méthode ne semble être en mesure d'atteindre. On peut ainsi espérer un jour parvenir à explorer le domaine des microfibrilles. Il faut toutefois être en mesure d'expliquer complètement les phénomènes liés à la réalisation de la coupe, particulièrement l'effet "sens du poil" et "rebrousse-poil" qui semblent à l'origine des contrastes de rigidité de la couche S2. Ceci fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie par modélisation numérique.

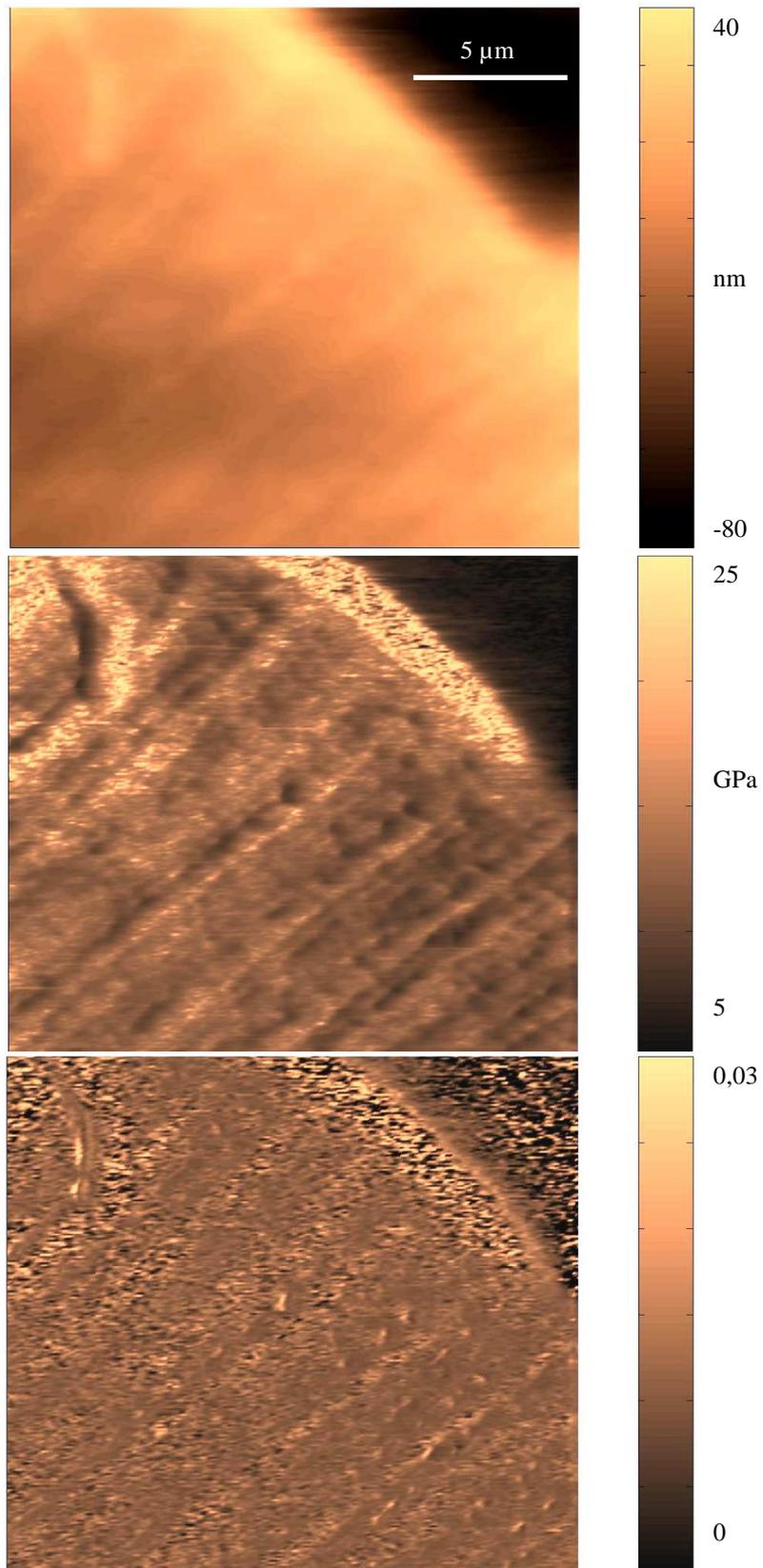


fig. V.18: vues rapprochées issues de la figure V.10 représentant les images de topographie, de module d'indentation et d'inverse de facteur de qualité de la couche G.

