



**HAL**  
open science

# Etude de nanoménisques par AFM et MEB : hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l'interface et dynamique de la ligne de contact

Julien Dupré de Baubigny

► **To cite this version:**

Julien Dupré de Baubigny. Etude de nanoménisques par AFM et MEB : hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l'interface et dynamique de la ligne de contact. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. INSA de Toulouse, 2014. Français. NNT : 2014ISAT0032 . tel-01162725

**HAL Id: tel-01162725**

**<https://theses.hal.science/tel-01162725v1>**

Submitted on 11 Jun 2015

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Julien Dupré de Baubigny**

le jeudi 11 décembre 2014

**Titre :**

Étude de nanoménisques par AFM et MEB : hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l'interface et dynamique de la ligne de contact.

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

**Unité de recherche :**

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES - CNRS UPR 8011)

**Directeur(s) de Thèse :**

Thierry Ondarçuhu, directeur de recherche

Marc Legros, directeur de recherche

**Jury :**

Ludovic Bellon, chargé de recherche, rapporteur

Christophe Clanet, directeur de recherche, rapporteur

Cécile Cottin-Bizonne, chargé de recherche, examinatrice

Élie Raphael, directeur de recherche, examinateur

Philippe Tordjeman, professeur des universités, examinateur



*À Louise,*



# Remerciements

*« En fait, vous trempez des spaghetti dans du pétrole. »*

*Christophe Clanet*

Moi, aspirant au grade de docteur, je remercie Ludovic Bellon et Christophe Clanet d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Merci pour leur travail de relecture précise apportant un éclairage très intéressant.

Merci également à Élie Raphaël d'avoir accepté de présider un jury de qualité, merci à Cécile Cottin-Bizonne et à Philippe Tordjman d'en avoir fait partie, et d'avoir animé une discussion fructueuse par vos questions pertinentes.

Moi, habitant du CEMES, je remercie Alain Claverie et André Gourdon de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire de renom et de m'avoir donné tous les moyens nécessaires à la réussite de ces trois années de thèse. Des moyens scientifiques, de part un équipement que beaucoup nous envient, mais également humains, de part la place qu'ils accordent aux doctorants et à leur épanouissement. Je remercie tous les chercheurs et ingénieurs du groupe GNS pour les échanges et discussions enrichissantes, tant professionnelles que personnelles. Merci également aux chercheurs et doctorants non-toulousains avec qui j'ai apprécié collaborer, Jean-Pierre Aimé, Audrey Steinberger, Clémence Devailly, et Michael Benzaquen.

Moi, dépensier de l'argent du contribuable, je remercie l'INSA Toulouse d'avoir financé ma thèse en appui sur l'ANR NanoFluiDyn et sur NEXT qui se trouve être un LABEX obtenu par 6 laboratoires toulousains dans le cadre du PIA mis en place par monsieur Sarkozy et le gouvernement de monsieur Fillon, suite au rapport Juppé-Rocard. En gros merci Alain et Michel.

Moi, utilisateur d'équipements, je remercie tout le personnel techico-scaphandrio-électro-mécano-chimico-micro-nano-picolabo-administratif, ils sont ceux qui nous supportent, ceux sans qui la recherche resterait sur une feuille de papier, ceux sans qui le contribuable paierait moins d'impôt, ceux avec qui la science avance et les ampoules s'allument, ceux avec qui il a toujours été un plaisir d'échanger. Un merci plus particulier à la 'FIB Team' Robin et Philippe.

Moi, étudiant ~~plein de~~ en faculté, je remercie tous mes professeurs qui m'ont guidé sur le chemin de la science, du CP au master, de Mme. Spiegel à Roland Coratger, de la lecture à la physique, ils ont su éveiller en moi une curiosité indispensable à la recherche.

Moi, étudiant-chercheur, je remercie mes pères de recherche. Thierry qui m'a appris comment approcher délicatement une pointe AFM d'un liquide, ou parfois comment lui faire prendre un bain. Marc qui m'a appris à ~~jouer~~ manipuler au nanorobot une pointe sous vide et à maltraiter les capteurs de force (j'ai appris tout seul ce dernier point). Ils m'ont aussi appris les ficelles du métier de chercheur qui - vous m'êtes sympathiques alors je vous les confie - se résument à deux étapes : 1- comment trouver de l'argent en vendant ~~son corps~~ ses recherches comme appliquées au réchauffement climatique du cancer d'Alzheimer ; 2- comment le blanchir pour que des doctorants s'amuse à faire plouf-plouf avec des pointes dans de l'eau.

Au-delà de ça, merci pour les discussions et les échanges scientifiques et humains, sur ces deux plans vous m'avez beaucoup apporté. Un grand merci pour ces trois années passées au CEMES.

Moi, doctorant du CEMES, je remercie mes pairs hors pairs avec qui on a fait la pair, experts du jour et compères du soir, ils m'ont apporté bien plus que ces quelques mots ne saurait leur rendre hommage. Par ordre d'apparition et en toute parité :

Loranne et Maxime : ils sont les confrères de la première heure (bien qu'ainés au laboratoire). Nous avons parcouru ensemble ces trois années de thèse sous l'ombre bienveillante de la Boule et des cocotiers et spas des conférences. Vous voilà maintenant sous de nouveaux horizons, l'une à Philie l'autre à Montpel, mais à jamais liés par ces années, notre amitié perdurera.

Audrey - ou Mamie - et Rémi : arrivés au CEMES avant même que la Boule y étincelle. Ils sont les piliers - que dis-je les gardiens - de ce havre de paix. Merci à Audrey d'avoir partagé mon bureau, il fut bien vide ensuite. Merci à Rémi de nous avoir forcé à aller manger à 12h00, sans toi la science nous aurait fait maigrir.

Agnès et Roman : ils forment à eux deux le cercle des chimistes repentis. L'un a franchi le pas et s'est reconverti dans une activité un peu plus sérieuse, quand à l'autre ce ne saurait tarder : vous rêvez de commander un goûter 'orangeade – BN' en ligne et de le recevoir dans les 30 secondes, non pressé par votre lecteur cd, mais par amour et livré sur un vélo rouge dans la ville rose ? Et bien grâce à SirvoGouter vous pourrez ! Et je n'oublie pas tous les autres chimistes non repentis, ceux dont le prénom commence par C comme chimie et les autres.

Audrey et Marc : ils sont le pep's du laboratoire. Une archéologue étudiant les ptérosaures écrasés pendant la seconde période du crétacé, et un andorran qui habite en France pour payer moins de taxes sur sa moto (et pour enlever la belle couche de liquide que j'ai déposé dans le FIB).

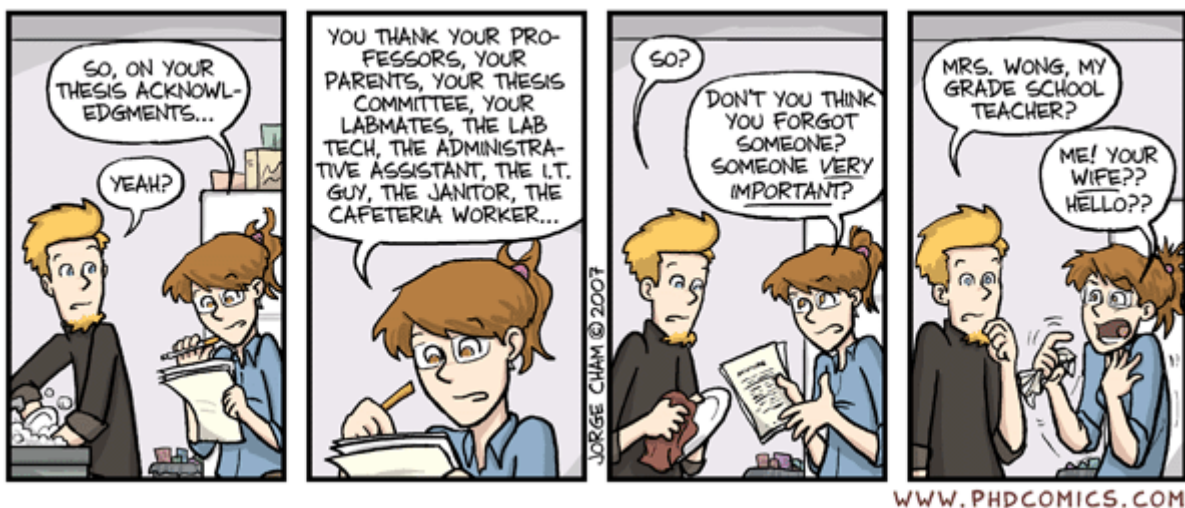
Bien entendu, ils ne sont pas seuls à donner une âme au laboratoire, dans le désordre : Olivier (le grand), Marie (la hyspter), Delphine (la 4-rires), Olivier (le marabout du STM), Roland (le bureau où il fait bon rire), Fabien (le virtualiste de l'AFM), Christine (la chimiste des félins), Chiara (la chimiste de Firenze), Caroline (la petite nouvelle (courage !)), etc. (ceux que j'oublie).

Merci à la Boule de nous avoir protégés, aux barbecues de nous avoir rassasiés, aux écureuils de nous avoir émerveillés, au lapinou mort de nous avoir émus, aux platanes d'avoir fait de l'ombre à ma 4L, au micro-onde de la cantine d'avoir réchauffé mes petits plats (préparés avec amour par Louise), à l'AFM d'avoir fait son boulot d'AFM, aux pointes de n'avoir pas portées plainte pour maltraitance, et aux PhDComics pour avoir égayé les mails.

Moi, ami de mes bros, je remercie mes amis – que dis-je mes frères ! – d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir supporté l'un au primaire, l'autre au collège, le dernier en faculté, et les trois témoignant de mon amour pour Louise. Alexandre ainé dans le doctorat mais maintenant capitaliste, Jonathan concevant notre futur, et Gabriel guidant les âmes curieuses. Je remercie aussi ma jolie-famille de m'avoir accompagné et particulièrement Paul, frère de thèse (mais thèse contrefaite chinoise).

Moi, enfant de mes parents, je les remercie de m'avoir toujours poussé et encouragé, et d'avoir toujours répondu à mes questions “Pourquoi... ?”, “Pourquoi l'énergie dissipée par la ligne triple d'un liquide en translation rapide ralentit son mouvement d'ensemble ?”, ou plus trivialement, “Pourquoi la goutte sur la vitre de la 4L ne va pas à la vitesse de la 4L ?” (qui - je précise - est très rapide).

Merci à tous pour ces trois merveilleuses années  
 Enrichies de chacun de ces moments partagés  
 Remerciement ne veut dire que je vous oublie  
 Car je vous attends dès à présent à Paris !  
 Ici s'achève en image une belle tranche de vie.







# Résumé

Le développement récent de la nanofluidique pose de nombreuses questions concernant les lois et longueurs caractéristiques qui régissent l'hydrodynamique et le mouillage à l'échelle du nanomètre. Pour aborder ce sujet, nous avons utilisé des techniques de microscopies avancées en sondant l'interface liquide/air à l'aide de pointes non conventionnelles. L'AFM utilisé dans le mode oscillant modulation de fréquence (FM-AFM) donne accès, de manière indépendante, à la force exercée par le liquide pendant une approche-retrait, et aux composantes conservatives et dissipatives de l'interaction pointe-ménisque. Des expériences complémentaires menées en microscopie électronique (MEB) permettent de visualiser le nanoménisque créé et de mesurer la force capillaire résultante.

La couche visqueuse entraînée par l'oscillation de la pointe est d'abord étudiée. Le coefficient de friction et la masse ajoutée sont mesurés par FM-AFM en fonction de la viscosité des liquides et de la fréquence d'excitation. Un modèle basé sur une description classique rend compte quantitativement de l'ensemble des résultats expérimentaux permettant ainsi une évaluation du champ de vitesse entraîné par la nanosonde.

Les méthodes développées ont permis d'étudier les caractéristiques de l'interface liquide. Le profil du nanoménisque est modélisé et validé grâce aux observations MEB. La raideur du ménisque mesurée expérimentalement par FM-AFM et décrite théoriquement démontre une dépendance logarithmique avec l'extension latérale du ménisque.

Des résultats préliminaires sont également obtenus avec des pointes de carbone sur lesquelles glisse la ligne de contact, donnant accès à la dissipation dans le nanoménisque et à la ligne de contact, ainsi qu'à l'ancrage sur des défauts uniques, un des problèmes ouverts de la physique du mouillage.

Cette étude démontre que le FM-AFM et le MEB sont des outils pertinents pour sonder quantitativement les propriétés des liquides à l'échelle nanométrique, ouvrant la voie à des études systématiques sur le mouillage à l'échelle nanométrique.

**Mots-clefs** : mouillage, capillarité, ménisque, nanohydrodynamique, AFM, MEB.



# Abstract

## **Nanomeniscus studies by AFM and SEM: hydrodynamics of the viscous layer, elasticity of the interface and dynamics of the contact line.**

The recent development of nanofluidic raises many issues about laws and characteristic lengths governing hydrodynamics and wetting at the nanometer scale. To address this issue, we used advanced microscopy techniques to probe the liquid/air interface with unconventional tips. The oscillating frequency modulation mode (FM-AFM) of the Atomic Force Microscope (AFM) gives independent access to the force applied by the liquid during an approach-withdrawal ramp, and to the conservative and dissipative components of the tip-meniscus interaction. Additional experiments conducted by electron microscopy (SEM) helped visualizing the shape of nanomeniscus to measure the resulting capillary force.

The viscous layer set in motion by the oscillation of the tip is studied first. The friction coefficient and the added mass are measured by AFM-FM as a function of the viscosity of the liquid and of the excitation frequency. A model based on a classical description reflects quantitatively all experimental results enabling an evaluation of the velocity field caused by the nanoprobe.

The developed methods also served to study the properties of the liquid interface. Nanomeniscus profile is modeled and validated through SEM observations. The stiffness measured experimentally by FM-AFM and described theoretically shows a logarithmic dependence with the lateral extension of the meniscus.

Preliminary results are also obtained with carbon tips on which the contact line slides, giving access to the energy dissipation in the nanomeniscus and at the contact line, as well as to the anchoring of single defects, an open issue of wetting physics.

This study demonstrates that FM-AFM and SEM are relevant tools to probe quantitatively the properties of liquids at the nanoscale, opening the way for systematic studies on wetting at the nanoscale.

**Keywords:** wetting, capillarity, meniscus, nanohydrodynamics, AFM, SEM



# Table des matières

Introduction .....	5
Chapitre I    Microscopies et liquides .....	13
I.1    Microscopie à force atomique.....	14
I.1.1    Spectroscopie de force.....	16
I.1.2    Mode contact.....	17
I.1.3    Bruit thermique.....	18
I.1.4    Modulation d'amplitude – AM-AFM.....	19
I.1.5    Modulation de fréquence – FM-AFM.....	21
I.2    Microscopie électronique.....	23
I.2.1    Visualisation et mesures en milieu liquide .....	24
I.2.2    Micromanipulations et mesures de forces .....	26
Chapitre II    Aspects expérimentaux.....	29
II.1    Les liquides .....	30
II.2    Les pointes .....	33
II.2.1    Les pointes commerciales .....	33
II.2.2    Les pointes fabriquées au CEMES.....	34
II.2.3    Le levier.....	37

II.3	FM–AFM : Modulation de Fréquence (ou Non-Contact AFM)	42
II.3.1	Conditions expérimentales	42
II.3.2	Phase-Locked Loop (PLL)	44
II.3.3	Régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID)	44
II.3.4	Protocole de réglage	46
II.4	Microscopie électronique	50
II.4.1	Microscopie électronique en transmission	50
II.4.2	Microscopie électronique à balayage	52
II.5	Conclusion	60
Chapitre III	Modélisation	61
III.1	Modèle	62
III.2	Données expérimentales	63
III.2.1	Déflexion statique	63
III.2.2	Variation de la fréquence de résonance	66
III.2.3	Énergie dissipée	67
III.3	Conclusion	69
Chapitre IV	Étude de la couche visqueuse	71
IV.1	Effet de la viscosité	74
IV.1.1	Données expérimentales	74
IV.1.2	Modélisation	81
IV.1.3	Discussion	92
IV.2	Effet de la taille	100
IV.3	Conclusion	102
Chapitre V	Propriétés mécaniques de l'interface liquide	105
V.1	Cas d'un ménisque « infini »	107
V.1.1	Données expérimentales	107
V.1.2	Modèle	111
V.1.3	Discussion	115

V.2	Cas du ménisque confiné latéralement .....	117
V.2.1	Forme du profil .....	117
V.2.2	Raideur du ménisque.....	118
V.2.3	Observation en microcopie électronique à balayage .....	120
V.2.4	Mesures expérimentales de la raideur du ménisque confiné.....	126
V.2.5	NADIS.....	127
V.3	Discussion.....	129
V.4	Conclusion .....	131
Chapitre VI	Étude de la ligne de contact.....	133
VI.1	Dissipation à la ligne de contact sur un défaut isolé.....	137
VI.1.1	Étude en statique.....	138
VI.1.2	Étude en dynamique .....	139
VI.2	Hystérésis de la ligne de contact.....	144
VI.2.1	Glissement partiel.....	144
VI.2.2	Glissement important .....	147
VI.2.3	Vitesse limite de démouillage sur la fibre.....	149
VI.3	Conclusion .....	150
Conclusion.....		153
Annexe 1 .....		157
Bibliographie .....		165





# Introduction

*« L'eau range les montagnes et comble les vallées. Si elle le pouvait,  
elle réduirait le monde à une sphère parfaite. »*

*Léonard De Vinci*

La compréhension des interfaces liquides est primordiale de par leur rôle prépondérant dans la nature et dans de nombreux processus industriels. À l'échelle macroscopique les forces surfaciques, par exemple la force capillaire, sont négligeables devant les forces volumiques, mais elles deviennent prédominantes dès que l'on miniaturise : le volume d'un objet dont on réduit les dimensions va décroître plus vite que sa surface. Ainsi une petite goutte a une forme sphérique car la force capillaire prédomine sur la gravité qui tendrait à aplatir la goutte. Une longueur capillaire peut-être définie telle qu'au-delà de celle-ci les forces capillaires sont négligeables devant les forces de gravité : pour un liquide standard cette longueur est de l'ordre du millimètre. En-deçà de cette longueur, le comportement du fluide est donc déterminé par les forces capillaires et la gravité peut être négligée. À l'échelle du micromètre et du nanomètre cet effet est d'autant plus marqué, même si d'autres forces (électrostatiques, Van der Waals, etc.) peuvent entrer en jeu (Figure A-1).

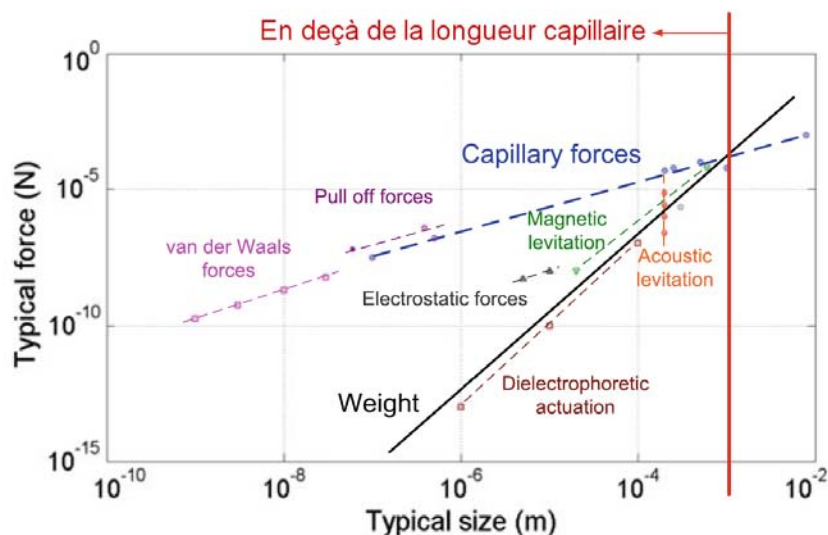


Figure A-1 Représentation des lois d'échelle de différentes forces [1]. Pour une longueur typique inférieure au millimètre les forces capillaires (en pointillé bleu) commencent à prédominer sur les forces volumiques (en trait noir). À l'échelle du micromètre ou du nanomètre elles dominent clairement.

La connaissance et la compréhension de ces phénomènes à l'échelle du micromètre et du nanomètre sont donc essentielles pour le développement de multiples applications industrielles (microfluidique [2, 3], laboratoire sur puce [4, 5] (Figure A-2), etc.) et pour la recherche en biologie où de nombreux processus d'échange ont lieu à l'interface de deux milieux ou dans des milieux très confinés. D'un point de vue fondamental, une question majeure concerne le lien entre les échelles moléculaires à l'interface et les propriétés hydrodynamiques (macroscopiques) des fluides [6] (Figure A-2). Le comportement macroscopique des liquides est en effet influencé par la nature chimique des interactions à l'interface du fluide et des milieux environnants.

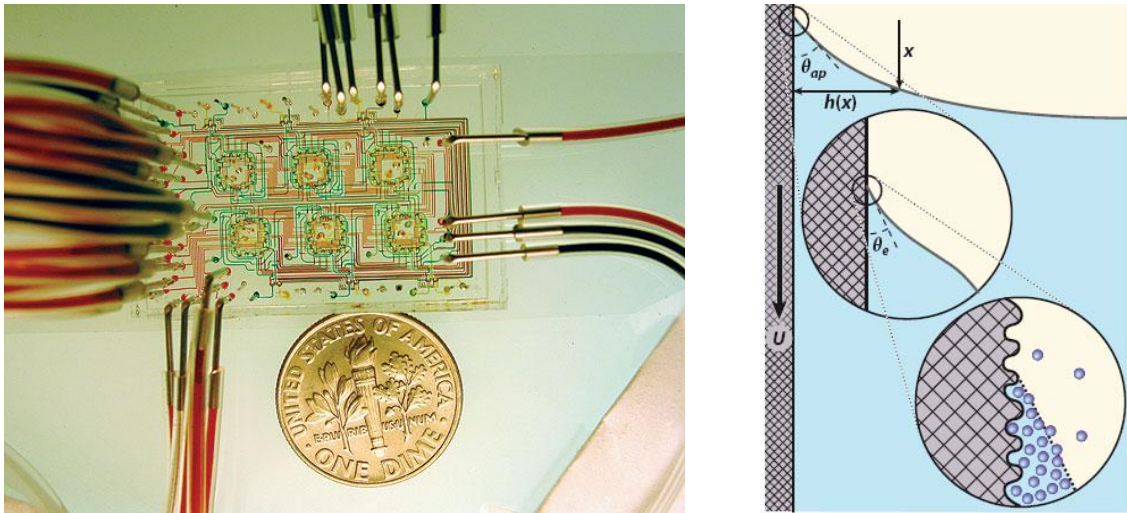


Figure A-2 À gauche un dispositif microfluidique permettant d'étudier la croissance de populations biologiques [7]. À droite la représentation du profil d'une interface liquide en contact avec une paroi verticale de l'échelle moléculaire à l'échelle hydrodynamique [6].

La question du comportement des fluides à l'échelle nanométrique est donc primordiale aussi bien dans le cadre de milieux très confinés que par ses conséquences jusqu'aux échelles macroscopiques. De manière synthétique, le problème peut être séparé en quatre domaines d'étude : les propriétés intrinsèques du liquide (la microrhéologie), son comportement aux différentes interfaces (solide/liquide, liquide/vapeur), et à la ligne de contact qui conditionne le mouillage.

La **microrhéologie** est l'étude volumique de la viscoélasticité des fluides (rhéologie), étendue à la modification de leur comportement dynamique à l'échelle du micromètre [8, 9]. La microrhéologie trouve son origine en 1827 avec Robert Brown [10] étudiant les grains de pollens se déplaçant sur l'eau, puis s'est développée tout en restant limitée par la résolution des techniques expérimentales disponibles. Depuis 20 ans, cette discipline connaît un fort développement grâce à l'amélioration des techniques d'observation, de détection de particules et de la puissance de calcul des ordinateurs. En effet, la plupart des méthodes de microrhéologie sont basées sur l'observation de particules-sondes micrométriques se déplaçant dans un fluide. La mesure de leur parcours quadratique moyen permet de remonter aux propriétés rhéologiques locales du liquide [11]. Le microscope à force atomique (AFM) permet également d'effectuer des mesures rhéologiques, la particule-sonde étant constituée du levier AFM totalement immergé en milieu liquide [12-14]. Les méthodes expérimentales se divisent en deux grandes catégories : les mesures passives où la particule est seulement mise en mouvement par l'énergie thermique (le suivi et l'analyse des particules sont effectués par microscopie vidéo [15, 16], spectroscopie par

diffusion d'onde (DWS)<sup>i</sup> [17, 18], interférométrie laser [19], spectres de bruit thermique AFM [20, 21], etc.) et les mesures actives où une force externe vient exciter la particule (pincés magnétiques [22, 23] ou optiques [24], microfluidique [25], AFM dynamique [26, 27], etc.). Ces deux méthodes sont complémentaires : les mesures passives, effectuées à petite amplitude, sont donc restreintes aux liquides peu visqueux mais ont une meilleure sensibilité, alors que les mesures actives permettent de sonder plus largement les liquides, notamment les liquides complexes présentant un fort taux d'élasticité. À la différence de la rhéologie classique (par exemple un rhéomètre Couette [28] dans lequel un liquide est cisailé entre deux parois), l'utilisation de particules-sondes micrométriques donne accès à une mesure locale permettant l'utilisation de plus faibles volumes de liquide (un avantage précieux pour la biologie) ou encore de sonder des matériaux aux propriétés inhomogènes tout en donnant accès à une gamme d'excitation en fréquence beaucoup plus étendue. Ces techniques ont donc permis d'étudier les propriétés en volume de nombreux matériaux : polymères, colloïdes, gels, ensemble de cellules, membranes biologiques, ADN, etc. [29]. Une limitation majeure est liée au mode de détection optique de la plupart de ces techniques : le support et les liquides étudiés doivent être transparents à la lumière, ce qui restreint leurs applications. Des progrès sont également envisageables sur la gamme d'excitation des sondes, et sur leur résolution latérale, dans le but d'atteindre des mesures nanorhéologiques.

Au-delà des propriétés intrinsèques des liquides, le rôle des **interfaces liquide/solide** est prépondérant à l'échelle du micromètre et du nanomètre car les conditions aux limites imposées par ces interfaces gouvernent la dynamique du fluide. Une manière de les sonder est de confiner un liquide entre deux surfaces solides. L'invention de l'appareil à force de surface (SFA) en 1969 [30] a permis de mettre en évidence une structuration du liquide proche de la paroi (jusqu'à une dizaine de couches moléculaires) [31, 32]. En dynamique, un glissement du fluide sur la paroi du solide a été mesuré [33]. Le SFA utilise deux cylindres croisés dont l'espacement se réduit afin de sonder un liquide sur une très fine couche (moléculaire) et sur une grande surface (millimétrique). En complément de cette technique l'AFM [34], composé d'une pointe nanométrique positionnable très précisément sur une surface, permet de sonder plus localement l'interface et d'atteindre la résolution atomique grâce au développement récent des modes dynamiques (modulation d'amplitude, modulation de fréquence) [26, 27]. Après de nombreuses controverses, le SFA et l'AFM ont conduit à une vision relativement complète des propriétés statiques (structuration en couche du liquide à la paroi) et dynamiques (longueurs de glissement du fluide sur la paroi) de l'interface liquide/solide. Par exemple il est communément admis que la longueur de glissement est négligeable pour les liquides simples sur des surfaces planes. Les propriétés des

---

<sup>i</sup> Diffusion Wave Spectroscopy

liquides complexes (polymères, colloïdes, etc.) restent encore à explorer à l'aide de ces méthodes de caractérisation, et le développement de ces techniques intéresse toujours d'avantage la microfluidique et la nanofluidique.

À l'inverse des interfaces liquide/solide, les interfaces liquide/gaz ou liquide/liquide sont moins bien comprises de par un manque de techniques expérimentales. **L'interface liquide** joue pourtant un rôle clef dans de nombreux phénomènes et son influence ne peut être négligée à l'échelle du nanomètre. Les propriétés de l'interface liquide sont extrêmement sensibles à la présence de surfactants en surface qui, même en très faible quantité, changent ses propriétés [35]. Les interfaces fluides complexes jouent également un rôle crucial dans le processus biologiques où les membranes sont omniprésentes. Cependant, l'étude expérimentale de l'interface libre d'un liquide, ou d'une interface liquide/liquide représente un réel défi car l'interface, par définition, ne représente qu'une infime partie du système. Sonder puis séparer l'information venant de la couche moléculaire interfaciale de celle venant du liquide en volume n'est pas simple. L'utilisation de sondes nanométriques représente donc un réel intérêt afin que les mesures ne soient pas écartées ou altérées [36, 37]. Un autre moyen d'étudier l'interface libre d'un liquide est d'observer et de mesurer optiquement les fluctuations thermiques à sa surface [38], cependant la résolution est limitée et l'effet du volume peut également fausser les mesures. De plus toutes ces techniques qui sondent l'interface sur une grande surface (de l'ordre du micromètre au millimètre) ne permettent d'établir de cartographie précise d'une interface hétérogène. L'étude des interfaces liquides souffre donc d'un défaut de méthodes expérimentales précises permettant de négliger l'effet des forces volumiques et de sonder localement l'interface.

La physique à la **ligne de contact** (ou ligne triple car à l'interface liquide/gaz/solide) est déterminante dans la compréhension du mouillage [39, 40] mais reste encore très mal comprise. La première question concerne l'énergie dissipée lorsque la goutte est en mouvement. La simple observation d'une goutte se déplaçant (lentement) sur la vitre d'un train à grande vitesse montre que cette dissipation est très importante. Plusieurs modèles décrivant de manières différentes cette dissipation (hydrodynamique dans le coin de la goutte ou friction de ligne liée à des processus moléculaires thermiquement activés) ont été développés [39, 41, 42]. Cependant, leur application à des données macroscopiques de dynamique du mouillage donne parfois des paramètres peu physiques. Ces modèles n'ont pu être directement vérifiés de par le manque de techniques d'observation et de mesures du nanométrique au voisinage immédiat de la ligne de contact. La situation est rendue plus complexe par le fait que l'angle de contact entre le liquide et la surface et la dynamique d'étalement de la ligne de contact sont altérés par la présence de

défauts sur la surface (hystérésis de l'angle de contact). Dans la réalité il est quasiment impossible d'obtenir des surfaces exemptes de défauts, et dans certains cas les défauts sont recherchés et étudiés, afin par exemple de rendre une surface superhydrophobe [43]. La description théorique de l'ancrage de la ligne de contact sur un défaut isolé et, plus encore, sur une assemblée de défauts qui donnent lieu à des effets collectifs est très complexe, et aucun modèle ne décrit de manière satisfaisante la dynamique d'une ligne de contact sur une surface réelle. Les techniques permettant d'étudier le mouillage sur un défaut isolé sont encore très limitées. Le développement de nouvelles méthodes expérimentales permettant de sonder localement et précisément la ligne de contact présente donc un intérêt de premier plan.

L'ensemble de ces questions liées au comportement des liquides à l'échelle nanométrique montre que l'état des connaissances est relativement contrasté entre des situations telles que l'interface solide-liquide pour lesquelles des techniques récentes ont permis des avancées importantes et d'autres, comme la physique de la ligne de contact qui reste inexplorée à l'échelle nanométrique. Le développement de nouvelles méthodes de mesure et d'observation est donc nécessaire. Il s'agit de l'objectif principal du travail présenté dans ce mémoire. Pour ce faire, nous avons développé une configuration originale consistant à immerger une nanofibre à l'interface libre d'un liquide (Figure A-3). La nanofibre est disposée au bout d'un levier d'un microscope à force atomique nous permettant de mesurer l'interaction du liquide avec la fibre. L'origine de cette interaction est multiple : la couche visqueuse entourant la fibre, l'interface liquide déformée par l'immersion, le coin du ménisque proche de la ligne de contact, et la ligne de contact elle-même. Elle permet donc, en principe, d'aborder un grand nombre de questions ouvertes concernant les 4 domaines cités plus haut.

Peu d'expériences similaires ont déjà été menées. On peut citer des mesures de microrhéologie en bruit thermique effectuées sur des microfibres de verre partiellement immergées [20, 21], et une expérience de mesure statique de force sur un nanotube de carbone immergé permettant d'étudier l'ancrage de la ligne de contact sur des défauts nanométriques isolés [44]. La difficulté principale pouvant être anticipée sur le système représenté Figure A-3, réside dans la distinction des différentes contributions que l'on cherche à évaluer. Par exemple l'énergie dissipée enregistrée provient-elle de la couche visqueuse ou de la ligne de contact ?

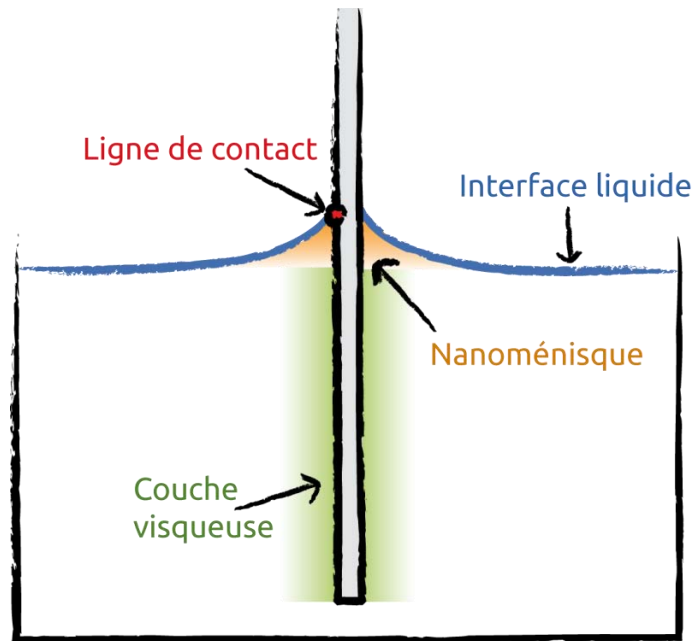


Figure A-3 Représentation schématique de l'expérience et des différentes contributions étudiées lors de l'immersion du cylindre.

Afin d'étudier l'interaction nanofibre-liquide nous avons utilisé deux techniques complémentaires de microscopie :

- Tout d'abord le **mode dynamique de l'AFM** en modulation de fréquence (FM-AFM) permet d'obtenir, comme il sera montré, des données quantitatives univoques (problème qui n'est pas toujours évident dans les techniques AFM). Un autre avantage à la géométrie utilisée ici est que le levier de l'AFM reste à l'air et conserve donc de très bonnes propriétés de résonance comparé à son utilisation en milieu liquide où la résonance est très atténuée. De plus, à l'inverse des principales méthodes de caractérisation des liquides aux échelles micrométriques ou nanométriques utilisant une détection optique, nous n'avons aucune contrainte quant à la transparence du liquide ou du support.
- Cette même configuration (nanofibre immergée à l'interface libre d'un liquide) a été couplée à l'utilisation de modes avancés et très récents de **microscopie électronique** permettant de visualiser et de manipuler le nanoménisque, et d'effectuer des mesures de forces in-situ.

Dans un premier chapitre introductif, les divers modes de microscopie à force atomique sont exposés dans le cadre de leurs applications aux liquides afin de justifier le mode FM-AFM choisi pour la suite de la thèse. Les différents modes de la microscopie électronique sont également précisés, ainsi que les outils de micromanipulation et de mesures in-situ, dont nous verrons leur apport majeur à l'étude des liquides.



Au chapitre II, les techniques, conditions, et méthodologies expérimentales sont présentées.

Dans le chapitre III, les données recueillies lors d'une expérience FM-AFM sont détaillées et nous montrons que l'on peut espérer mesurer indépendamment les différentes contributions du système par un choix pertinent dans l'analyse des données.

Le chapitre IV détaille les contributions liées à la couche visqueuse mise en mouvement par l'oscillation du cylindre. Le champ de vitesse et l'énergie dissipée dans la couche visqueuse sont modélisés. Les mesures FM-AFM permettent de connaître localement la viscosité du liquide et l'extension de son champ de vitesse.

Dans le chapitre V, l'interface liquide est étudiée par FM-AFM et observée en microscopie électronique. Le nanoménisque est visualisé et la force capillaire simultanément enregistrée à l'aide d'un robot micromanipulateur et d'une cellule de force basée sur des variations de capacité. Des mesures locales FM-AFM sont réalisées afin d'estimer la raideur de l'interface liquide libre et contrainte latéralement.

Le dernier chapitre expose des études préliminaires concernant le mouillage et la dynamique de la ligne de contact. Un nanotube présentant des défauts isolés à sa surface est immergé en mode AFM dynamique. L'ancrage, l'hystérésis, et la dissipation à la ligne de contact sur chaque défaut est examinée.

# Chapitre I

## Microscopies et liquides

I.1	Microscopie à force atomique.....	14
I.1.1	Spectroscopie de force.....	16
I.1.2	Mode contact.....	17
I.1.3	Bruit thermique.....	18
I.1.4	Modulation d'amplitude – AM-AFM.....	19
I.1.5	Modulation de fréquence – FM-AFM.....	21
I.2	Microscopie électronique.....	23
I.2.1	Visualisation et mesures en milieu liquide .....	24
I.2.2	Micromanipulations et mesures de forces .....	26

Les différentes méthodes de microscopie à force atomique et de microscopie électronique permettant d'étudier les liquides à l'échelle du nanomètre sont présentées ici. Leurs avantages et inconvénients sont précisés et permettent de justifier du choix des méthodes expérimentales que nous avons retenues pour le reste du mémoire.

## I.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique puissante d'étude de la matière à l'échelle du nanomètre. Inventée en 1986 [34], elle a rapidement pris une place prépondérante dans la recherche de par son caractère polyvalent. De son mode de fonctionnement le plus basique (mode contact) à des modes plus complexes et spécifiques (mode électrique, magnétique, etc.), l'AFM<sup>ii</sup> est un outil polyvalent pour des études de la molécule unique à la cellule biologique.

L'AFM appartient à la famille des microscopes à sonde locale. L'idée est de venir sonder la matière à l'aide d'une pointe de dimension nanométrique en utilisant les interactions interatomiques et électrostatiques entre la surface et la sonde (Figure I-1 (b)). La sonde est une pointe fixée au bout d'un levier. La déflexion du levier est généralement mesurée par un faisceau laser réfléchi sur celui-ci et capté par une photodiode à quatre quadrants (Figure I-1 (a)). D'autres techniques de mesures de déflexion sont également employées, comme par exemple l'interférométrie laser [45], la piézoélectricité [46], la piézorésistivité [47], la mesure capacitive [48], et historiquement le STM<sup>iii</sup> [34]. L'AFM est principalement utilisé pour de l'imagerie de surface : la pointe balaye la surface afin de mesurer sa topographie. La distance pointe-surface étant maintenue constante par une boucle d'asservissement, la hauteur de la pointe donne la hauteur relative de la surface en chaque point (Figure I-1 (b)). L'exploitation des signaux permet d'obtenir d'autres données quantitatives (adhésion, élasticité, etc.).

Dans le cas d'un contact entre une pointe et une surface solide non chargées, la pointe, lorsqu'elle s'approche de la surface, est d'abord attirée par les forces de Van der Waals, puis les forces de répulsions entre nuages électroniques (Pauli) entrent en jeu et la pointe est repoussée (Figure I-2).

---

<sup>ii</sup> Atomic Force Microscope

<sup>iii</sup> Scanning Tunneling Microscope

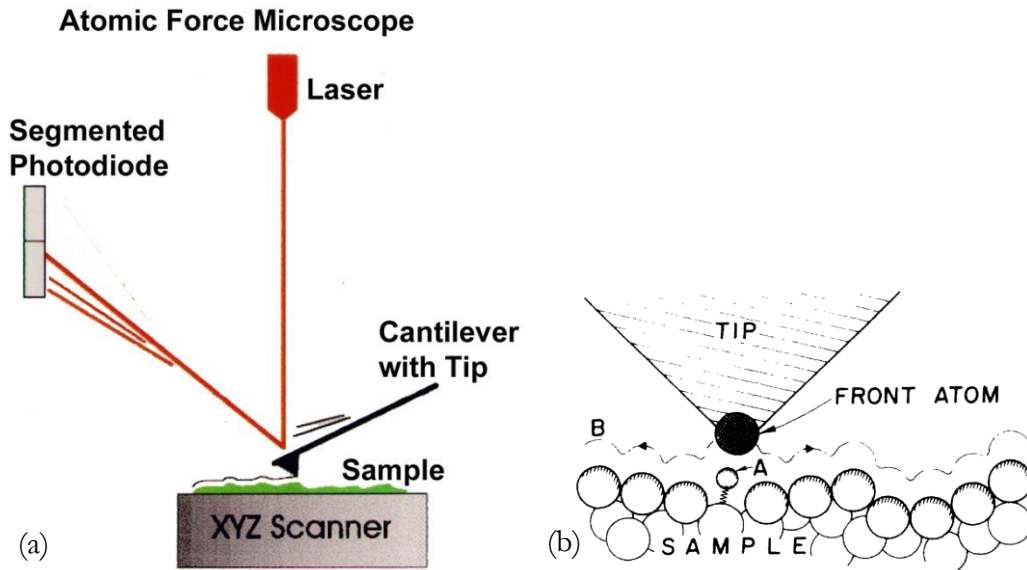


Figure I-1 Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. (a) L'interaction pointe-surface est traduite par une déflexion du levier qui est mesurée par une photodiode via un laser. (b) Zoom sur l'interaction pointe-surface idéale [34].

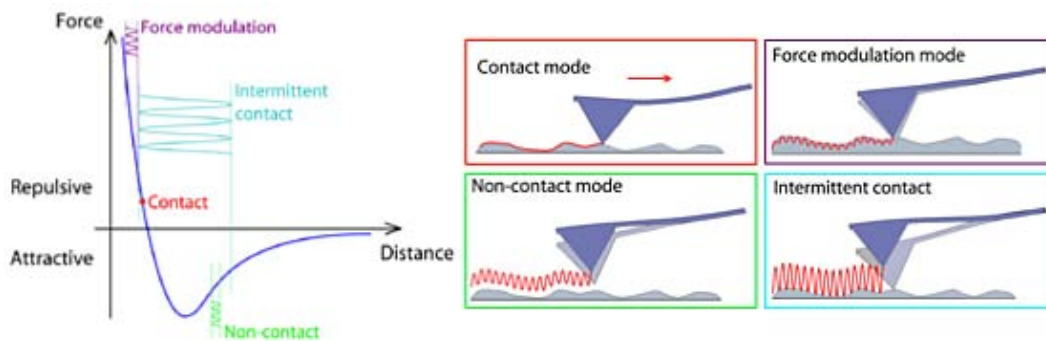


Figure I-2 Courbe du potentiel d'interaction entre la pointe et la surface et gammes de fonctionnement pour les principaux modes AFM.