4. Vers la détermination de la matrice de rigidité de la paroi cellulaire

Les exemples montrés jusqu'ici ont été obtenus sur des coupes transversales. Pour caractériser complètement la matrice de rigidité d'un matériau anisotrope, il faut mesurer sa rigidité dans différentes directions (dont le nombre reste à définir pour un matériau orthotrope comme le bois). C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point le protocole de préparation des échantillons sous formes de planchettes dont les fibres sont orientées dans différentes directions (voir Chapitre 4.A.1). Ainsi, en un seul échantillon, nous avons accès à autant de directions différentes que d'échantillons. Nous avons réalisé des images de topographie de planchettes transverse (fig. V.19), oblique (fig. V.19) et longitudinale (fig. V.20). On peut constater que la coupe transverse est correcte avec une topographie conforme aux précédents essais. Par contre la coupe oblique présente de nombreuses fissures sur toute la surface et trouver une zone peu endommagée a été difficile. Peut être que ce type de préparation entraîne un effet de bord plus important que dans le cas des coupes transversales. Enfin, la coupe longitudinale montre les fibres allongées, mais il reste délicat de se repérer et de replacer chaque couche à sa place. On note donc la présence de deux fibres, une présentant l'ensemble des couches de sa paroi, et l'autre seulement un morceau de sa couche G. Sur la première fibre, on peut observer que la résine présente dans le lumen s'est en partie détachée lors de la coupe, on peut donc observer l'intérieur du lumen. Sur la vue intermédiaire, on observe les couches G des deux fibres, et on peut remarquer l'effet de la coupe sur l'aspect de la surface de cette couche, avec pour la fibre du haut une surface relativement lisse et pour la fibre du bas l'apparition de motifs et une topographie globalement plus basse. Enfin, la vue la plus proche montre comment les microfibrilles de la couche G de la fibre du bas se sont relevées lors de la coupe

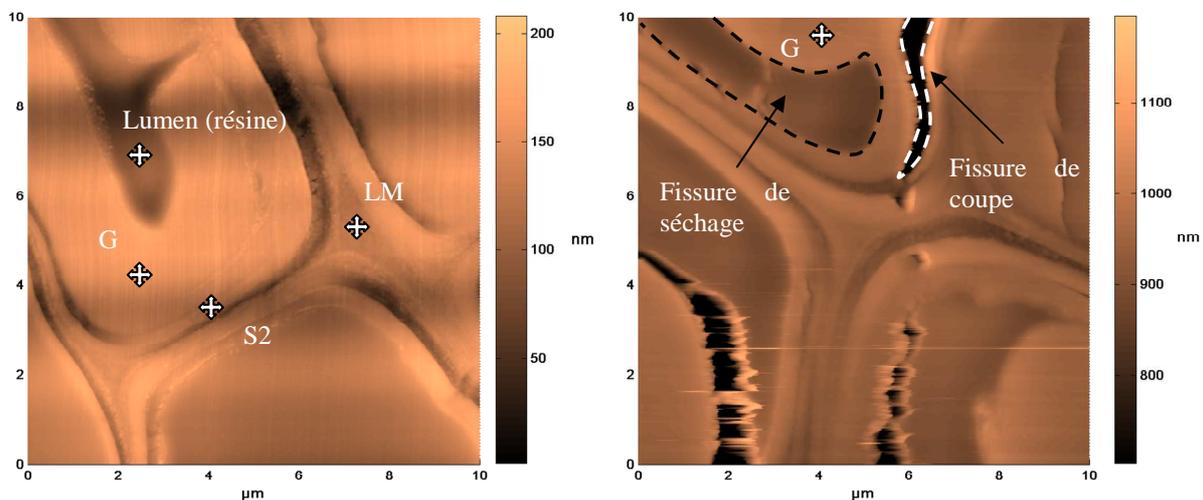


fig. V.19: coupe transverse et oblique. La coupe transverse est correcte, on peut observer toutes les couches de la paroi cellulaire. La coupe oblique par contre montre de grosses fissures apparues lors de la coupe au couteau en diamant, mais aussi des déchirures de la couche G apparues avant l'inclusion dans la résine, qui sont ensuite remplies de résine.