L'AFM se décline en plusieurs dizaines de modes de fonctionnement différents [49]. Le mode contact, le mode tapping (ou contact intermittent), et le mode non-contact sont principalement utilisés. Le mode contact va exploiter les forces répulsives (en rouge sur la Figure I-2). Il est très facile à mettre en œuvre : une boucle de rétroaction maintient constant le signal électrique transmis par la photodiode pour avoir une déflexion du levier invariante. La pointe suit donc la topographie de la surface.

L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle ne permet pas d'imager des matériaux mous ou fragile au risque de les abimer lors du passage de la pointe. Afin de préserver les matériaux étudiés et de garder la pointe la plus fine possible un autre mode a été développé : le mode non-contact.

À la différence du mode contact qui exploite les forces répulsives, le mode non-contact tire parti des forces attractives de Van der Waals (en vert sur la Figure I-2). La pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, et lorsque la pointe se rapproche de la surface sa fréquence est modifiée par les forces attractives qu'elle ressent. L'interprétation et le traitement sont plus complexes, mais nous avons ainsi la possibilité d'imager des surfaces altérables, et d'utiliser des pointes très fines, donc fragiles. La résolution de la topographie obtenue dépend de nombreux paramètres, le plus important étant la taille de l'extrémité de la pointe (le rayon de courbure).

Le mode contact intermittent (en vert sur la Figure I-2) est un compromis entre les modes contact et non-contact, il permet d'imager des surfaces avec plus de précision tout en préservant la pointe et la surface d'une altération trop rapide.

L'AFM n'est pas uniquement destiné à l'imagerie de surface, il peut être utilisé pour de la spectroscopie de force. La surface n'est plus déplacée latéralement par rapport à la pointe, mais uniquement en hauteur selon  $z$ . Si la raideur du levier est bien choisie par rapport au gradient de la force à mesurer, une courbe approche-retrait permet de mesurer directement l'interaction pointe-surface. Comme ce mode a été utilisé pour l'ensemble de la thèse, nous faisons un état de l'art non exhaustif de son application en nous limitant à l'utilisation pour l'étude des liquides.

### I.1.1 Spectroscopie de force

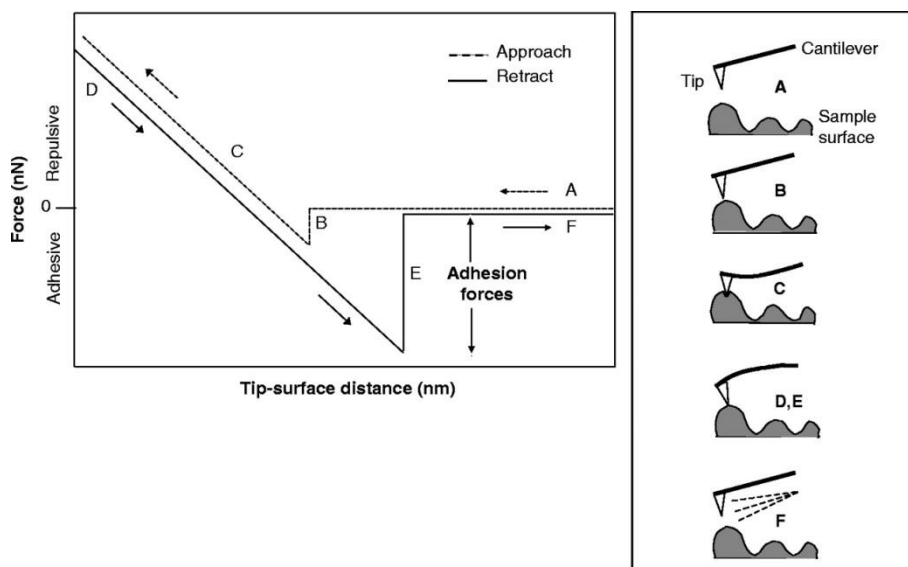


Figure I-3 Courbe de force idéale pendant un approche-retrait [50]. La pointe de l'AFM se rapproche de la surface de l'échantillon (A). Le premier contact entre la pointe et la surface est dû aux forces attractives de van der Waals (B). La pointe applique une force constante sur la surface qui conduit à la déflexion du levier et une indentation de l'échantillon (C). Par la suite, la pointe essaie de se rétracter et de se détacher de la surface (D). Diverses forces d'adhérence entre l'échantillon et la pointe de l'AFM retardent la rupture (E).

La pointe est placée en un point précis et le déplacement s'effectue selon  $z$ . Autrement dit, la pointe s'approche et s'éloigne de la surface tout en enregistrant la force exercée par la surface. Une courbe d'approche-retrait est ainsi obtenue. Tous les mouvements sont assurés par des moteurs pas à pas pour une approche grossière puis par des éléments piézoélectriques pour assurer les déplacements les plus fins nécessaires à la mesure de la courbe de force. Au-delà de la seule force, d'autres données peuvent être enregistrées à l'instar des modes classiques d'AFM (AM, FM, etc.), par exemple l'adhésion sur la surface.

### I.1.2 Mode contact

La spectroscopie de force en mode contact consiste à approcher la pointe d'une surface et d'enregistrer la déflexion du levier en fonction de la hauteur de la pointe. En connaissant la raideur du levier, la force de l'interaction entre la pointe et la surface est déterminée en tout point. Cette technique peut être utilisée pour l'étude des liquides et plus particulièrement de nanoménisques et de la ligne de contact. La pointe de taille nanométrique permet de sonder la force capillaire à une taille difficilement accessible par d'autres techniques.

L'étude des nanoménisques est fondamentale pour la recherche, notamment l'imagerie AFM sous conditions ambiantes. Un nanoménisque se forme en raison de la fine couche d'eau de quelques nanomètres adsorbée à la surface ou par condensation capillaire [51, 52]. La contribution de la force capillaire est à prendre en compte pour des études mécaniques locales du matériau [53, 54]. Les nanoménisques jouent également un rôle clef dans de nombreux processus industriels, ils assurent la cohésion des milieux granulaires hydratés [55], mais peuvent se révéler destructeurs pour les disques durs [56]. De nombreuses études ont été menées [57-65]. On peut citer par exemple l'étude de la force capillaire en fonction de l'humidité qui met en évidence des évolutions non triviales qui ne peuvent être expliquées que par la prise en compte de la géométrie de la pointe à l'échelle nanométrique [66]. La technique de dépôt contrôlé de gouttes nanométriques (NADIS) a permis d'étudier de façon précise et complète les forces capillaires en jeu [67], elle sera évoquée dans le chapitre V.

Le développement des pointes AFM à haut facteur de forme (nanocylindres, nanotubes de carbone) a permis de sonder les forces capillaires lorsque la pointe est immergée dans un liquide. Ces mesures permettent de connaître la forme générale de la pointe [68] (Figure I-4 (a)) et de caractériser sa surface [69]. À une échelle plus nanométrique, un nanotube de carbone est plongé dans un liquide et par l'étude de l'ancrage de la ligne de contact sur des défauts nanométriques

individuels, l'énergie dissipée par la ligne de contact sur chacun de ces défauts est mesurée [44] (Figure I-4 (b)). Ce point sera discuté chapitre VI.

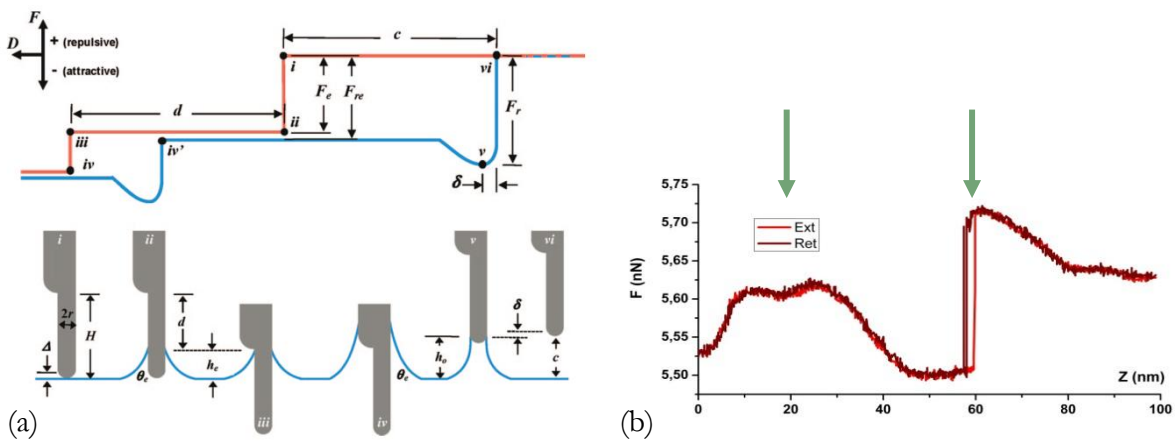


Figure I-4 (a) Courbe de force d'approche-retrait mettant en évidence deux diamètres différents pour le cylindre immergé [68]. (b) Courbe de force d'approche-retrait réalisée sur deux défauts différents (à  $z = 20$  et  $60$  nm) d'un nanotube immergé dans de l'hexadécane [44].

L'AFM est un outil polyvalent permettant de connaître bien plus que la valeur de l'interaction pointe-surface. De nombreux autres modes de l'AFM peuvent être couplés à la spectroscopie de force en mode contact pour l'étude des liquides : le bruit thermique, la modulation d'amplitude, et la modulation de fréquence.

### I.1.3 Bruit thermique

La méthode est similaire à celle décrite précédemment, excepté qu'au long de l'immersion dans le liquide la pointe est immobilisée et les fluctuations thermiques du levier sont enregistrées en fonction de la fréquence. Le levier n'est pas excité par l'AFM mais seulement par énergie thermique : cette mesure est donc dite passive. Le levier possède une fréquence de résonance propre qui fait apparaître un pic sur le spectre en fréquence (Figure I-5, courbe noire).

Lorsque la pointe est partiellement immergée dans le liquide, l'interaction liquide-pointe modifie le spectre du bruit thermique : le maximum de la résonance se décale et le pic s'élargit (courbes bleu et rouge). Plusieurs modèles permettent de déduire les propriétés mécaniques de l'interaction, notamment en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation [70].

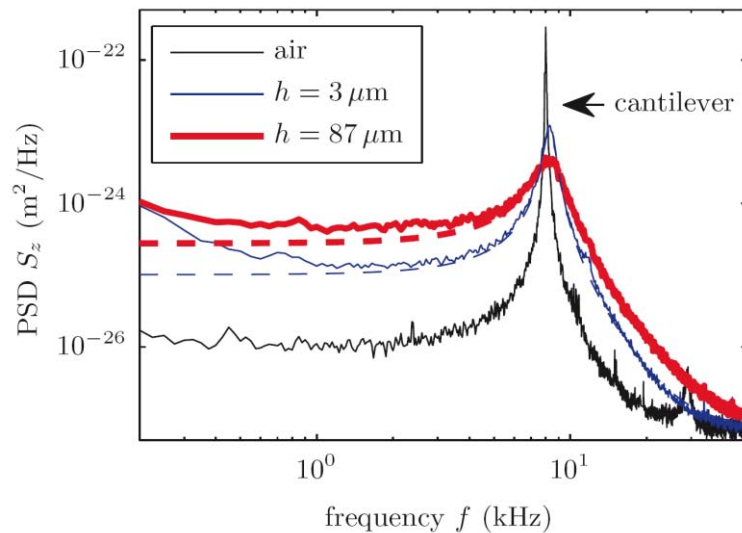


Figure I-5 Densité spectrale de puissance du bruit thermique d'un levier auquel est collée une fibre de verre cylindrique. L'AFM bas bruit développé au laboratoire de physique de l'ENS Lyon permet d'accroître considérablement la précision de la mesure. En noir la courbe acquise dans l'air, en bleu la pointe est immergée dans un liquide à une profondeur de  $3 \mu\text{m}$ , et en rouge à une profondeur de  $87 \mu\text{m}$  [21].

Plusieurs études ont été menées et ont montré que l'AFM permet de mesurer quantitativement les propriétés rhéologiques des liquides. La viscosité est mesurée [20], et dans ce même papier l'extrapolation des mesures à fréquence nulle est utilisée pour déduire une friction liée à la ligne de contact. Un AFM très bas bruit a été développé au laboratoire de physique de Lyon [71] et a permis d'améliorer grandement la précision des mesures [72] grâce à un montage original. Un interféromètre à quadrature de phase mesure la déflexion du levier à partir d'un laser réfléchi à son extrémité qui est comparé à un laser réfléchi sur le support du levier. Cette double mesure permet une précision accrue, une très large gamme de fonctionnement (1 Hz à 1 MHz), et une autocalibration de la déflexion. Des données issues de cette expérience seront analysées au chapitre IV.

Cet AFM a également été utilisé pour étudier l'adhésion de nanotubes sur une surface [73] et mesurer quantitativement l'énergie d'adhésion, la courbure, ou encore la raideur du nanotube. Dans le cas des liquides, la méthode de détection du bruit thermique reste toutefois limitée à des tailles de sondes micrométriques.

#### I.1.4 Modulation d'amplitude – AM-AFM

À la différence de la mesure du bruit thermique, la modulation d'amplitude [74] est une méthode dite active : une oscillation est imposée au levier. Loin de la surface (Figure I-6, courbe rouge), la fréquence est réglée proche de la fréquence de résonance afin d'obtenir une amplitude élevée en réponse et une bonne sensibilité. Lorsque la pointe se rapproche de la surface l'interaction est



ressentie et la fréquence de résonance du système se décale (courbe bleue). L'amplitude du signal est mesurée pour une fréquence donnée (trait vert), le pic de résonance se décalant, l'amplitude d'oscillation à cette fréquence va être modifiée.

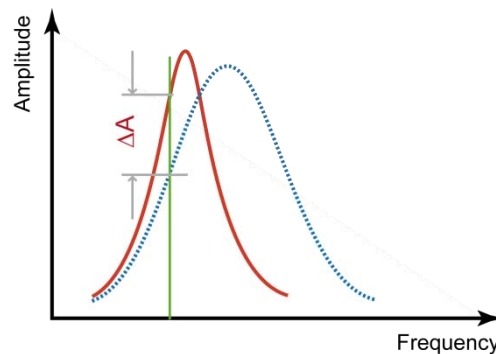


Figure I-6 Courbe de résonance d'un levier standard excité à une valeur proche de sa fréquence de résonance loin de la surface (en rouge). En bleu la courbe de résonance est modifiée par l'interaction pointe – liquide. La valeur de l'amplitude est mesurée à une fréquence donnée (en vert).

La phase peut aussi être enregistrée afin d'étudier indirectement les processus dissipatifs (adhésion, viscoélasticité, module d'Young, etc.) et de réaliser une cartographie de surface de ces processus [75-79]. Un modèle reliant l'amplitude d'excitation et le sinus de la phase à la puissance dissipée a été développé [80]. Cependant l'interprétation quantitative de ces données est délicate car elles sont contenues à la fois dans la variation d'amplitude et dans la variation de phase du signal, il n'est donc pas aisé de séparer l'effet de la topographie et les processus élastiques des contributions inélastiques. D'autre part, l'amplitude d'oscillation n'est pas constante et varie avec l'interaction.

Ce mode utilisé en spectroscopie de force a permis d'étudier plus en détail la force capillaire due au ménisque formé entre la pointe et la surface [64, 81, 82], et d'aider à l'interprétation des mesures des propriétés mécaniques des surfaces sous conditions ambiantes où un ménisque se forme et se rompt à chaque oscillation proche de la surface. Une carte de l'hydrophobicité de la surface peut être dressée [64].

Le AM-AFM a également permis de mesurer la structuration d'un liquide proche d'une surface [83, 84] (Figure I-7). Pour cela, la pointe est complètement immergée dans le liquide et lorsque la distance pointe-surface est inférieure à quelques couches moléculaires une oscillation apparaît dans la réponse et met en évidence un agencement en couches des molécules. Les propriétés rhéologiques d'une ou plusieurs couches de molécules sont ainsi mesurées.

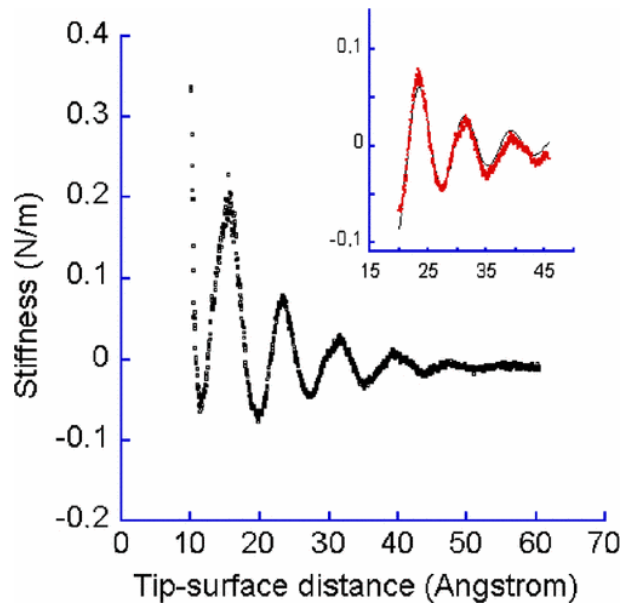


Figure I-7 Expérience mesurant l'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant. Une structuration du liquide en couche périodique apparaît [83].

### I.1.5 Modulation de fréquence – FM-AFM

À la différence de la modulation d'amplitude où la variation d'amplitude est mesurée, le mode AFM en modulation de fréquence [85] utilise la variation de fréquence de résonance du système pointe-surface.

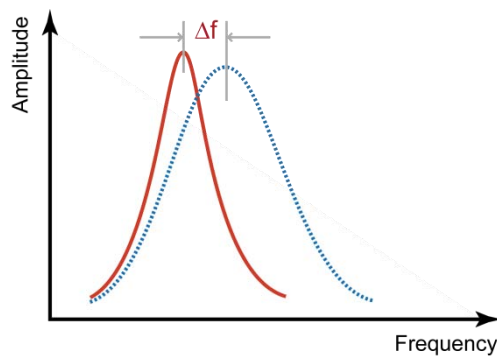


Figure I-8 Courbe de résonance d'un levier standard excité à sa fréquence de résonance loin de la surface (en rouge). En bleu la courbe de résonance est modifiée par l'interaction pointe – liquide. La valeur du décalage en fréquence est mesurée.

Lorsque la pointe approche la surface, l'interaction pointe-surface (attractive ou répulsive) décale et, si de l'énergie est dissipée, aplatit le pic de résonance de l'ensemble (Figure I-8, courbe bleue). Le FM-AFM maintient le système levier-pointe-surface à sa fréquence de résonance et le décalage de la fréquence est directement mesuré par rapport à la valeur de référence lorsque la pointe est seule (infiniment loin de la surface). Cette régulation en temps réel est assurée par une boucle à verrouillage de phase (ou PLL pour Phase-Locked Loop). De plus, un régulateur proportionnel

intégral dérivé (PID) garde constante l'amplitude d'oscillation (Figure I-9, courbe bleue) mesurée à la fréquence de résonance du système. Le fonctionnement de la boucle à verrouillage de phase PLL et du régulateur PID sera détaillé au chapitre II.

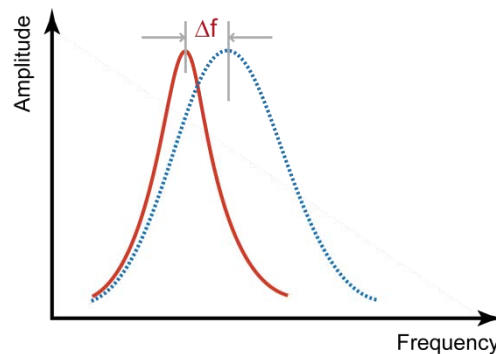


Figure I-9 Courbe de résonance d'un levier standard excité à sa fréquence de résonance loin de la surface (en rouge). En bleu la courbe de résonance est modifiée par l'interaction pointe – liquide. La valeur du décalage en fréquence est mesurée, et l'amplitude d'excitation est maintenue constante.

L'intérêt majeur de ce mode est de séparer l'information des forces conservatives (liées au décalage de la fréquence de résonance du pic) des forces dissipatives (liées à l'aplatissement du pic) [86, 87]. Comme on peut le voir dans la Figure I-6, en AM-AFM nous pouvons difficilement distinguer ces deux types d'informations car elles influent simultanément sur la variation d'amplitude et la variation de phase.

Pour résumer :

AM-AFM	FM-AFM
Fréquence fixée	Phase fixée
Mesure variation d'amplitude (provient du décalage du pic et/ou de son aplatissement)	Mesure variation de fréquence (provient du décalage du pic)
Mesure variation de phase (provient du décalage du pic et/ou de son aplatissement)	Mesure variation d'amplitude (provient de l'aplatissement du pic)

Initialement développé pour atteindre la résolution atomique sous vide [88], ce mode a ensuite été utilisé sous conditions ambiantes [89] et a permis d'étudier les propriétés mécaniques de surfaces et de liquides à l'instar de l'AM-AFM. Il a également été employé en milieu liquide et a permis d'étudier la structuration de liquides confinés [26] et de cartographier précisément des interfaces solide-liquide [27] (Figure I-10). La formation de nanoménisques a été étudiée à l'aide d'une pointe à l'extrémité de laquelle se trouve une aiguille nanométrique. Pendant la courbe

d'approche-retrait le FM-AFM permet de mesurer indépendamment les contributions élastiques des processus dissipatifs, et ainsi de discriminer différents types de ruptures [90].

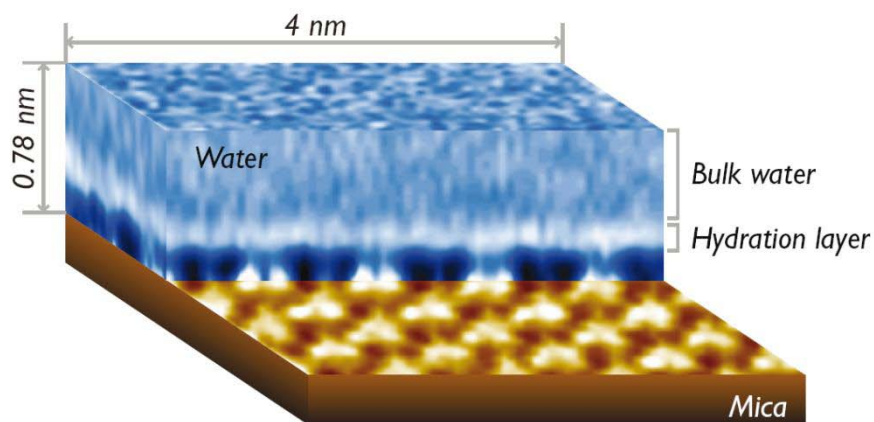


Figure I-10 Image topographique reconstruite en 3 dimensions à partir d'expériences de spectroscopie de force réalisées en FM-AFM (la force mesurée est représentée par l'échelle colorimétrique : en blanc +1 nN, en noir -1 nN). La résolution atomique est obtenue sur la surface solide et la structuration du liquide à sa surface est visualisée et mesurée [27].

Par rapport aux différents modes présentés ci-dessus, le FM-AFM permet des mesures dynamiques impossibles en contact. Il est complémentaire des mesures de bruit thermique tout en permettant de suivre l'évolution du décalage en fréquence et de la dissipation tout au long de l'immersion de la nanofibre et non uniquement en certains points. Enfin, même si le montage et le fonctionnement du FM-AFM est plus complexe que l'AM-AFM, l'interprétation des résultats est moins ambiguë en séparant, lors de la mesure, les parties conservatives et dissipatives de l'interaction, tout en maintenant une amplitude d'oscillation constante ce qui permet des comparaisons quantitatives. C'est donc tout naturellement le mode FM-AFM que nous avons utilisé pour sonder et étudier l'hydrodynamique de la couche visqueuse, l'élasticité de l'interface et la dynamique de la ligne de contact.

## I.2 Microscopie électronique

Deux grands types de microscopies électroniques ont été développés dans les années 30 : la microscopie électronique en transmission [91, 92] (MET) et la microscopie électronique à balayage [91, 93] (MEB), ces deux techniques seront détaillées à la section II.4. Le principe est de remplacer les photons d'un microscope classique par des électrons afin d'atteindre une plus grande résolution spatiale. Cependant, les électrons interagissant avec la matière, il est nécessaire de placer l'échantillon observé sous vide. Pour cette raison, la microscopie électronique s'est

cantonnée pendant longtemps à l'étude de matériaux solide. Ce n'est que récemment qu'un nouveau mode a été développé pour l'étude des milieux liquides : le mode environnemental ESEM<sup>iv</sup> [94-96]. Ce mode permet de travailler à une pression proche de la pression atmosphérique ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  bar) sous atmosphère contrôlée. La source d'électrons est rapprochée de l'objet étudié afin de limiter les pertes, mais la résolution sera toujours moindre que dans un MEB classique. Un mode environnement a également été développé pour la microscopie électronique à balayage en transmission : le « wet-STEM<sup>v</sup> » [97, 98]. En parallèle de l'extension de la microscopie électronique à l'étude des liquides, la micromanipulation in-situ se développe fortement depuis 10 ans. Ces techniques permettent la visualisation, l'étude des déformations, et la mesure des forces appliquées sur l'échantillon. Leurs utilisations restent pour l'instant cantonnées aux solides.

### I.2.1 Visualisation et mesures en milieu liquide

L'ESEM a permis pour la première fois de visualiser la formation de ménisques nanométriques [99-101] tout en contrôlant l'humidité [100, 101] (Figure I-11), d'observer le déplacement d'une goutte sur une surface superhydrophobe [102], et de déplacer des nano-gouttes d'eau grâce au faisceau d'électrons [103]. D'autres études concernent le mouillage et l'écoulement de liquides dans des nanotubes de carbone [104-106] ou de bore [107]. Dans le cas des nanotubes le mode environnemental n'est pas toujours nécessaire car le diamètre nanométrique induit une pression très élevée permettant de stabiliser un ménisque sous vide secondaire. Des ménisques nanométriques ont pu être observés et comparés à des simulations numériques [108, 109]. Outre la validation des modèles numériques, ces études ont permis d'étudier des liquides plus complexes (cristaux liquides [110], polymères [111], etc.), ainsi que l'énergie osmotique transmise grâce à un nanotube de bore [112]. La biologie s'intéresse également à ces méthodes expérimentales permettant d'observer des matériaux biologiques sans les altérer [113].

Très récemment des cellules environnementales [114, 115] ont été développées et permettent d'étudier un liquide dans un MET ou un MEB classique. Un « nano-aquarium » est introduit dans la chambre du microscope dont une fine membrane sépare un liquide ou un gaz du vide secondaire nécessaire au fonctionnement du microscope électronique (Figure I-13). Le nano-aquarium est alimenté et un potentiel peut être appliqué, permettant par exemple de visualiser des nanoparticules proche d'une ligne de contact en mouvement [116]. Cependant l'effet du faisceau

<sup>iv</sup> Environmental Scanning Electron Microscopy

<sup>v</sup> Wet-Scanning Transmission Electron Microscopy

électronique sur un milieu liquide n'est que partiellement compris et des études plus fondamentales et quantitatives sont nécessaires.

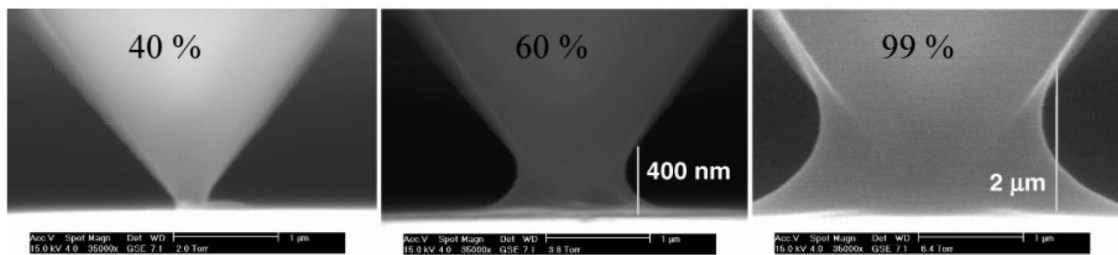


Figure I-11 Visualisation en microscopie électronique environnementale d'un nanoménisque créé entre une pointe et une surface. L'augmentation de l'humidité relative induit un agrandissement de la taille du ménisque [100].

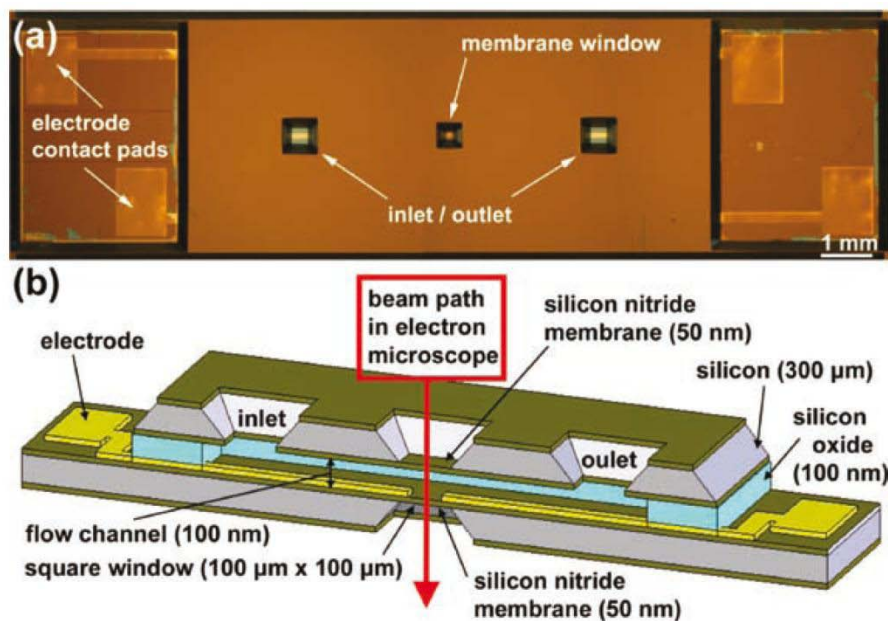


Figure I-12 Photographie et schéma de la cellule environnementale permettant l'étude de liquide dans un microscope électronique classique [116].

Une autre manière d'étudier les liquides en microscopie électronique est d'utiliser des liquides ioniques (cf. chapitre II, section II.1). Initialement développés comme solvants, une de leurs propriétés est d'avoir une pression de vapeur nulle [117-119]. Ils ne s'évaporent donc pas, même soumis à un vide poussé, ce qui permet d'utiliser les modes classiques de microscopie électronique, pour cette raison ces liquides ont été utilisés dans ce mémoire. Comme il sera décrit au chapitre II, ils sont sensibles aux électrons [120], leur utilisation est donc délicate. On peut cependant citer cette étude qui a montré que ces liquides peuvent être pompés puis déposés par des nano-fils [121] (Figure I-13). Une dernière méthode consiste à déposer une goutte de

polymère puis à le réticuler (par exemple sous UV) afin de l'observer en microscopie électronique classique et de déterminer précisément l'angle de contact de la goutte [122].

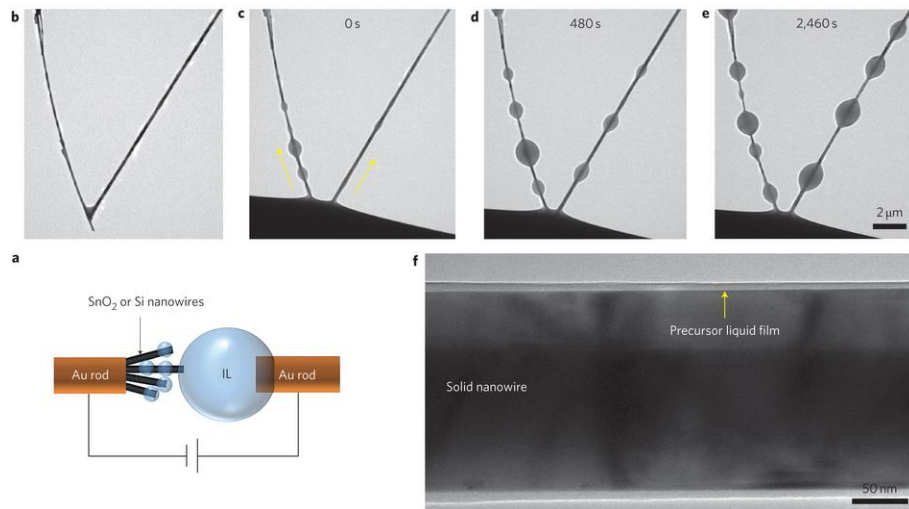


Figure I-13 Expérience d'observation de pompage de liquide ionique en surface de nanofils. Un film précurseur de quelques nanomètres se forme puis des gouttes montent sur les nanofils [121].

### I.2.2 Micromanipulations et mesures de forces

L'introduction d'outils dédiés dans les chambres des microscopes électroniques a permis d'étudier largement l'effet de contraintes sur les matériaux à l'échelle du nanomètre [123]. Pour la microscopie électronique en transmission l'échantillon est préparé en couche mince puis introduit dans le microscope à l'aide d'un porte-objet. Ces derniers ont bénéficié d'avancées technologiques de la part des industriels (Hysistron, Klocke Nanotechnik, etc.) permettant d'appliquer une force de compression ou d'extension tout en visualisant la déformation de l'échantillon. Par exemple l'évolution des dislocations sur des films fins de nanocristaux a été étudiée et caractérisée à l'échelle du nanomètre [124-126]. L'échantillon peut également être indenté localement à l'aide d'une nanopointe et la force simultanément mesurée [127] (Figure I-14). Les nanoindenteurs peuvent également contrôler le courant circulant dans l'échantillon, ou encore sa température.

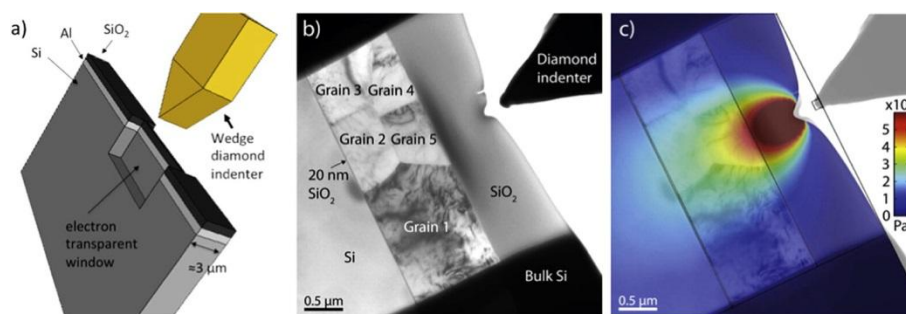


Figure I-14 Expérience de nanoindentation d'un film mince de  $\text{SiO}_2$  à l'aide d'une pointe diamant [127].

La microscopie électronique à balayage a également bénéficié du développement des micromanipulateurs et des capteurs de forces. Deux micromanipulateurs des sociétés Oxford instrument et Imina Technologies, ainsi qu'un capteur de force Femto Tools, ont été utilisés et sont détaillés dans le chapitre II, section II.4.2. Le principal fabricant de micromanipulateur à destination des MEB est Kleindieke. Le manipulateur se présente sous la forme d'une pince se déplaçant sur 3 axes et permet, outre la manipulation très précise d'objet, de mesurer un courant ou une force, et d'injecter localement un gaz ou un liquide. Tous les déplacements s'effectuent à l'aide de moteurs stick-slip combinant un déplacement très fin mais limité spatialement (élément piézoélectrique) à un déplacement illimité spatialement mais moins précis (moteur pas à pas mécanique). Les manipulateurs que nous avons utilisés comportent une pointe et permettent par exemple de manipuler des nano-objets (préparation de lames minces destinées à des études TEM, dépôt de nanotubes de carbone à l'extrémité d'une pointe AFM, manipulation de cellules vivantes, etc.), de faire des mesures électriques (mesures 4 pointes sur des nanofils semi-conducteurs, etc.), ou encore d'effectuer des mesures de déformation par flexion ou indentation du matériaux.

Les capteurs de forces sont souvent couplés à un indenteur (Hysitron, Alemnis, Asmec, etc.). Ces techniques ont par exemple permis d'étudier et de caractériser des dépôts en couche mince de quelques nanomètres [128] ou encore d'observer l'effet d'une variation locale de la température sur les propriétés élastiques du matériaux [129]. Le capteur de force utilisé dans ce mémoire est fixe (Femto Tools). La détection est assurée grâce à un capteur capacitif sous la forme de deux peignes imbriqués et peut atteindre une résolution d'une dizaine de nN, contrairement aux autres capteurs de forces se limitant généralement au  $\mu\text{N}$ .

À l'heure actuelle la microscopie en milieu liquide et la micromanipulation in-situ n'ont pas été associées. Pourtant ces deux développements récents de la microscopie électronique combinés offrent des possibilités d'études encore inexplorées : dynamique de l'interface liquide/liquide, propriétés élastiques locales de membranes biologiques, études de polymères assemblés à l'interface liquide, etc.



Le mode FM-AFM permet de mesurer précisément l'interaction d'un liquide sur une pointe partiellement immergée et notamment de discriminer les différentes contributions à l'origine de l'interaction. L'avantage des liquides ioniques est de nous affranchir du phénomène d'évaporation et ainsi de les visualiser au microscope électronique où l'échantillon est soumis à un vide poussé. Au-delà de la manipulation d'un nanotube dans un liquide permettant de visualiser le profil et la dynamique du nanoménisque créé, la force capillaire a été enregistrée au moyen d'un capteur de force d'une grande précision. Les deux techniques de microscopies utilisées dans ce mémoire sont donc performantes et complémentaires et ouvrent la possibilité d'étudier les liquides à l'échelle du nanomètre, et plus particulièrement l'interface liquide et la ligne de contact.

Les deux types de microscopies appliquées à notre étude et les différents aspects expérimentaux associées vont maintenant être détaillés.

# Chapitre II

## Aspects expérimentaux

II.1	Les liquides .....	30
II.2	Les pointes.....	33
II.2.1	Les pointes commerciales .....	33
II.2.2	Les pointes fabriquées au CEMES.....	34
II.2.3	Le levier.....	37
II.3	FM–AFM : Modulation de Fréquence (ou Non-Contact AFM).....	42
II.3.1	Conditions expérimentales.....	42
II.3.2	Phase-Locked Loop (PLL).....	44
II.3.3	Régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID).....	44
II.3.4	Protocole de réglage.....	46
II.4	Microscopie électronique.....	50
II.4.1	Microscopie électronique en transmission.....	50
II.4.2	Microscopie électronique à balayage .....	52
II.5	Conclusion.....	60

Ce chapitre présente l'ensemble des aspects expérimentaux liés au projet développé durant cette thèse. Les résultats présentés dans la suite de ce mémoire sont issus d'expériences d'immersion d'une pointe dans un liquide (Figure II-1). Ce mouvement est effectué sur une distance d'un  $\mu\text{m}$  à une vitesse d'environ  $1 \mu\text{m/s}$ . Les pointes utilisées sont particulières (elles ne se terminent pas en pointe, mais le plus souvent par un cylindre), leurs caractéristiques sont détaillées section II.2. Nous utilisons principalement des liquides ioniques qui sont décrits section II.1. Deux types de microscopies ont été utilisées, la microscopie à force atomique en modulation de fréquence dont la méthodologie est explicitée section II.3 et la microscopie électronique couplée à de la nanomanipulation et des mesures in situ par capteurs de force dont le mode opératoire est exposé section II.4.

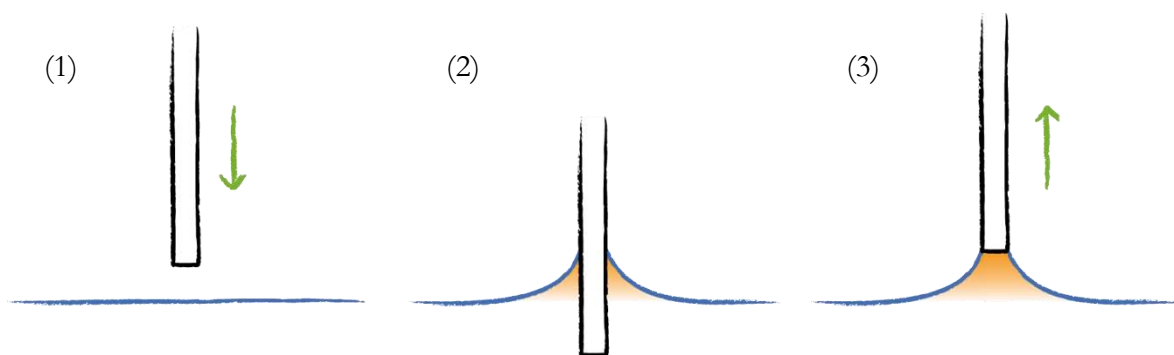


Figure II-1 Déroulement de l'expérience (1) on approche la pointe de la surface, (2) la pointe est immergée, (3) la pointe est retirée du liquide.

## II.1 Les liquides

Les caractéristiques des liquides souhaitées sont les suivantes : un liquide non volatil et peu visqueux. Non volatil car nous souhaitons contrôler la position de la pointe (et donc de la ligne de contact) par rapport à l'interface avec une précision nanométrique. Or, par exemple dans le cas de l'eau, la vitesse d'évaporation (de l'ordre du  $\mu\text{m/s}$  [90]) est comparable à la vitesse de la pointe lors d'une spectroscopie. Un trop grand décalage apparaît entre l'approche et le retrait. Peu visqueux ( $< 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) pour que l'énergie dissipée dans le liquide ne soit pas supérieure à la valeur maximale que peut fournir l'électronique pour maintenir l'amplitude d'oscillation de la pointe constante (cf. section II.3.3).

Les liquides ioniques semblent donc un bon compromis car une de leurs propriétés est leur pression de vapeur quasiment nulle [117-119]. Ils ne s'évaporent donc pas dans nos conditions expérimentales à pression et température ambiantes. Cela permet aussi de les utiliser dans le vide secondaire d'un microscope électronique classique, sans avoir besoin d'avoir recours au mode

"environnemental", ce qui n'est pas possible avec les liquides usuels. La grande variété de liquides ioniques permet de sélectionner des espèces peu visqueuses.