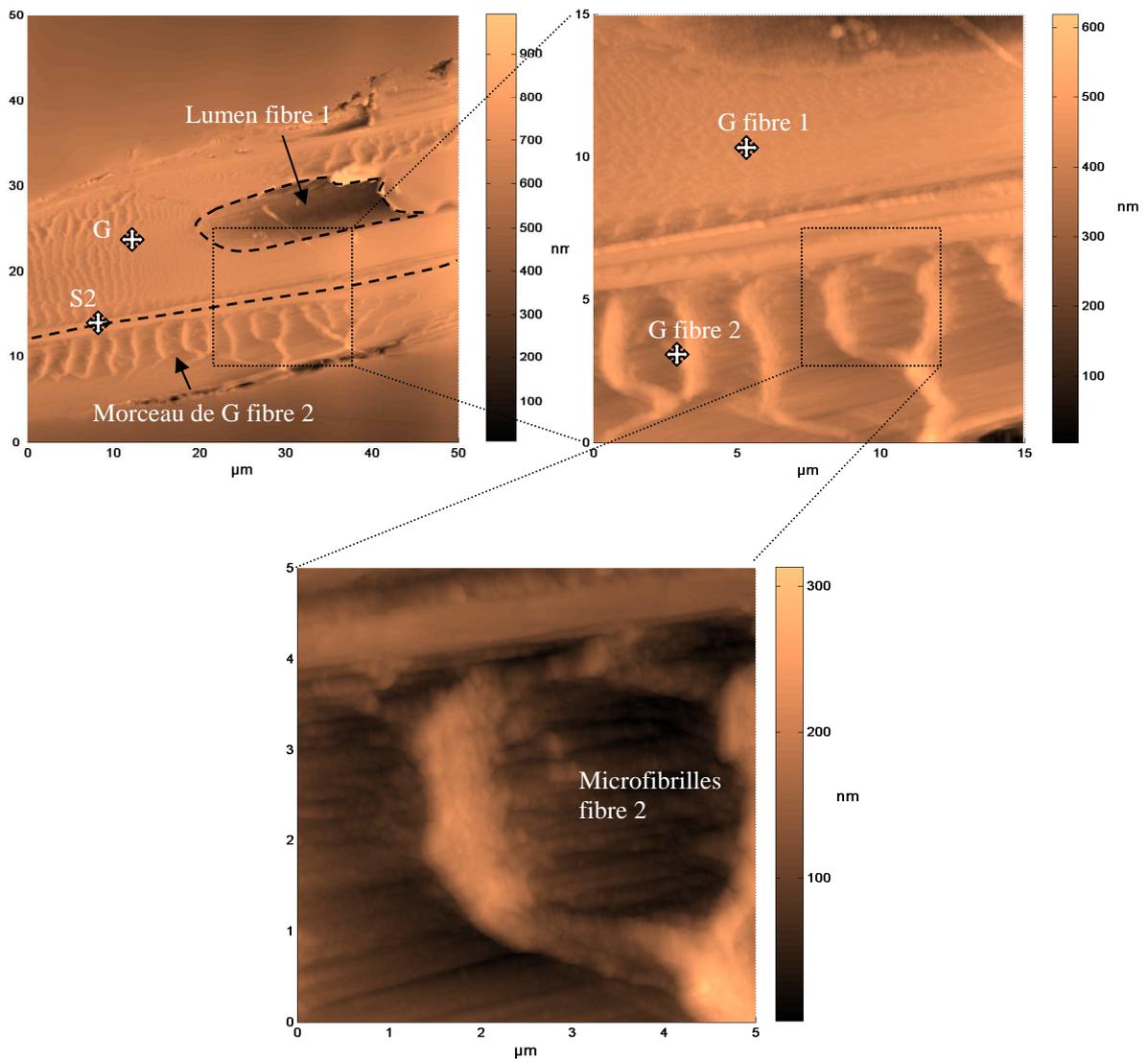


fig. V.20: coupe longitudinale. On peut observer sur la vue la plus éloignée la forme générale de la coupe, avec la présence d'une fibre complète (en largeur), sur laquelle on peut observer les différentes couches et notamment la G, et un morceau de la couche G d'une deuxième fibre. Les autres vues mettent en évidence la différence de comportement de la couche lors de la coupe.

Nous avons tenté d'appliquer la méthode du contact résonnant sur les différentes coupes mais l'état de surface des coupes oblique et longitudinale est tellement accidenté que la pointe s'est beaucoup détériorée au cours de la manipulation, la comparaison des spectres de résonance dans ces conditions n'est pas représentative des variations de rigidité entre les différentes coupes.

5. Conclusion

La détermination des caractéristiques mécaniques par la méthode du contact résonnant nous a permis d'estimer le module d'indentation des différentes couches de bois. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux issus des différentes études que nous avons rencontrées dans la littérature (fig. V.21), notamment les résultats de Jäger *et al.*. Il faut toutefois noter que dans le cas de cette étude, l'auteur faisait l'hypothèse d'une teneur en eau de 7,5 à 15%, alors que nous ne sommes pas encore en mesure de mesurer le taux d'humidité des échantillons que nous utilisons: même si lors du protocole de préparation, le bois est amené à un état anhydre (voir Chapitre 4.A.3), rien ne garantit que la surface de bois de l'échantillon, après la coupe au microtome, n'absorbe pas de l'eau contenue dans l'atmosphère. L'idée est donc de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée (azote par exemple), pour garantir un état anhydre tout au long des essais. Cette possibilité est tout à fait envisageable car l'AFM que nous utilisons est muni d'une chambre isolée de l'extérieur, dans laquelle il est possible de faire le vide ou de créer une atmosphère.

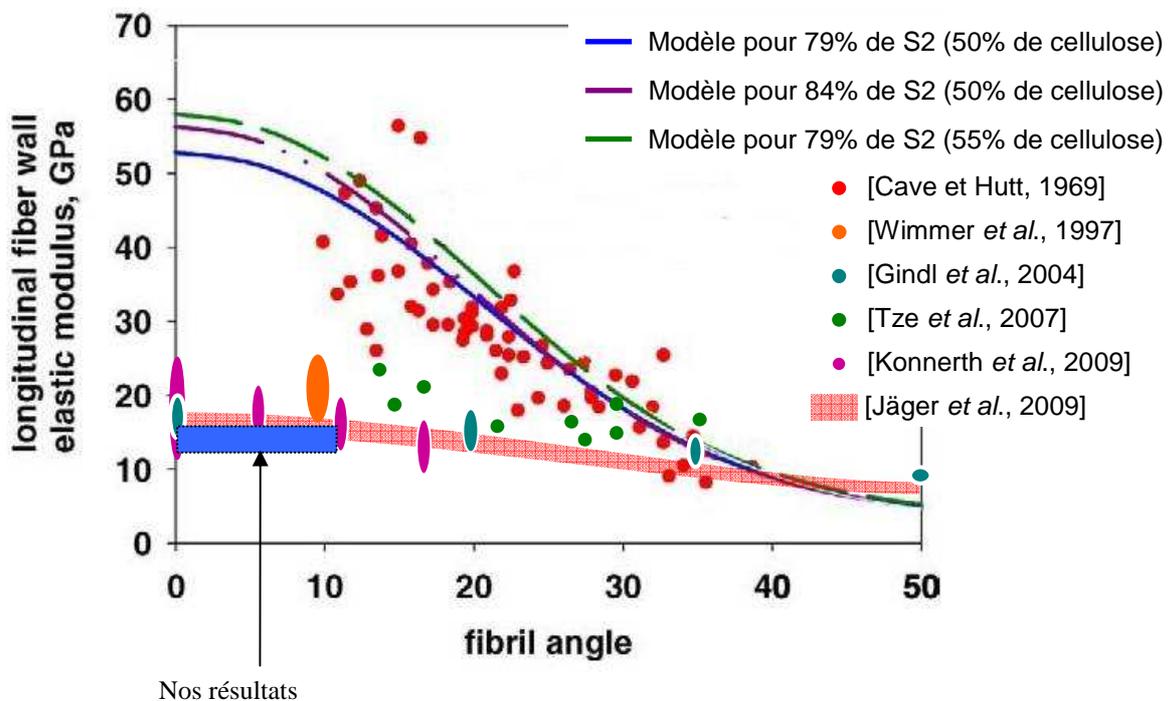


fig. V.21: récapitulations des valeurs d'élasticité et de modules d'indentation issues de la littérature. Nous pouvons constater que nos résultats sont en adéquation avec ceux-ci, que ce soient des résultats expérimentaux ou des modélisations de l'indentation.