Les liquides ioniques sont des sels qui ont une température de fusion basse ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , voir inférieur à la température ambiante). Ils sont donc exclusivement composés de cations et d'anions, et dans notre cas sont liquides à température ambiante. Développés à partir de 1943 [130], ils sont utilisés comme solvants [131] dans la chimie verte [132] car non volatils (mais la plupart ont une toxicité intrinsèque [133]) ou comme électrolytes [134].

Les liquides ioniques sont peu étudiés à très petites échelles, certaines études montrent une structuration en surface de ces liquides [135]. Cette structuration pourrait modifier localement les propriétés physiques du liquide (viscosité, tension de surface), mais nous considérons qu'elle n'intervient qu'à l'échelle moléculaire. En première approximation ces liquides sont donc assimilés à des liquides standards caractérisés par une tension de surface  $\gamma$  et une viscosité  $\eta$ .

Comme expliqué précédemment, les liquides ioniques ne s'évaporent pas même soumis à un vide poussé et peuvent donc être étudiés sous microscopie électronique [121]. Ils peuvent cependant être altérés par le faisceau électronique [120]. Ce point sera détaillé dans la section II.4.

Un autre avantage des liquides ioniques est que l'on peut modifier légèrement la nature du cation ou de l'anion (par exemple ajouter un carbone dans une chaîne carbonée latérale) et ainsi faire varier la viscosité du liquide, tout en gardant une structure chimique comparable. Dans notre cas nous obtenons une gamme de viscosité d'un ordre de grandeur sur un même type de liquide.

Le Tableau 1 récapitule les propriétés des principaux liquides utilisés. Il y a deux séries de liquides : la série 1 (IL1x, cf. Figure II-2) où la chaîne carbonée de l'anion varie (*n*-alcylysulfate) alors que le cation est toujours le même (1-éthyl-3-méthylimidazolium) ; la série 2 (IL2x) où cette fois-ci la chaîne carbonée du cation change (1-*n*-alcy-3-méthylimidazolium) alors que l'anion est invariant (tétrafluoroborate).

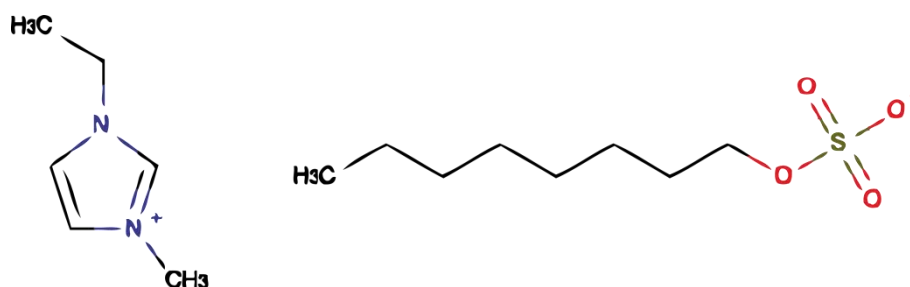


Figure II-2 Formule semi-développée du liquide ionique IL18, à gauche le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium et à droite l'anion octylsulfate.

Les mesures de la tension de surface ont été effectuées au CEMES grâce à la technique de la goutte pendante [136, 137]. Pour la série IL1x, les mesures de viscosité ont été réalisées au CIRIMAT avec Philippe Demont à l'aide d'un viscosimètre en géométrie Couette [138]. Nous ne disposons pas d'un volume de liquide suffisant pour la série IL2x, les mesures de viscosité proviennent donc des fiches techniques ou de la littérature [139-142].

**Tableau 1 : Liste des liquides utilisés et de leurs propriétés physiques**

Nom	Cation	Anion	Densité (kg.m <sup>-3</sup> )	Viscosité (Pa.s) à 25°C	Tension de surface (N.m <sup>-1</sup> ) à 21°C
<b>IL12</b>	1-éthyl-3- méthylimidazolium	éthylsulfate	1239 à 20°C	<b>0,0925</b>	0,0485
<b>IL16</b>	1-éthyl-3- méthylimidazolium	hexylsulfate	1100 à 25°C	<b>0,267</b>	0,0383
<b>IL18</b>	1-éthyl-3- méthylimidazolium	octylsulfate	1095 à 20°C	<b>0,468</b>	0,0355
<b>IL22</b>	1-éthyl-3- méthylimidazolium	tétrafluoroborate	1294 à 25°C	<b>0,0365</b>	0,0560
<b>IL24</b>	1-butyl-3- méthylimidazolium	tétrafluoroborate	1200 à 20°C	<b>0,110</b>	0,0465
<b>IL26</b>	1-hexyl-3- méthylimidazolium	tétrafluoroborate	1150 à 20°C	<b>0,200</b>	0,0375
<b>IL29</b>	1-décyl-3- méthylimidazolium	tétrafluoroborate	1070 à 20°C	<b>0,500</b>	0,0300
<b>dodécane</b>			748 à 25°C	<b>0,00135</b>	0,0253
<b>hexadécane</b>			773 à 25°C	<b>0,00304</b>	0,0276

Lorsque la chaîne du cation ou de l'anion s'allonge, la tension de surface diminue (typiquement de 50  $mN.m^{-1}$  à 30  $mN.m^{-1}$ ) et la viscosité augmente (entre 50  $mPa.s$  et 500  $mPa.s$ ). Deux alcanes ont également été utilisés afin d'atteindre des viscosités plus faibles. Les viscosités du dodécane et de l'hexadécane se situent respectivement à 1,4  $mPa.s$  et 3  $mPa.s$ .

Les liquides sont disposés dans des puits circulaires de 5 mm de diamètre et de 2 mm de profondeur usinés dans des supports inox. Le rayon étant plus grand que la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} \approx 2 mm$ ), ce milieu est considéré comme infini pour la pointe, et il sera



dénommé lac. Nous avons également effectué des immersions dans des puits de 10 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 2 à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur fabriqués dans du silicium par FIB (Focused Ion Beam). Cela sera détaillé dans les chapitres V et VI.

Toutes les expérimentations se sont déroulées en salle blanche afin de limiter la contamination du liquide par des poussières. En effet lorsque la pointe est immergée dans le liquide, un ménisque se crée et attire les poussières présentes à proximité sur la surface qui viennent se coller à la pointe.

## II.2 Les pointes

Le choix de la pointe qui est immergée dans le liquide est un élément fondamental de l'étude.

Les caractéristiques des pointes souhaitées sont les suivantes : cylindriques, de taille et chimie variables. Cylindriques afin de garder un rayon constant tout au long de l'immersion. Cette géométrie est plus facile à modéliser et à interpréter car elle permet de s'affranchir des variations de taille de la ligne de contact. De taille et chimie variable car nous souhaitons étudier l'influence de ces paramètres.

Notre choix s'est principalement porté sur des pointes cylindriques commerciales, mais également sur des pointes terminées par un nanotube et fabriquées au CEMES.

### II.2.1 Les pointes commerciales

La société Team Nanotec en Allemagne nous a fourni les pointes CDP (Cylindrical Probe) en silicium (Figure II-3).

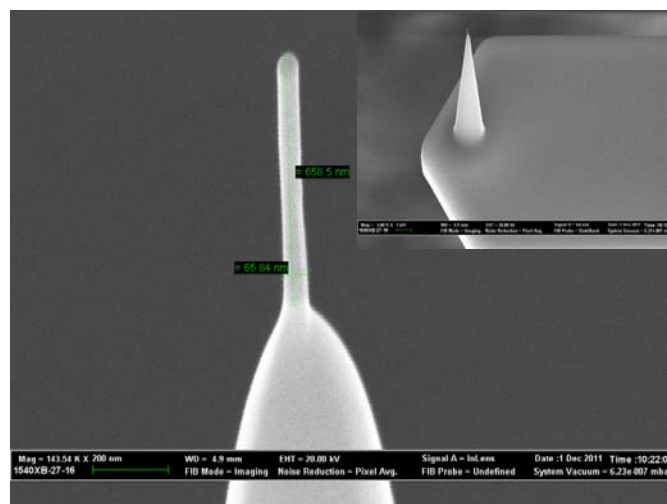


Figure II-3 Images MEB d'une pointe CDP55-500 avec un cylindre 650 nm de long et de 65 nm de diamètre. En insert vu de l'extrémité du levier et du cône supportant le cylindre.

Elles sont usinées par FIB, et comportent en bout de pointe un cylindre de 15 à 60 nm de diamètre et de 150 à 600 nm de long. Des cylindres de même diamètre mais de 800 nm de long (référence CDP55-800) ont également été utilisés. Les cylindres de 50 nm de diamètre ont été très utiles pour l'étude de l'ancrage du ménisque lors de l'immersion et pour l'étude de la couche visqueuse. Ils sont relativement robustes, et la reproductibilité entre deux cylindres est très bonne ( $< 10\%$ ).

Des pointes commercialisées par la société NaugaNeedles ont également été utilisées (Figure II-4).

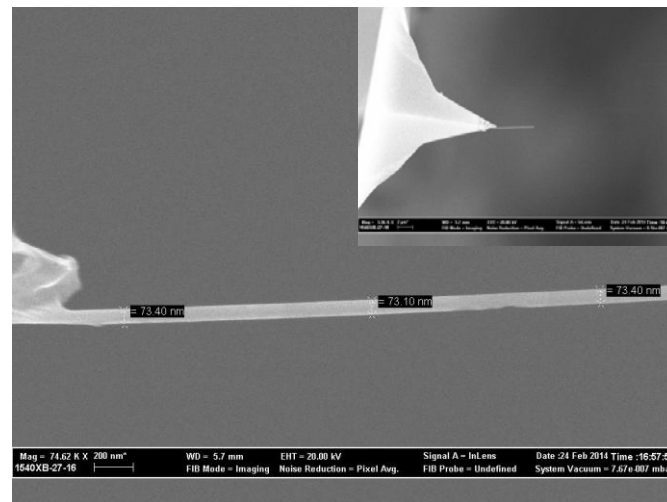


Figure II-4 Images MEB d'une pointe NaugaNeedles de 3  $\mu\text{m}$  de long et de 75 nm de diamètre. En insert vu de l'extrémité du levier et du cône supportant le cylindre.

Le cylindre situé au bout de la pointe est un alliage ( $\text{Ag}_2\text{Ga}$ ) fabriqué par un processus d'élongation capillaire [68]. Ces pointes d'un diamètre équivalent aux précédentes sont plus longues (jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ ), elles sont cependant moins robustes, et le diamètre varie fortement d'une pointe à une autre.

### II.2.2 Les pointes fabriquées au CEMES

Des chercheurs et ingénieurs du CEMES ont développé un mode opératoire pour faire croître des nanotubes de carbone [143] (Figure II-5).

La première étape, dite d'élongation, consiste à faire croître des nanotubes à partir de nanoparticules de fer sous flux de méthane et de dihydrogène chauffé entre 800°C et 1100°C.

Une fois le tube créé, la température et la proportion de méthane injecté sont augmentées. Des hydrocarbures lourds liquides se déposent alors à la surface du tube (Figure II-6 (1)) et se condensent en gouttelettes par instabilité de Rayleigh-Plateau (Figure II-6 (2)). Cette phase

d'épaississement se termine par une pyrolyse qui solidifie les gouttelettes en carbone amorphe (Figure II-6 (3)).

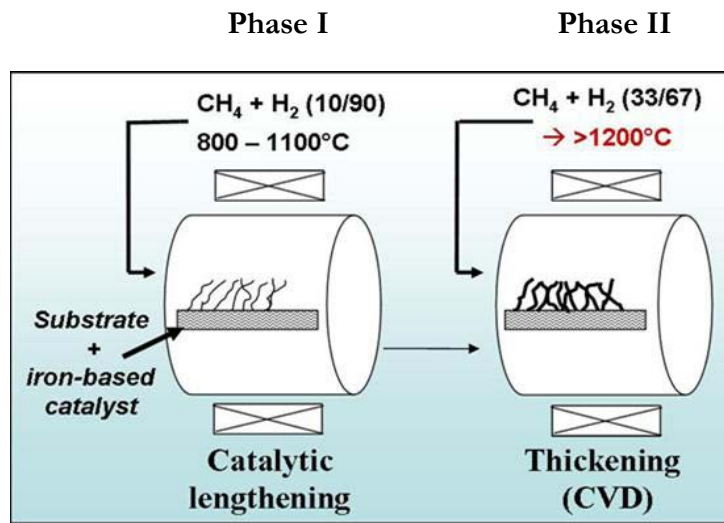


Figure II-5 Phase I : élongation du nanotube à partir d'un précurseur fer sous flux chauffé de méthane/dihydrogène – Phase II : épaississement du nanotube par dépôt d'hydrocarbures lourds et par condensation Rayleigh-Plateau

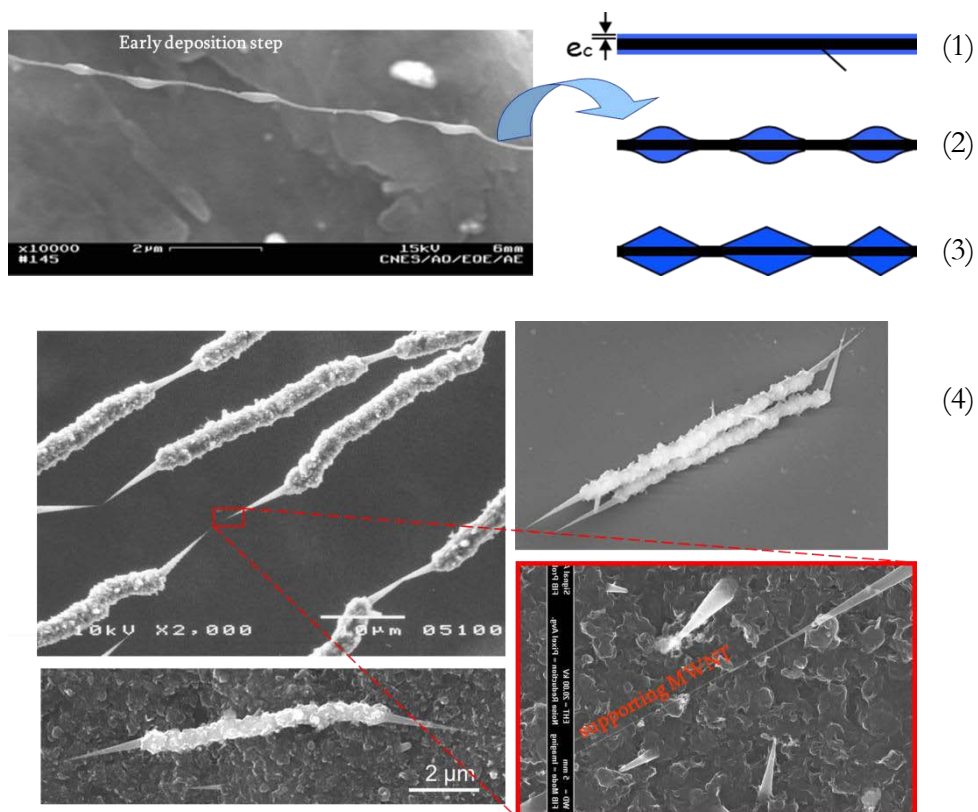


Figure II-6 Détail de la phase II : après avoir augmenté la température et la proportion de méthane (1) le film d'hydrocarbures se dépose, (2) il démouille par instabilité de Rayleigh-Plateau, (3) il se solidifie par pyrolyse. (4) Images MEB de nanotubes de carbone après la phase d'épaississement.



Un chapelet de petits grains de carbone amorphe reliés par des nanotubes est ainsi obtenu. Entre la partie amorphe et le nanotube, dans certaines conditions, se trouve un cône régulier qui est un empilement concentrique de couches de graphène (Figure II-7). L'avantage principal de cette technique est le cône obtenu qui relie un nanotube de carbone à un cylindre micrométrique, rendant ainsi le nanotube plus facilement manipulable et plus robuste grâce à son embase plus large.

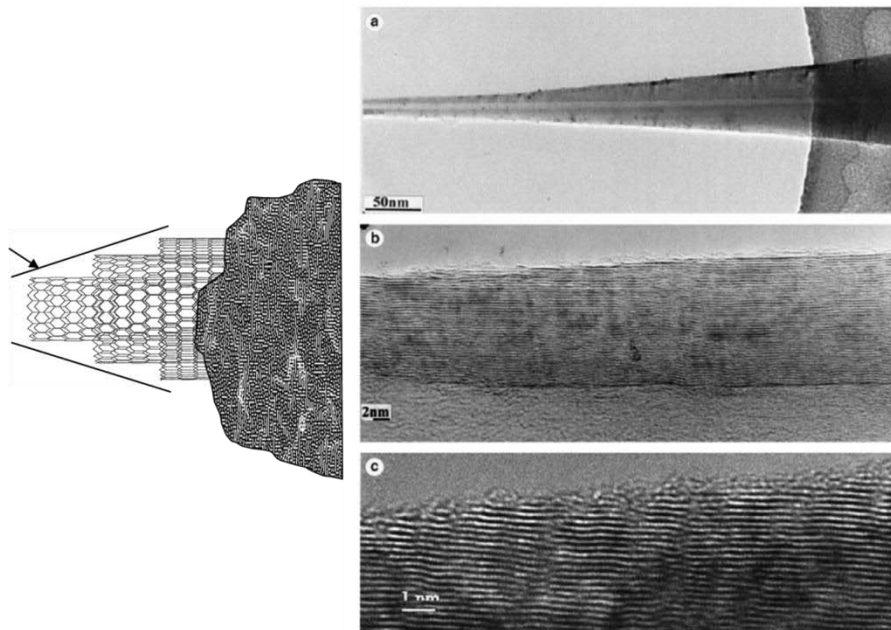


Figure II-7 Images MEB d'un cône entre la phase amorphe et le nanotube, un empilement concentrique est bien observé [143].

Ce cône est collé dans le prolongement d'une pointe AFM standard (OLTESPA) à l'aide d'un micromanipulateur sous microscope. La pointe peut être au préalable entaillée au FIB afin de faciliter le positionnement du cône de carbone dans le prolongement de la pointe.

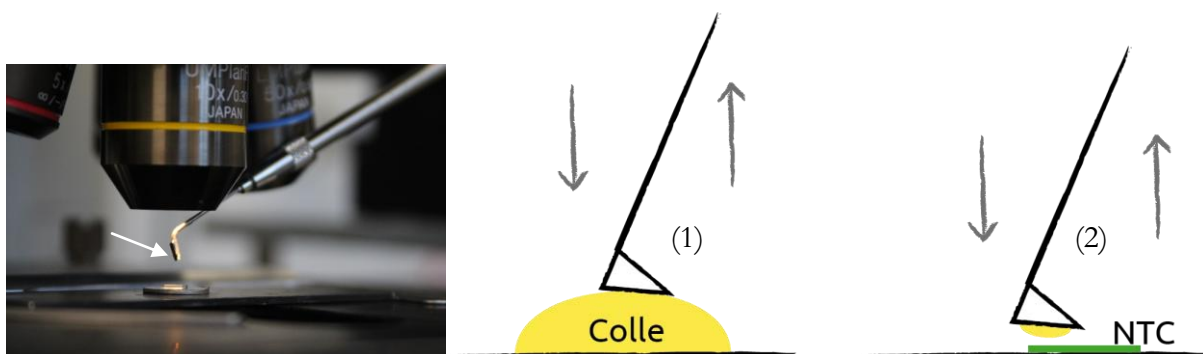


Figure II-8 À droite : schéma du collage d'un nanotube de carbone (en vert) au bout d'un levier AFM commercial (en noir). À gauche : photographie du support servant à maintenir la pointe AFM sous le microscope optique.

Dans un premier temps la pointe est fixée sur un support dédié (Figure II-8) et est délicatement trempée dans une goutte de colle à base de résine époxy sous microscope optique (Figure II-8 (1)). Puis un cône de carbone amorphe au bout duquel se trouve un nanotube est recherché sur une surface. Une fois repéré un situé dans l'axe, la pointe est approchée de la surface et le cône se colle au bout de la pointe (2).

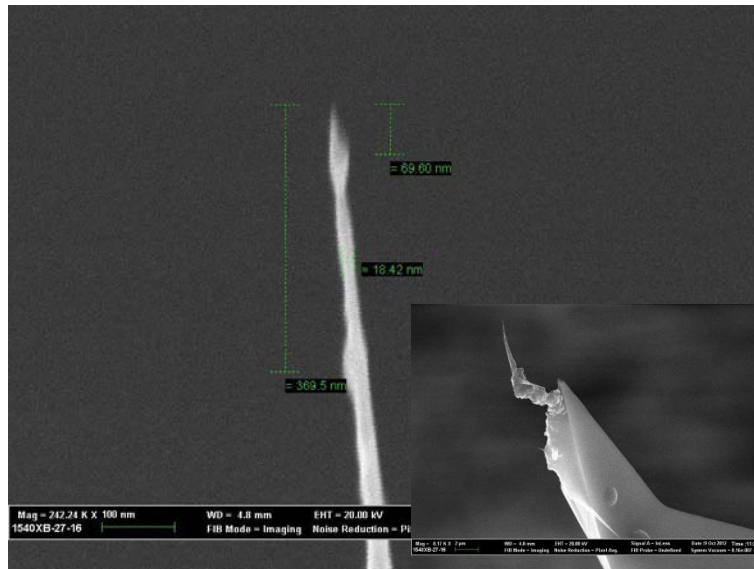


Figure II-9 Image MEB d'une pointe se terminant par un nanotube de carbone fabriquée au CEMES

Le diamètre des nanotubes est variable (10 à 100 nm). Leur intérêt majeur est la propriété du cylindre qui permet un glissement de la ligne de contact lors de l'immersion, et l'étude de l'ancrage du ménisque sur des défauts individuels [44]. Ces pointes sont cependant fragiles et le mode opératoire de fabrication est relativement complexe, nous avons été ainsi limité par la quantité de pointes disponibles. Ces études seront détaillées dans le chapitre VI.

### II.2.3 Le levier<sup>vi</sup>

Toutes les pointes sont montées sur des leviers commerciaux rectangulaires qui peuvent être représentés comme une poutre encastrée à une extrémité (Figure II-10). Leurs propriétés déterminent les caractéristiques mécaniques de l'ensemble pointe-levier.

Les caractéristiques des leviers souhaitées sont les suivantes :

- une raideur très supérieure à celle du ménisque (qui est au maximum de  $0,05 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) pour éviter un saut au contact important lorsque la pointe plonge dans le liquide ;

<sup>vi</sup> Le terme anglais *cantilever* est également employé en français.

- une raideur assez faible afin de pouvoir mesurer la déflexion (la force minimale envisagée est de  $0,1 \text{ nN}$  et le bruit mesuré est d'environ  $0,01 \text{ nm}$ , ce qui nous donne une raideur maximale de  $10 \text{ N.m}^{-1}$ ).

En gardant une marge suffisante, un bon compromis se trouve entre  $0,5$  et  $5 \text{ N.m}^{-1}$ . Des leviers d'une raideur d'environ  $2 \text{ N.m}^{-1}$  ont été retenus. De plus ces leviers ont une fréquence de résonance aux alentours de  $70 \text{ kHz}$  ce qui est optimal pour le mode oscillant FM-AFM qui est détaillé dans la section II.3.

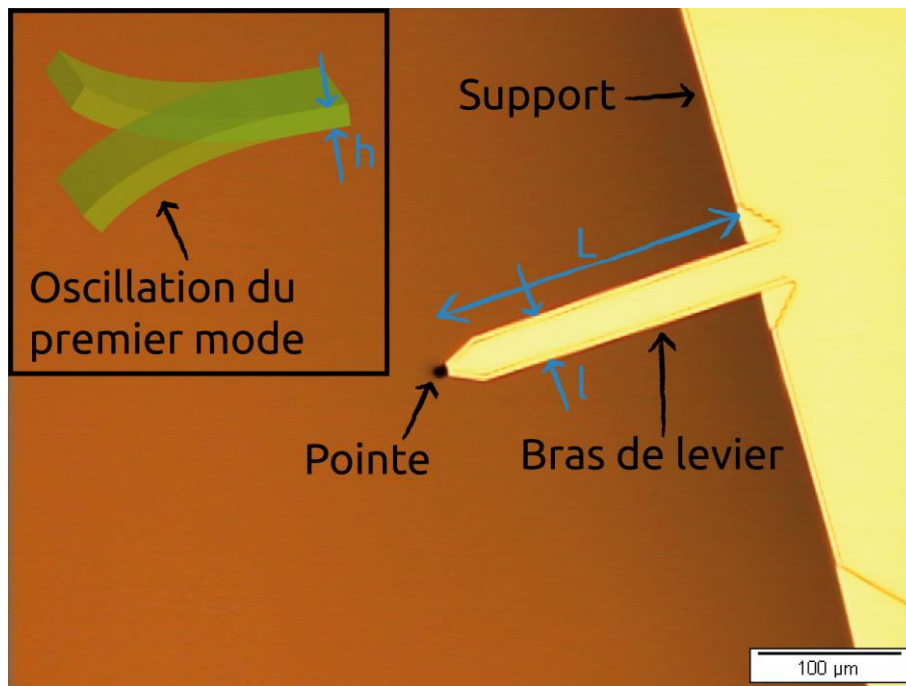


Figure II-10 Image optique d'un levier FM-AFM. Insert : représentation de la déflexion du levier à son premier mode de résonance.

La valeur nominale de raideur des leviers donnée par les fournisseurs étant très approximative, il est nécessaire de la déterminer expérimentalement avant (ou après) chaque expérience.

### II.2.3.a Calcul de la raideur

La déflexion du levier engendre un déplacement du laser sur la photodiode, donc une variation de tension. Afin de déterminer la conversion des Volts en nanomètres une courbe d'approche-retrait est effectuée sur une surface dure (supposée indéformable). Lorsque la pointe touche la surface, sa position relative à l'échantillon ne varie pas, mais la surface continue de monter entraînant une déflexion du levier égale au déplacement de la pointe (Figure II-11). La pente de la déflexion lorsque la pointe est en contact avec la surface donne donc le facteur de conversion des Volts en nanomètres.

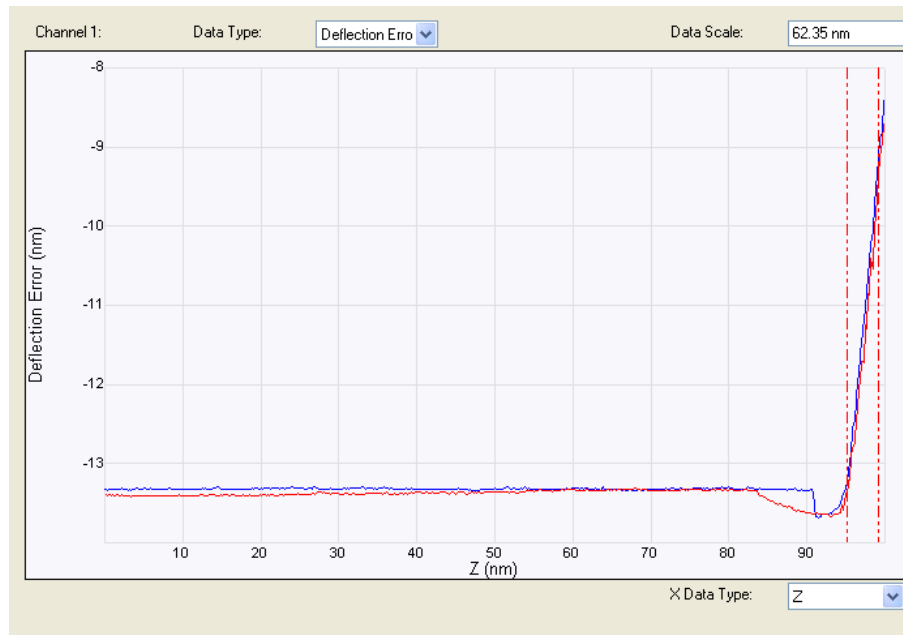


Figure II-11 Graphique de la déflexion du levier en nm en fonction de la position relative à la surface en nm. En bleu est représenté l'approche, en rouge le retrait. La pente est prise sur la partie droite de la courbe lorsque la pointe est en contact avec la surface et correspond au facteur de conversion Volts/nanomètres.

Dans un second temps la raideur du levier est déterminée. Parmi les différentes méthodes disponibles [144-150], deux ont été utilisées.

Lorsque nous avons pu faire une courbe d'approche-retrait et obtenu le facteur de conversion V/nm, la méthode du bruit thermique [146] implémentée dans le logiciel NanoScope 8 de l'AFM est utilisée. Le logiciel acquiert loin de la surface et sans excitation un spectre du bruit thermique du système levier-pointe (Figure II-12). Le pic de résonance du mode fondamental du levier est isolé et ajusté à l'aide d'une fonction Lorentzienne :

$$A f = A_0 + \frac{C_1}{f - f_0^2 + C_2} \quad (\text{E2.1})$$

Avec  $A f$  l'amplitude en fonction de la fréquence,  $A_0$  l'amplitude de référence correspondante au bruit de fond, et  $C_1$  et  $C_2$  des paramètres d'ajustement de la fonction Lorentzienne. La raideur du levier est calculée à partir de ces paramètres.

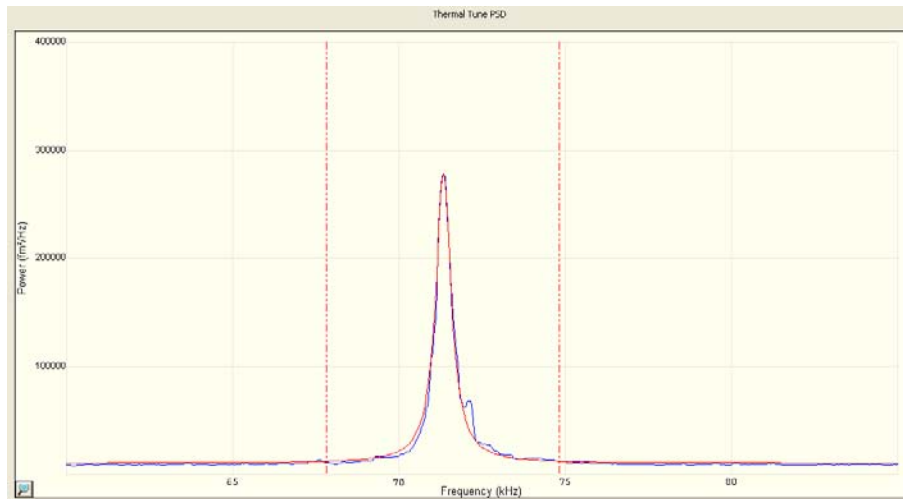


Figure II-12 Spectre de la résonance du levier loin de la surface excité par le seul bruit thermique. Le logiciel effectue un ajustement du pic de résonance afin de déterminer la raideur du levier. Sur cet exemple le maximum du pic de résonance vaut 72 kHz et la raideur calculée est de  $2,75 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La seconde méthode est utilisée lorsque le levier s'est cassé pendant l'expérience, ou lorsque nous ne voulons pas abimer ou contaminer la pointe en lui faisant faire un approche-retrait sur une surface.

Cette méthode, dite de Sader, consiste à estimer la raideur du levier en l'assimilant à une poutre encastrée [144]. La longueur et la largeur du levier sont mesurées à l'aide d'un microscope optique, la fréquence fondamentale et le facteur de qualité du levier sont déterminés dans l'air en effectuant une courbe de résonance de l'amplitude d'oscillation en fonction de la fréquence. Connaissant tous ces paramètres nous obtenons une bonne estimation de sa raideur. Ci-dessous un exemple de détermination de la raideur pour un levier donné (longueur : 235  $\mu\text{m}$ , largeur : 32  $\mu\text{m}$ , fréquence : 72 kHz, facteur de qualité : 225) :

Méthode utilisée	Raideur (N/m)
Ajustement Lorentzien	$2,75 \pm 0,1$
Sader	$2,9 \pm 0,2$

L'accord entre les deux méthodes est bon, mais l'incertitude sur la méthode de Sader est plus importante du fait de l'imprécision des mesures de longueurs au microscope optique et du facteur de qualité pouvant varier au cours du temps. Quant à la méthode de l'ajustement Lorentzien, plus précise, l'incertitude vient essentiellement de la détermination de la pente de la déflexion du levier en fonction de sa position relative à la surface (Figure II-11).

Le cas des nanotubes collés en bout de pointe est particulier car la flexibilité du nanotube nous empêche de déterminer le facteur  $V/nm$  par une courbe d'approche retrait sur une surface solide et d'utiliser la méthode du bruit thermique.

### II.2.3.b Modes d'oscillation

Un levier, ou plus généralement une poutre encastrée à une extrémité, oscille en présentant un profil spécifique au mode auquel il est excité. À la fréquence fondamentale le levier ne comporte qu'un nœud de vibration à l'extrémité encastrée et un ventre à l'extrémité libre, alors qu'au mode 2 il présente un ventre et un nœud d'oscillation supplémentaires, comme représenté sur la Figure II-13.

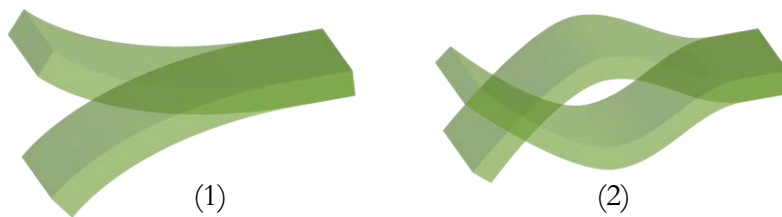


Figure II-13 Représentation schématique de la déflexion du levier lors de l'excitation à sa fréquence fondamentale (1) et à son second mode de résonance.

Des études ont été menées pour caractériser les différents modes de vibrations [151]. Le rapport de la fréquence du second mode de résonance sur le mode fondamental est donné par :

$$\frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^2 = 6,27 \quad (\text{E2.2})$$

Avec  $\alpha_n$  qui doit satisfaire l'équation :  $\cos \alpha_n \cosh \alpha_n = -1$ .

Soit :  $\alpha_1 = 1,8751$  ;  $\alpha_2 = 4,6941$  ;  $\alpha_3 = 7,8548$ , etc. Cela veut dire que la fréquence de résonance du second mode de résonance  $f_2$  se situe à 6,27 fois la valeur de la fréquence fondamentale  $f_1$ . Ceci a été vérifié par nos expériences, nous obtenons un ratio  $f_1/f_0$  égal à  $6,27 \pm 0,02$ .

La raideur d'un mode quelconque  $n$  est donné par :

$$k_n = \frac{\alpha_n^4 k_0}{3} \quad (\text{E2.3})$$

Avec  $k_0$  la raideur théorique du levier. On obtient le rapport des raideurs du second mode de résonance sur la fondamentale :

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^4 = 39,27 \quad (\text{E2.4})$$

La raideur du levier associée au second mode de résonance est environ 39 fois plus grande que celle associée à la fondamentale.

L'utilisation du second mode de résonance nous permet donc de sonder un même système pointe liquide, à une fréquence 6,25 fois plus élevée que la fondamentale et ainsi évaluer l'influence de la fréquence sur l'interaction pointe-liquide.

## II.3 FM–AFM : Modulation de Fréquence (ou Non-Contact AFM)

### II.3.1 Conditions expérimentales

Nous utilisons un AFM Multimode de marque Bruker avec une électronique Nanoscope V (Figure II-14). Un module Picoforce permet de contrôler la hauteur de l'échantillon plus aisément et finement grâce à son scanner et à sa molette de positionnement.

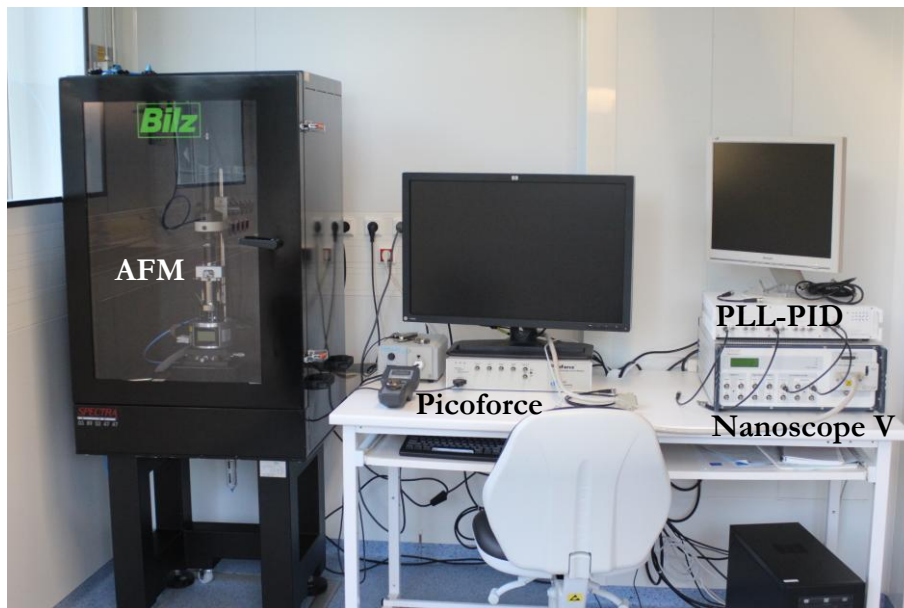


Figure II-14 Photographie de l'AFM Bruker et du module Picoforce

Dans cette configuration, la pointe reste fixe et la surface est placée sur un tube piézo-électrique qui se déplace en z. Au même titre que l'état de la pointe, le tube piézoélectrique sur lequel est placée la surface est un élément clef dans la qualité des mesures. L'avantage du module Picoforce est son scanner piézo-électrique de grande extension en z (20  $\mu\text{m}$ ) et de grande précision grâce à un asservissement utilisant une mesure d'extension par des capteurs capacitifs. Cette mesure

permet de corriger l'hystérésis inhérente à tout piézo-électrique. Cependant, comme le montre la Figure II-15, cette correction n'est efficace qu'en-deçà de 20 Hz.

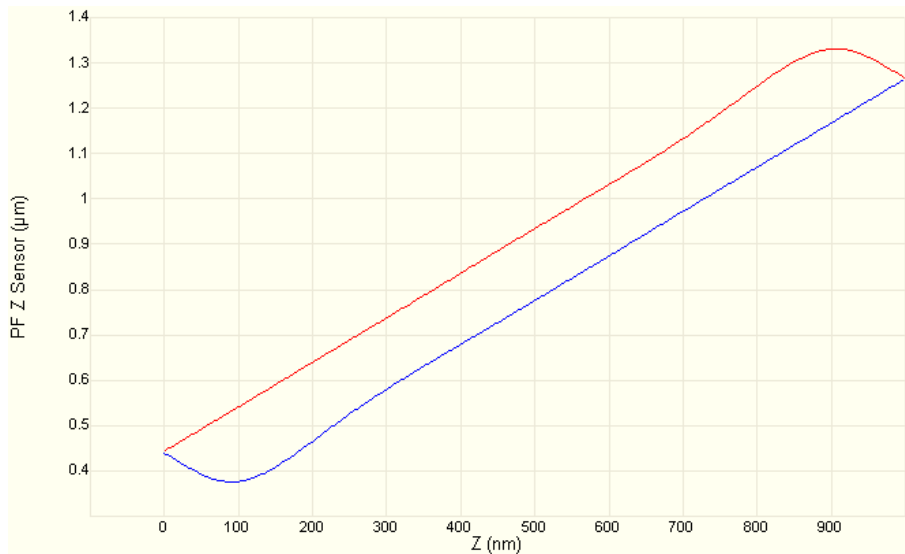


Figure II-15 Courbe de la position réelle de la surface en fonction de la position transmise au scanner pendant une approche (en bleu) et un retour (en rouge) à grande vitesse (20 Hz). À 1 Hz les deux courbes sont confondues et linéaires. Ici la position réelle s'éloigne de la position affichée, notamment lors du demi-tour.

À cet AFM est rajouté un module PLL-PID (Zurich Instrument HF2LI-PLL) qui permet de contrôler l'AFM en modulation de fréquence (Figure II-16). Le signal d'excitation du levier (en jaune) est dévié par le module SAM (Signal Access Module) vers cette électronique et n'est plus traité par l'électronique d'origine Nanoscope. Seul le déplacement du piézo (en bleu) est assuré par Nanoscope et le module Picoforce. Après être passé par l'ensemble PLL-PID, le signal d'excitation (en orange) est directement réinjecté dans l'AFM. Les grandeurs mesurées (en vert) sont : la déflexion du levier qui correspond au signal d'excitation  $A$  modulé par un filtre passe-bas, le décalage en fréquence  $\Delta f$  donné par la PLL, et la l'amplitude d'excitation (ou dissipation)  $A_{ex}$  par le PID.

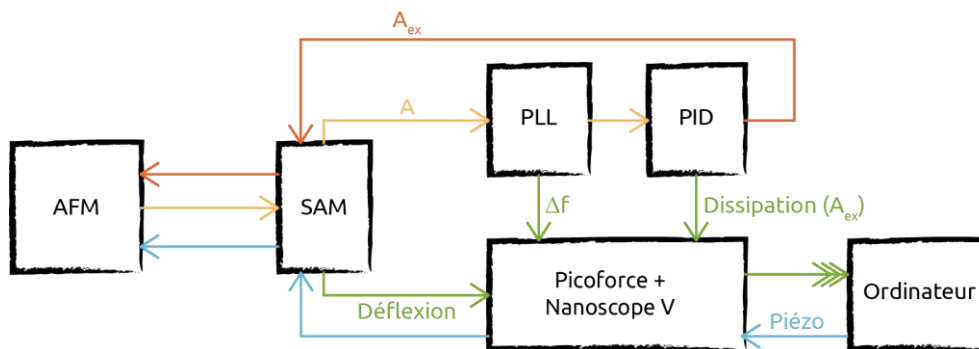


Figure II-16 Schéma de l'AFM modifié en FM-AFM grâce à un module PLL-PID. Le module SAM dévie le signal d'excitation vers ce module qui le réinjecte directement dans l'AFM. En vert sont représentées les différentes valeurs mesurées. Le contrôle du piézo en z (en bleu) est assuré par l'électronique de l'AFM afin de synchroniser en z tous les signaux.



Ces trois données sont collectées par Nanoscope et synchronisées sur le mouvement du piézo en z afin de transmettre à l'ordinateur les trois courbes d'approche-retrait correspondantes. Cela sera détaillé au chapitre III.