Ces résultats nous confortent dans l'idée que la méthode de microscopie à contact résonnant est tout à fait adaptée à l'étude mécanique du bois à l'échelle de la paroi cellulaire, et dans l'avenir, à des échelles encore inférieures. Reste à répondre à certaines questions: quel type de microlevier est le plus adapté à l'étude de ce matériau?

Nous avons pu essayer des microleviers de raideurs et de rayon de pointe divers, qui ont montré des avantages et des inconvénients. On retiendra particulièrement les microleviers équipés de pointe de fort rayon, qui permettent de relever des paramètres moyens sur une plus grande zone mais garantissant tout de même un rayon de contact largement inférieur aux autres méthodes locales (nanoindentation), et les microleviers à pointe de carbone, dont la

durabilité est très largement supérieure à celle des microleviers standards en gardant un rayon de courbure constant plus longtemps. La question du choix de la raideur idéale pour l'exploration du bois devra être approfondie, mais les résultats que nous avons obtenus semblent indiquer qu'elle doit être suffisamment élevée pour que la méthode du contact résonnant soit la plus sensible possible aux variations de raideurs de contact.

Du point de vue de l'échantillon, les résultats ont permis de franchir une étape dans la quantification des propriétés des différentes couches de la paroi cellulaire, mais ont posé de nouvelles questions. Ainsi, si les résultats obtenus sur la couche G sont peu influencés par l'orientation de l'échantillon pendant la coupe, il en est tout autrement de la couche S2 dont le module d'indentation varie en fonction de la zone considérée. Il reste donc à approfondir la question des effets de coupe, qui font à l'heure actuelle l'objet d'une étude par simulation numérique.

Une question reste aussi en suspend, c'est celle de la pénétration de la résine dans les parois et donc son influence sur les propriétés mesurées. Les futurs travaux porteront sur ce problème, en comparant les résultats obtenus avec la résine actuelle, et une autre (résine d'Agar).

La mesure de l'angle des microfibrilles doit aussi faire l'objet d'études plus approfondies pour faire le lien entre ce paramètre et le comportement de la couche S2, et donc mettre en évidence son rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques de parois. La méthode à envisager est la microspectroscopie Raman, qui permettrait de mesurer l'angle des microfibrilles de chaque couche. Cette méthode pourrait de plus être utilisée pour la détermination de la composition chimique locale, ce qui aiderait à identifier la matrice rigidité en parallèle des essais AFM sur les coupes autres que transversales.

Bibliographie du Chapitre 5

- [Archer R.R., Wood Sci Technol 21(2),139, 1987]
- [Arinero R., Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 130, 2003]
- [Chang S.S., Clair B., Gril J., Yamamoto H. and Quignard F, Wood Sci. Technol. 10, 2009]
- [Clair, Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2001]
- [Clair B., Gril J., Baba K., Thibaut B. and Sugiyama J., IAWA J. 26(2), 2005]
- [Falhén J. and Salmén L., Holzforschung 59, 589, 2005]
- [Hanley S.J. and Gray D.G., Holzforschung 48, 29, 1994]
- [Konnerth J., Gierlinger N., Keckes J. and W. Gindl, J Mater Sci, 44, 4399, 2009]
- [Ruelle J., Yoshida M., Clair B. and Thibaut B., Trees 21, 345, 2007]

Conclusions et perspectives

A l'heure où le développement de nouvelles technologies se doit d'être durable, les sciences des matériaux se tournent de plus en plus vers l'utilisation du bois, dont les caractéristiques mécaniques ramenées à sa masse volumique sont excellentes.

Ce matériau fait l'objet d'études scientifiques depuis de nombreuses années qui ont pu mettre en avant l'extrême variabilité de ses caractéristiques mécaniques. Il paraissait donc essentiel d'atteindre une description de son comportement la plus réaliste possible en s'affranchissant de cette grande variabilité. Ainsi, les études actuelles tendent vers la description des propriétés mécaniques du bois à des échelles auxquelles les sources de variabilités sont plus limitées et c'est ce vers quoi tendent les études actuelles, que ce soit en termes d'expérimentation ou de modélisation.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la quantification des propriétés mécaniques du bois à l'échelle de ses cellules, et plus particulièrement des parois de celles-ci. Composées de plusieurs couches, on peut considérer que c'est le niveau élémentaire de ce matériau, auquel de nombreux phénomènes macroscopiques pourront sans doute trouver une explication. Notre approche s'est basée sur l'utilisation de la microscopie à force atomique, et plus particulièrement d'un mode à contact résonnant permettant la détermination de propriétés mécaniques.

L'utilisation de l'AFM requiert des états de surface des échantillons explorés les plus lisses possibles, pour limiter l'influence de la topographie sur les propriétés mécaniques déterminées par la méthode du contact résonnant. C'est la raison pour laquelle la confection des échantillons de bois a fait l'objet de nombreuses améliorations pour atteindre cet état de surface compatible avec l'AFM. Les améliorations futures porteront principalement sur l'évaluation de l'influence de la résine d'inclusion et sa présence éventuelle dans la paroi cellulaire, et éventuellement l'utilisation d'une autre résine et d'un autre protocole d'inclusion. De même, la méthode d'estimation de l'angle des microfibrilles nous a permis de vérifier la présence de couches de bois dont l'angle est pratiquement nul, mais s'avère inadéquate pour une réelle mesure de l'angle des microfibrilles de chacune des couches, l'une des pistes possibles est l'utilisation de la microspectroscopie Raman, qui permet de réaliser des mesures l'AMF *in situ* à une échelle micrométrique sans altération de l'échantillon.

Quantifier les propriétés mécaniques par AFM passe par la calibration des deux grandeurs critiques de sa sonde : la raideur et le rayon de pointe du microlevier. Les données issues des fabricants peuvent être sujettes à une grande incertitude, c'est pourquoi nous avons mis en place plusieurs protocoles de calibration. Pour la raideur, les résultats obtenus sont encourageants et montrent un bon accord des différentes méthodes, nous sommes d'ailleurs très enthousiastes vis à vis de la méthode des leviers de référence, que nous avons améliorée par rapport à la technique originale. Il reste cependant quelques questions auxquelles il faut encore répondre, notamment l'influence de la forme du microlevier. Nous songeons aussi à appliquer le mode contact résonnant à la méthode des leviers de calibration pour dériver vers une technique dynamique et établir la correspondance raideur de contact (représentée par la raideur effective du levier de calibration) et fréquence de résonance du microlevier posé sur le levier de calibration. En ce qui concerne le rayon de pointe, la comparaison des différentes méthodes à notre disposition a montré que, dans le cadre de notre équipement, la méthode la

plus simple à appliquer en tant que routine est l'estimation directe à partir d'images du réseau de calibration composé de pointes de très faible rayon.

L'utilisation des matériaux de référence, calibrés à l'aide de plusieurs techniques, s'avèrent donner des résultats encourageants. Ainsi, la comparaison des méthodes basse fréquence (nanoindentation et DMA) a montré une certaine correspondance entre les propriétés mécaniques macroscopiques et microscopiques. Ceci nous a permis de supposer qu'il en était de même pour le comportement dynamique, même s'il faut rappeler que certains phénomènes, insignifiants macroscopiquement, sont prépondérants à l'échelle de quelques dizaines/centaines de nanomètres (forces d'adhésion, hétérogénéités...). Des améliorations du modèle de poutre en vibration sur une raideur linéarisée de celle du contact sont aussi à envisager, avec notamment la prise en compte de la viscosité du matériau dans le modèle de contact.

La calibration de la réponse vibratoire du levier en contact à partir des matériaux de référence donne des résultats très intéressants qui montrent que le choix du microlevier est primordial. Les données expérimentales vérifient la courbe de correspondance fréquence de résonance/raideur de contact, à une translation près en raideur de contact, qui provient sans doute d'une mauvaise estimation du rayon de la pointe ou des conditions réelles de contact, et donc de la raideur de contact. L'amélioration de l'estimation de ce paramètre sera primordiale dans les études futures et l'estimation de la précision de la mesure finale de cette raideur, et en conséquence du module réduit du contact, reste à réaliser.