Nous allons maintenant détailler les deux composants nécessaires au FM-AFM : la PLL et le PID. Une première série d'expérience a été réalisée à l'aide d'une Nanosurf easyPLL qui a montré ses limites, puis avec une Zurich Instrument HF2LI-PLL avec laquelle ont été faites toutes les mesures présentées dans la suite.

### II.3.2 Phase-Locked Loop (PLL)<sup>vii</sup>

Afin de maintenir le système pointe-surface à sa fréquence de résonance nous utilisons une PLL [152], ou boucle à verrouillage de phase en français, qui comme son nom l'indique maintient la phase constante grâce à une boucle d'asservissement.

La PLL (Figure II-17) comporte trois composants majeurs : un détecteur de phase, un régulateur, et un générateur de signal à fréquence variable.

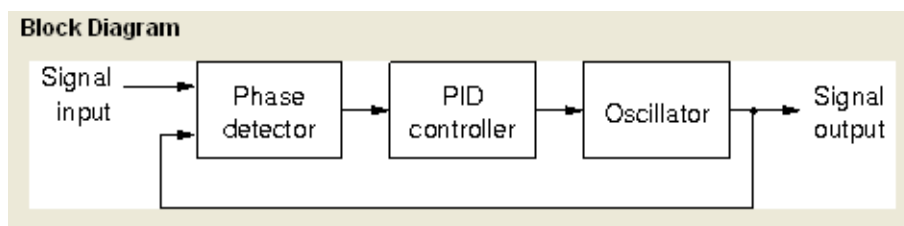


Figure II-17 Schéma de bloc simplifié de l'électronique PLL

Le détecteur de phase compare les signaux d'entrée et de sortie. Si le déphasage est différent de la valeur de consigne, la fréquence du générateur de signal varie afin de revenir à la consigne. Cette boucle est régulée par un contrôleur dont les réglages seront décrits à la section 0.

La valeur de consigne du déphasage entre la sortie et l'entrée de l'AFM correspondant à la résonance est théoriquement de  $90^\circ$ , mais elle peut varier pour compenser les déphasages induits par l'électronique. Connaissant et maintenant ce décalage constant, la fréquence de résonance du système pointe-surface est mesurée en temps réel.

### II.3.3 Régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID)

Le régulateur PID (Figure II-18) [153] est le plus utilisé pour asservir un système, dans notre cas il maintient l'amplitude du signal constante et nous permet de la contrôler.

<sup>vii</sup> Inventée en 1932 par un français, Henri de Bellescize.

Le signal de sortie, après avoir traversé le système (ou procédé), est comparé à la valeur de consigne et une erreur est calculée. Le régulateur composé de trois fonctions (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) permet de minimiser l'erreur, c'est-à-dire l'écart entre la valeur du signal et la valeur de consigne.

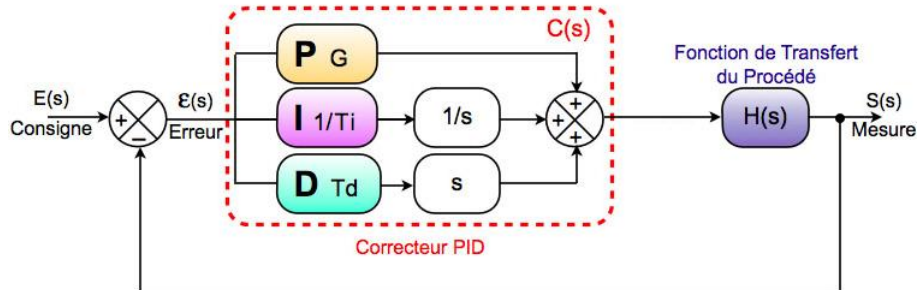


Figure II-18 Schéma de bloc du régulateur PID. Le signal de sortie est soustrait de la valeur de consigne afin de déterminer l'erreur. Celle-ci est ensuite minimisée par les trois fonctions proportionnelle, intégrale, et dérivée.

L'action proportionnelle multiplie l'erreur par un gain (P). Cette seule action n'est pas suffisante pour réguler un signal car un écart à la consigne (correspondant aux pertes d'énergie dans le système) subsiste constamment, et le temps de réponse d'un régulateur P ne peut être augmenté au-delà d'une certaine valeur car le système devient instable si l'on augmente trop le coefficient proportionnel.

Pour pallier l'écart à la consigne une fonction intégrale est ajoutée. Elle intègre l'erreur sur un laps de temps donné puis la multiplie par un gain (I) et l'ajoute au signal. Elle vient donc affiner la régulation en éliminant l'écart à la consigne, mais elle allonge le temps de stabilisation. Un régulateur PI est plus précis, mais plus sensible aux variations à basse fréquence.

Pour remédier à ce dernier problème une fonction dérivée est ajoutée. La pente de l'erreur est multipliée par un gain (D) puis ajoutée au signal. Cette fonction essaye d'anticiper l'erreur et améliore donc le temps de réponse du régulateur.

Tableau 2 : Récapitulatif de l'influence des 3 paramètres d'un régulateur PID

	Précision	Stabilité	Rapidité
P	↗	↘	↗
I	↗	↘	↘
D	↘	↗	↗

Le Tableau 2 résume l'influence de chaque paramètre sur le signal suite à un échelon de tension. Ces trois paramètres s'influencent mutuellement, le réglage d'un PID n'est pas toujours chose facile. Plusieurs techniques de réglages sont disponibles dans la littérature, elles seront détaillées à la section suivante.

Le régulateur permet également de faire varier à notre guise la tension du signal d'excitation appliqué au levier. Une calibration permettant de relier cette tension au déplacement de l'extrémité du levier (et donc de la pointe) à chaque oscillation a été réalisée. La pointe est approchée d'une surface dure, une courbe d'approche-retrait est effectuée et la position en  $z$  du contact avec la surface permet de déterminer la distance entre la pointe et la surface (Figure II-19). Une première courbe est réalisée sans excitation afin de connaître la distance surface-pointe au repos  $d$ . Puis d'autres courbes d'approche-retrait sont effectuées pour différentes amplitudes d'excitation. Lorsqu'elle augmente la pointe va venir toucher plus tôt la surface du fait de son oscillation. En retranchant la distance surface-pointe excitée  $d - A$  à la distance surface-pointe au repos  $d$ , l'amplitude d'oscillation notée  $A$  est directement déduite pour chaque tension appliquée. La correspondance trouvée est  $1 \text{ V} \equiv 7 \text{ nm}$ .

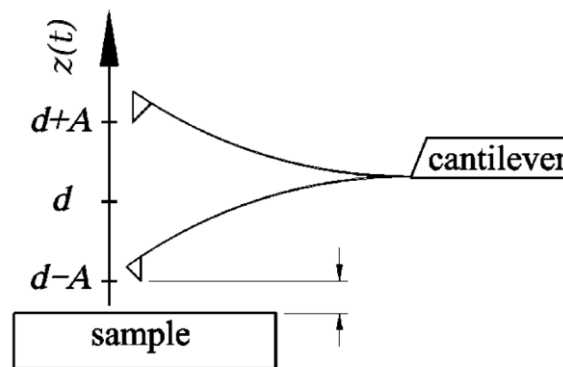


Figure II-19 Schéma d'un levier excité oscillant à une amplitude  $A$ . Afin de déterminer la correspondance tension d'excitation/amplitude d'oscillation, la hauteur  $d$  est mesurée pour différentes tensions.

## II.3.4 Protocole de réglage

### II.3.4.a Zurich Instrument HF2LI-PLL

Dans un premier temps la fréquence de résonance  $f_0$  du levier loin de la surface est déterminée. Pour ce faire une excitation en boucle ouverte est imposée sur une plage de fréquence donnée. Une fois la fréquence  $f_0$  et sa phase associée obtenues, le réglage de la boucle de la PLL est effectué (cf. Figure II-20).

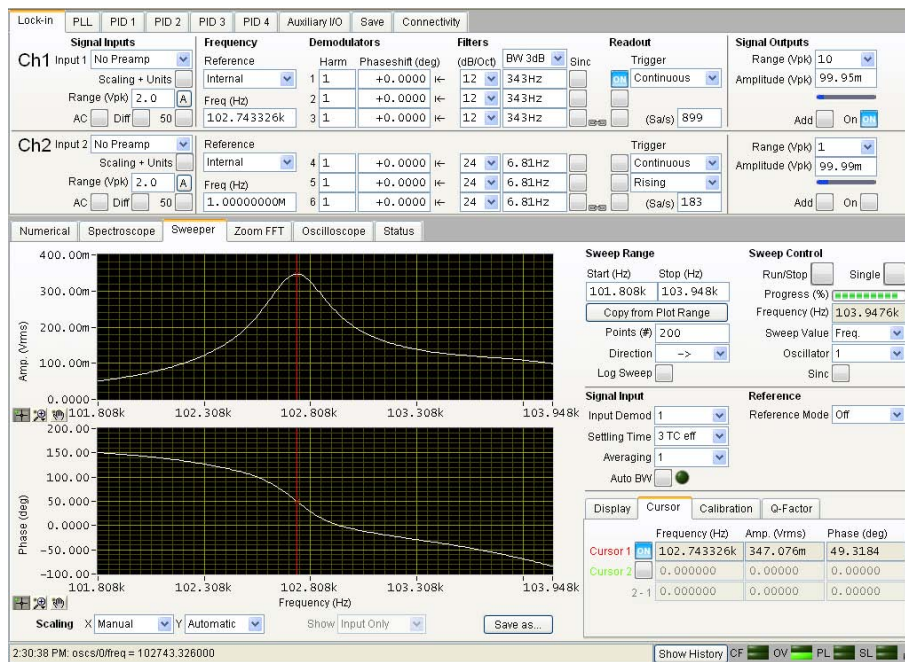


Figure II-20 Capture d'écran de la courbe de résonance de l'amplitude d'oscillation du levier et de la phase associée en fonction de la fréquence. Ces deux courbes permettent de régler la PLL.

La fréquence centrale de l'oscillateur commandé en tension est réglée la plus proche possible de la fréquence de résonance, la valeur de consigne du déphasage est rentrée, et la boucle est fermée. Sauf paramètres de régulation du contrôleur aberrants, la PLL se bloque et suit la fréquence de résonance. Nous affinons ensuite ces paramètres pour avoir une bonne régulation lorsque la valeur de la fréquence va brusquement changer. N'ayant que deux paramètres accessibles ( $P$  et  $T_I = P/I$ ), les réglages sont effectués manuellement en faisant varier l'un ou l'autre paramètre et en observant la forme de la réponse de la PLL à un échelon de fréquence (cf. Figure II-21).

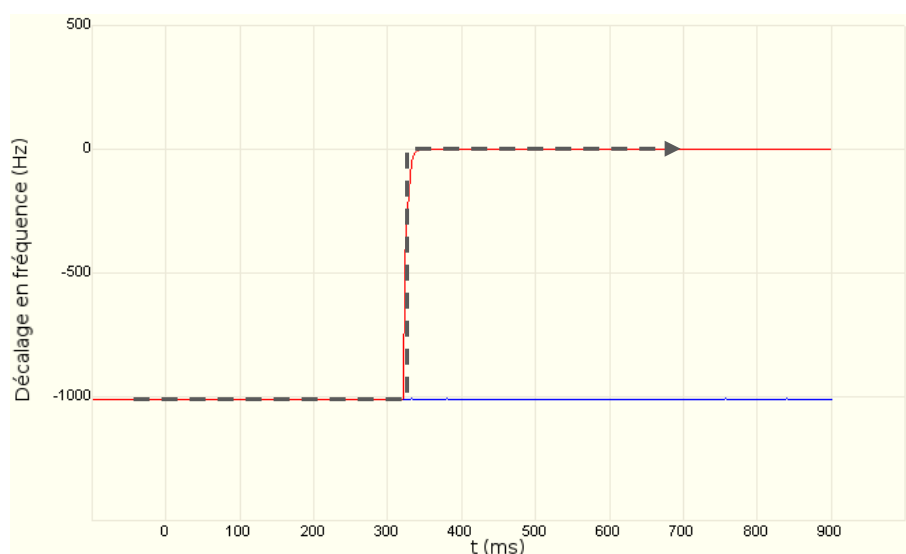


Figure II-21 Capture d'écran de la réponse du décalage en fréquence à un échelon de fréquence en fonction du temps. Les réglages sont satisfaisants si la réponse est rapide et stable.

Pour finir nous paramétrons le régulateur PID qui permet de maintenir constante l'amplitude d'excitation. Deux méthodes sont utilisées, celle de Ziegler-Nichols [154] et celle manuelle.

Pour un nouveau type de pointe la méthode de Ziegler-Nichols permet de dégrossir les réglages. Tous les paramètres (P, I, et D) sont à 0, la valeur de consigne est à une valeur fixe, et P est augmenté progressivement jusqu'à obtenir un régime instable oscillant (cf. Figure II-22). À partir de cette valeur  $P_M$  et de la période des oscillations  $T_M$ , nous appliquons les gains suivants :

$$\begin{aligned} P &= 0,6 P_M \\ I &= 2 P_M / T_M \\ D &= P_M T_M / 8 \end{aligned}$$

Ces paramètres sont affinés manuellement en les faisant varier un par un et en regardant la réponse du signal à un échelon de la consigne en amplitude, de manière à obtenir une réponse la plus rapide et stable possible (cf. Figure II-23).

Lorsque le type de pointe est déjà connu, les anciens paramètres sont appliqués et directement affinés manuellement.

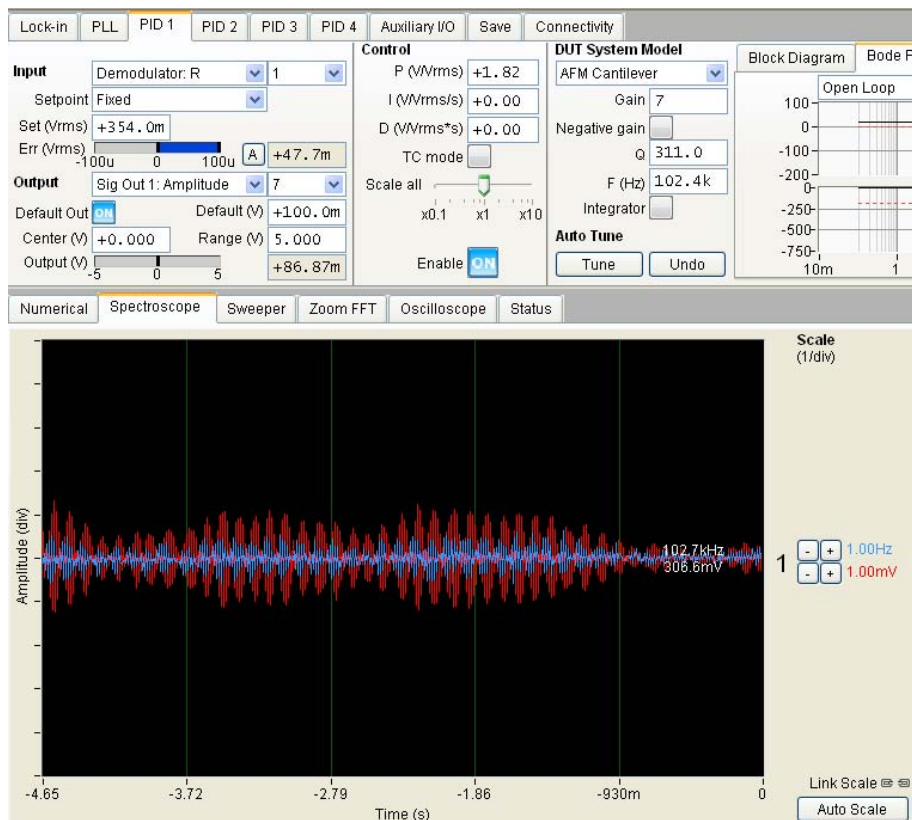


Figure II-22 Capture d'écran pendant le réglage du PID à l'aide de la méthode de Ziegler-Nichols. P est augmenté jusqu'à obtenir une oscillation stable de l'amplitude en rouge (échelle : 1mV par division). Les paramètres sont ensuite réglés à partir de la période des oscillations.

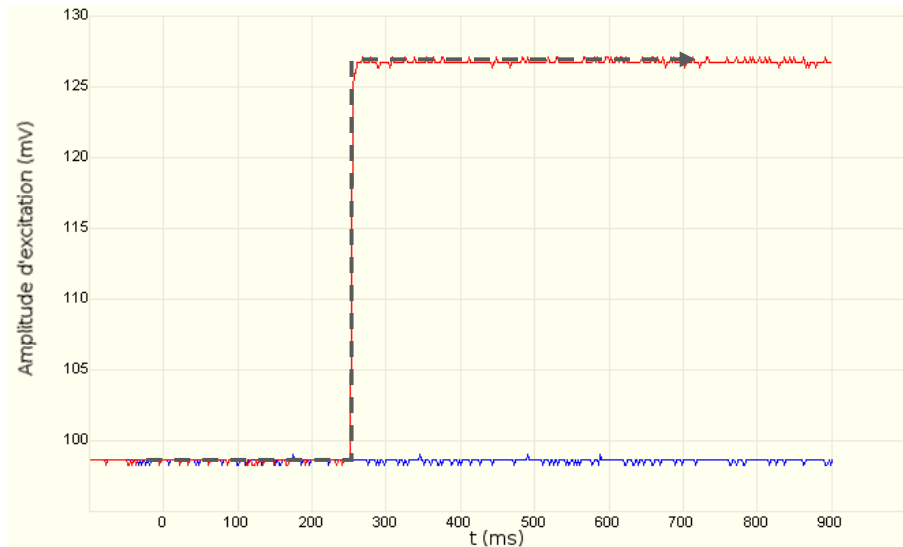


Figure II-23 Capture d'écran de la réponse de l'amplitude d'excitation à un échelon de tension. Les réglages sont satisfaisants si la réponse est rapide et stable.

Les variations dues à l'interaction de la pointe avec le liquide, lors de la formation du ménisque, étant beaucoup plus importantes que celles obtenues lors de l'utilisation classique du mode FM-AFM pour de l'imagerie en ultra-vide ou en milieu liquide, nous nous sommes assurés du bon fonctionnement de la PLL dans notre cas. Pour vérifier que la boucle de régulation ajuste correctement l'amplitude d'excitation, cette dernière est enregistrée lors d'un approche-retrait dans un liquide (cf. Figure II-24). La variation d'amplitude atteint quelques pourcents au moment de la création ou rupture du ménisque et reste inférieure à 0,5 % pendant l'immersion dans le liquide lorsque les gains sont bien réglés. D'autre part, nous avons fait une expérience avec une PLL Nanonis qui a donné les mêmes résultats que la Zurich Instruments.

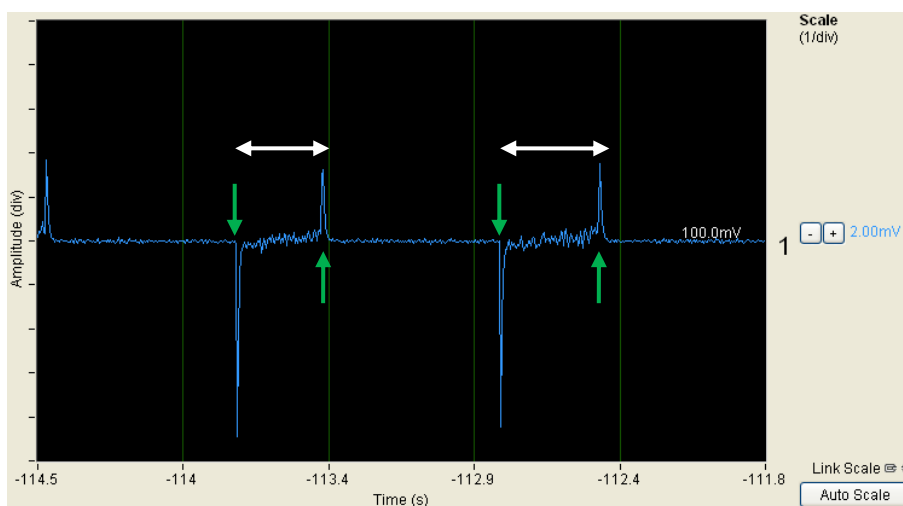


Figure II-24 Courbe de l'amplitude d'excitation (échelle : 2 mV par division) en fonction du temps lors de deux approches-retraits dans un liquide. Une légère variation (4 %) est enregistrée lors du contact avec le liquide et lors de la rupture du ménisque (flèches vertes), pendant l'immersion (flèches blanches) la variation est inférieure à 0,5 %.

## II.4 Microscopie électronique

Une des expertises reconnues du CEMES est la microscopie électronique. Nous nous sommes servis de cette compétence afin de visualiser le profil des ménisques autour des nanocylindres.

Un microscope électronique repose sur le même principe que le microscope optique, en utilisant non pas des photons mais des électrons. L'avantage est la longueur d'onde plus faible de ces particules permettant d'atteindre des résolutions bien supérieures. L'inconvénient est que les électrons interagissent fortement avec la matière, il faut donc que l'échantillon observé soit sous vide.

L'intérêt des liquides ioniques est justement de ne pas s'évaporer, même soumis à un vide poussé. Mis à part les microscopes électroniques dits environnementaux permettant d'observer des liquides volatils [99-101], mais présentant une moins bonne résolution, un microscope électronique a besoin d'un vide inférieur à  $10^{-7}bar$  pour fonctionner correctement.