Le but ultime de cette thèse était de fournir des données quantitatives des propriétés mécaniques des parois cellulaires du bois. Nous avons été en mesure de fournir des estimations des modules d'indentation des différentes parois à l'aide de méthode du contact résonnant. Les résultats sont tout à fait en accord avec les autres résultats de la littérature utilisant des méthodes similaires (nanoindentation). Il faut toutefois rappeler que les modèles de contact utilisés ne prennent pas en considération la nature composite et anisotrope du bois, le module d'indentation longitudinal dépend non seulement des propriétés dans cette direction, mais aussi des propriétés transverses. Des modèles de contact anisotrope existent mais il est nécessaire de valider leur utilisation dans le cas du contact en AFM. De plus, il faut multiplier les directions de sollicitation pour espérer identifier un maximum de paramètres de la matrice de rigidité de la paroi. C'est pourquoi, dans un but exploratoire, nous avons réalisé des échantillons proposant plusieurs orientations, mais les résultats obtenus ne permettent pas encore de tirer de conclusions du fait de l'état de surface particulièrement mauvais dans le cas de coupes longitudinale et oblique. Ceci fera bien entendu l'objet d'études plus poussées dans le futur et il sera certainement nécessaire d'imaginer d'autres modes de sollicitations pour avoir accès à toute la matrice de rigidité. Une question reste en suspend sur la géométrie idéale que doit avoir l'extrémité de la pointe en fonction de ce que l'on cherche à mesurer et de la topographie de la surface. De plus, il pourrait être envisagé de tenir compte de la topographie (cette donnée étant mesurée au cours des essais) pour corriger la mesure des propriétés mécanique.

Pour finir, les travaux présentés dans cette thèse ont permis de mettre en place un certain nombre de protocoles expérimentaux qui, même s'ils sont perfectibles, donnent une base de travail solide pour les futures investigations du bois aux échelles de la paroi cellulaire, voire inférieures, par AFM. Cette technique, et notamment le mode du contact résonnant, est un puissant outil dans le domaine de la caractérisation mécanique, qui n'a que peu de méthodes concurrentes à ces échelles.

Résumé:

Le bois en tant que matériau présente des propriétés effectives exceptionnelles mais son origine biologique entraîne un manque de stabilité physico-mécanique et biochimique ainsi qu'une grande variabilité d'organisation de ses éléments constitutifs à plusieurs échelles (cerne annuel, tissus ligneux, cellule, paroi cellulaire, matière ligno-cellulosique, macromolécules) qui limitent son utilisation. Nous avons, dans le cadre de cette thèse, utilisé la microscopie à force atomique en tant qu'outil de caractérisation des propriétés mécaniques. Le but était de quantifier les propriétés viscoélastiques de couche de la paroi cellulaire de bois. Les travaux ont porté sur la mise au point de protocoles expérimentaux visant à l'amélioration de la qualité des échantillons de bois, à la calibration de la raideur et du rayon de pointe des microleviers utilisés en AFM et de sa réponse lors de l'utilisation d'un mode AFM particulier: le mode contact résonnant. Les résultats obtenus se situent dans la même gamme que les valeurs issues de la littérature, et laissent entrevoir des développements futurs pouvant apporter des réponses qu'il ne semble pas possible d'atteindre avec les autres méthodes disponibles à l'heure actuelle.

Mots clés:

Microscopie à Force Atomique, paroi cellulaire, bois, propriétés mécaniques

Title:

Study of the mechanical behaviour of wood cell wall by atomic force microscopy

Abstract:

Wood as a material shows exceptional effective properties, but its biological origins give rise to an important lack of physico-chemical and biochemical stabilities and a great variability of the organization of its basic components at various scales (annual ring, woody tissues, cell, cell wall, cell wall component, macromolecules). In this thesis, Atomic Force Microscopy has been used as characterisation tool of the mechanical properties. Quantifying the viscoelastic properties of wood cell wall layers was the goal of this study. New experimental protocols have been developed in order to improve the quality of the wood sample, the calibration of AFM cantilever stiffness and tip radius and of its answer while using a particular AFM mode: the resonant contact mode. Results are in the same range as those found in the literature and future improvements will answer questions that no other technique is capable of at the time being.

Keywords:

Atomic force microscopy, cell wall, wood, mechanical behaviour

Année: 2009

Nom de l'auteur: Karl Bytebier

Laboratoire d'accueil: Laboratoire de mécanique et Génie Civil

UMR 5508 Université MONTPELLIER II

CC 048 Place Eugène Bataillon. 34095 Montpellier cedex 5. France

Tél: +33-(0)4-67-14-96-42. Email: bytebier@lmgc.univ-montp2.fr