Nous avons principalement utilisé un MEB<sup>viii</sup> [91, 93] (microscope électronique à balayage) couplé à un FIB<sup>ix</sup> (faisceau d'ions focalisé). Un MET<sup>x</sup> [91, 92] (microscope électronique en transmission) a également été employé ponctuellement, mais il est plus efficace pour regarder le volume d'échantillons fins car comme son nom l'indique la visualisation se fait au travers de l'objet observé. De plus son fonctionnement impose de travailler avec des électrons plus énergétiques. Le MEB permet d'imager des objets épais avec des électrons de plus faibles énergies (Figure II-26).

### II.4.1 Microscopie électronique en transmission

Le MET se compose d'un canon à électrons, d'une colonne dans laquelle sont dirigés les électrons qui vont passer au travers de l'échantillon et être collecté par un capteur (Figure II-25). L'échantillon est préparé au préalable, il est découpé et une tranche très fine est déposée dans la chambre du MET. Les électrons sont accélérés à une centaine de kV (200kV dans le cas du Tecnai) afin de traverser l'échantillon et de pouvoir être collectés par un disque fluorescent qui permet de visualiser optiquement les électrons incidents. Les électrons peuvent également être envoyés sur un capteur CCD qui numérise l'image. Entre la source et l'échantillon des lentilles

---

<sup>viii</sup> Ou SEM (Scanning Electron Microscopy), pensé par Hans Busch en 1926 et développé par Max von Ardenne en 1938.

<sup>ix</sup> Focused Ion Beam, technique développée dans les années 70.

<sup>x</sup> Ou TEM (Transmission Electron Microscopy), pensé par Hans Bush en 1926 et développé par Max Knoll et Ernst Ruska en 1932.

électromagnétiques sont disposées afin de diriger le faisceau électronique et de le focaliser sur la zone d'intérêt de l'échantillon. D'autres lentilles sont placées après l'échantillon et permettent d'obtenir l'image sur le plan voulu. Des éléments plus évolués sont également montés et servent par exemple à corriger les aberrations induites par les lentilles ou par la source d'électrons.

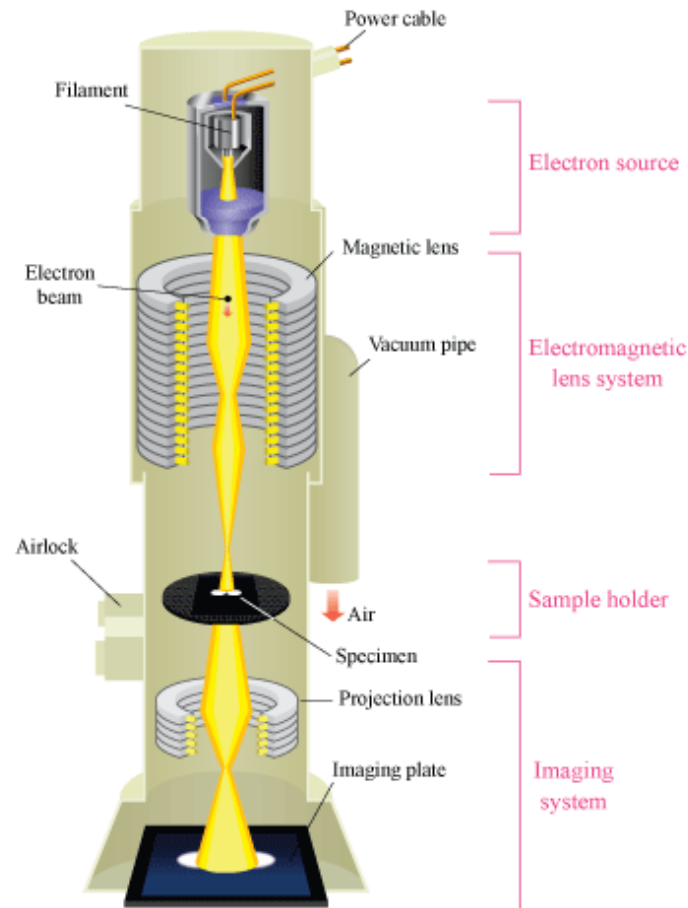


Figure II-25 Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission, en jaune est représenté le trajet des électrons passant au travers de l'échantillon en noir [155].

L'avantage du MET est que l'image de l'échantillon par transmission est acquise en temps réel, comme dans un microscope optique classique. La préparation de l'échantillon est toutefois assez longue et destructrice.

Le MET utilisé est un microscope à aberration sphérique corrigée (SACTEM) et nous avons travaillé à une tension accélératrice de 200 kV. Plusieurs essais d'imagerie de nanoménisques ont été réalisés. Un porte-objet Nanofactory a été utilisé afin de pouvoir contrôler et mesurer la force appliquée entre une pointe et une goutte de liquide ionique. Cependant la lecture de force n'est pas satisfaisante et le système est très sensible aux vibrations. La goutte est trop épaisse pour laisser passer les électrons, elle apparaît donc totalement noire ce qui ne permet pas de localiser la



position de la pointe par rapport à la goutte et de visualiser le ménisque. De plus le liquide durcit très vite comme nous le montrons à la section II.4.2.a .

### II.4.2 Microscopie électronique à balayage

À la différence du MET, les électrons du MEB sont accélérés à une tension beaucoup plus faible et ne vont donc pas traverser l'échantillon étudié, mais entrer en collision avec lui, réémettant ainsi des électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont collectés à l'aide de différents détecteurs. Ces électrons ne donnent donc qu'une image de la surface de l'échantillon. Un schéma simplifié présente le fonctionnement du MEB (Figure II-26) :

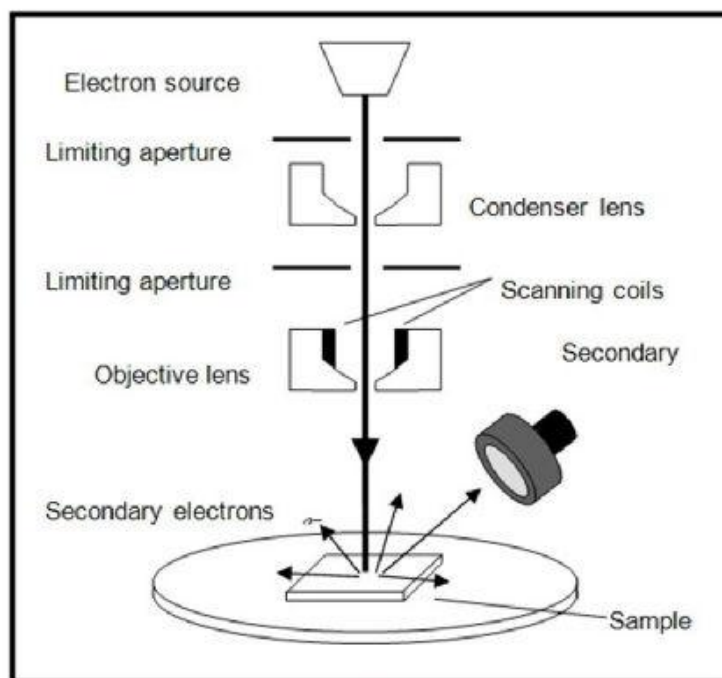


Figure II-26 Schéma du trajet des électrons dans un microscope électronique à balayage. Après avoir été focalisés par des lentilles les électrons frappent l'objet et des électrons secondaires sont émis et collectés afin de reconstituer l'image [156].

La source d'électrons permet de contrôler l'intensité et la tension des électrons émis. Dans le cas des liquides ioniques, un compromis est nécessaire entre l'image obtenue, plus fine à haute tension (30kV) et les effets d'irradiation et de charge dus au flux des électrons, plus faible à basse tension (2kV). Les nouvelles colonnes électroniques permettent de garder une bonne résolution à faible tension. Des lentilles dirigent et focalisent le faisceau à l'endroit voulu (sonde) afin de balayer l'échantillon. Des électrons secondaires sont générés par l'impact des électrons émis par la source et sont collectés par un détecteur (Figure II-27) grâce à une grille polarisée. Ce sont ces électrons qui vont donner l'image de l'échantillon.

L'acquisition de l'image se fait en balayant la surface, l'image n'est donc pas instantanée à la différence du MET. Un balayage rapide (supérieur à une image par seconde) est facilement accessible, pour un balayage de type vidéo (25 images par seconde) il faut renoncer à une bonne résolution spatiale.

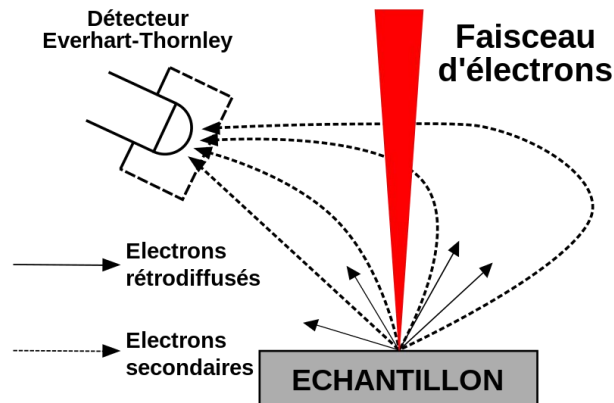


Figure II-27 Principe de fonctionnement du détecteur dans un microscope électronique à balayage. Les électrons secondaires (en trait pointillé) sont collectés grâce à une grille polarisée [157].

Le MEB utilisé est un Helios NanoLab 600i de FEI, les images sont acquises à une tension typique de 2kV et une intensité de 1 nA. Une particularité de cette machine est sa grande chambre entièrement accessible (cf. Figure II-28), et non pas un sas, ce qui permet de faire des expériences originales qui seront présentées dans la section suivante.

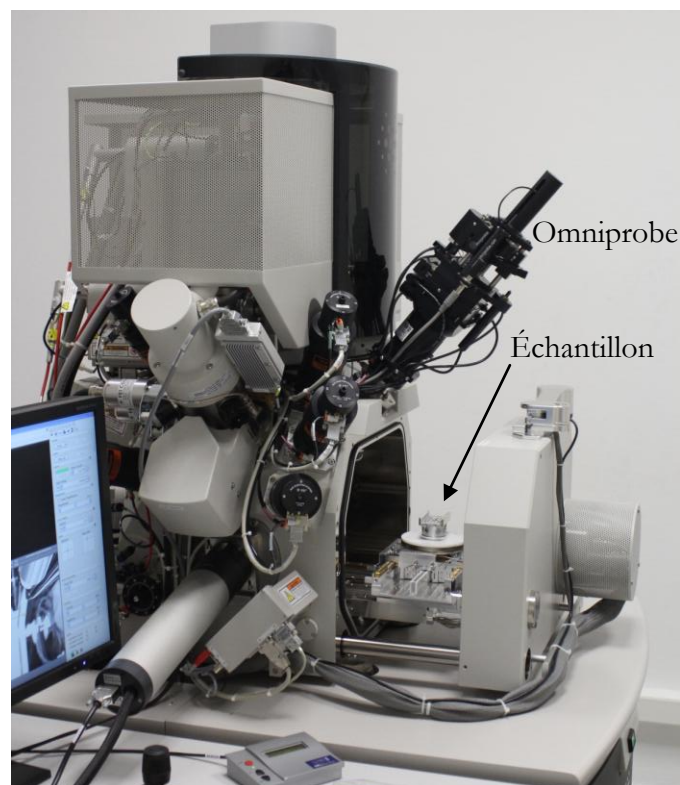


Figure II-28 Photographie du MEB pendant le chargement de l'échantillon.

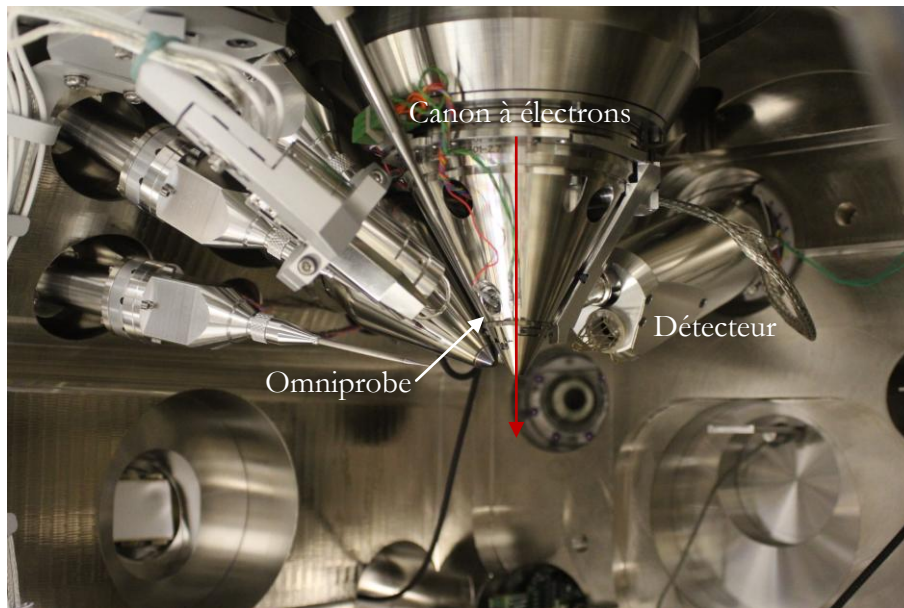


Figure II-29 Photographie de l'intérieur du MEB, la colonne électronique est visible au centre, ainsi que le détecteur d'électrons secondaires sur la droite.

Deux séries d'expériences ont été menées : une d'immersion de nanotube dans une goutte de liquide et l'autre de mesure de force d'un ménisque créé par un cylindre plongé dans une goutte. Pour ce faire deux instruments ont été utilisés : le nanomanipulateur implémenté dans le MEB, et un robot couplé à un capteur de force.

#### II.4.2.a Nanomanipulateur Omniprobe

Afin d'imager un ménisque créée par une pointe immergée dans un liquide, un nanomanipulateur monté dans la chambre du MEB a été utilisé. Le liquide reste fixe, et le nanotube est collé au nanomanipulateur qui vient au contact de l'interface liquide. L'expérience est décrite sur la Figure II-30.

L'Omniprobe 200 (Oxford Instruments) est un nanomanipulateur composé d'une tige ayant 4 degrés de liberté. La manipulation d'objet se fait par soudure à la pointe du nanomanipulateur. La soudure s'effectue à l'aide du faisceau d'ions ou d'électrons et d'un injecteur de gaz organométallique (précurseur de platine, de tungstène). Le faisceau est dirigé vers la jonction à souder et la source d'ions apporte l'énergie nécessaire pour décomposer le précurseur et déposer du métal permettant d'effectuer la soudure entre l'objet et la pointe du nanomanipulateur. La soudure peut aussi s'effectuer directement au MEB à l'aide du faisceau d'électrons. Les électrons apportent moins d'énergie, la soudure sera donc plus fine et elle prendra plus de temps, mais le risque d'endommager l'objet est plus faible.

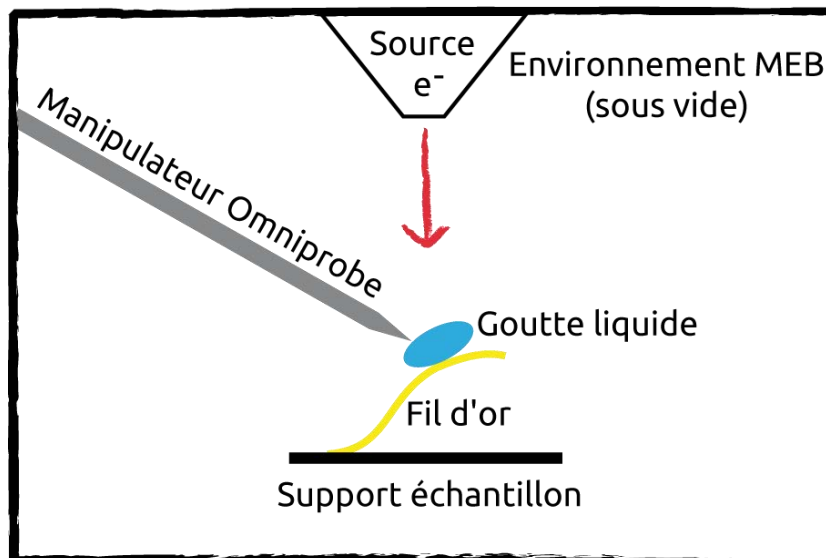


Figure II-30 Schéma du montage permettant d'observer un ménisque à l'aide du nanomanipulateur Omniprobe.

Les nanotubes fabriqués au CEMES (cf. section II.2.2 ) ont la particularité d'être dans le prolongement d'un cône de carbone amorphe. Après leur fabrication, les nanotubes sont éparpillés sur une surface. La dimension de ce cône étant micrométrique sa manipulation est aisée, cependant ils ne sont pas liés à la surface sur laquelle ils sont à disposition et le faisceau d'ions ou d'électrons charge la surface et les décolle assez fréquemment. Une fois qu'un nanotube est coincé sous le nanomanipulateur la soudure est effectuée et le nanotube est ainsi fixé à l'extrémité du nanomanipulateur (cf. Figure II-31).

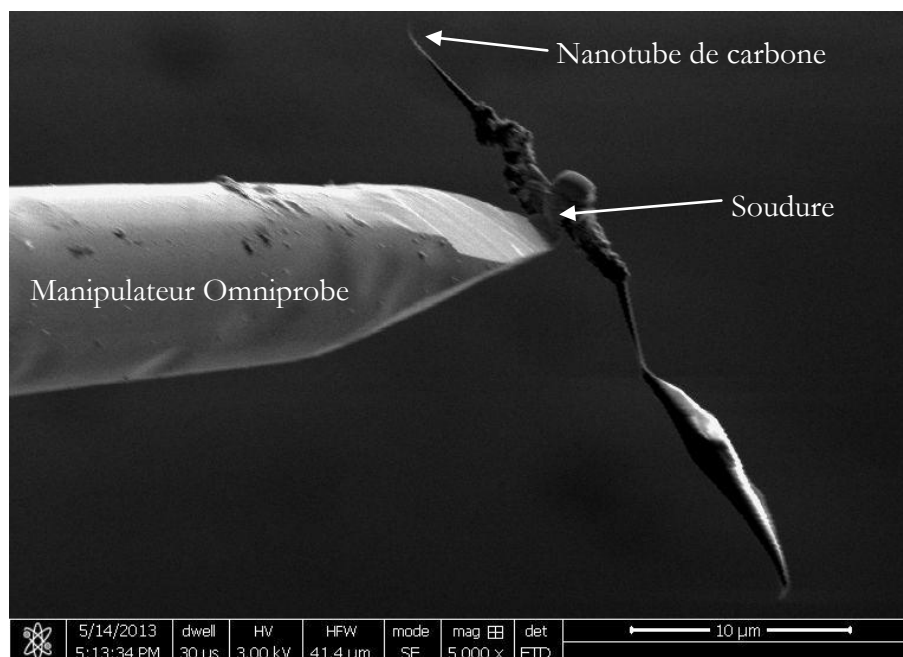


Figure II-31 Image MEB d'un nanotube de carbone soudé au bout du nanomanipulateur Omniprobe à l'aide d'un dépôt de platine sous faisceau d'électron.

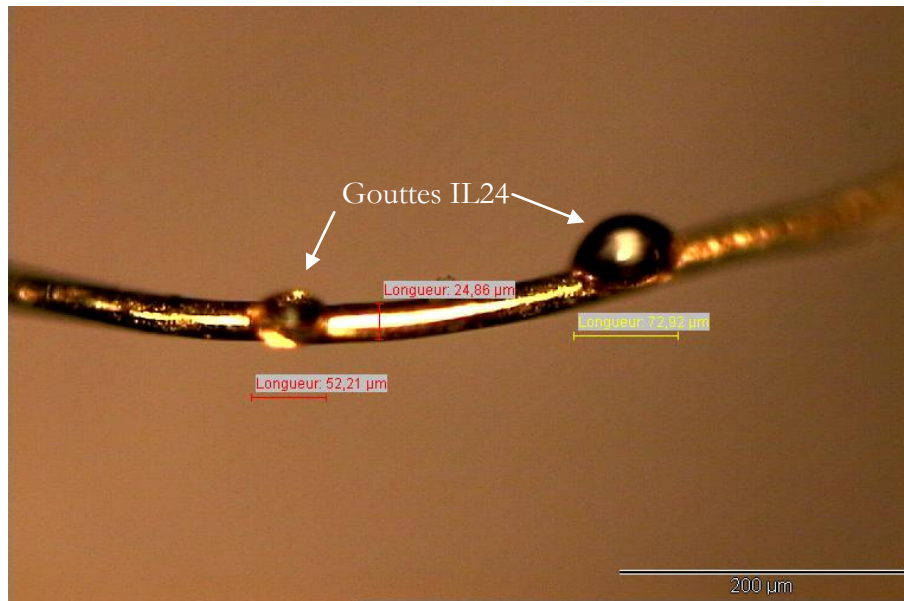


Figure II-32 Image optique du fil d'or de 25 μm de diamètre après dépôt de deux gouttes de liquide ionique au micro-injecteur.

Les gouttes de liquides sont déposées au préalable sur des fils d'or à l'aide d'un micromanipulateur sous microscope optique (cf. Figure II-32), puis le fil est introduit sur le support à échantillon de la chambre du MEB. Tout en imageant à l'aide du MEB le nanomanipulateur Omniprobe s'approche de la goutte et le nanotube est plongé dans le liquide (cf. Figure II-33). De ces images les profils de l'interface peuvent être tracés, ils seront étudiés au chapitre V.

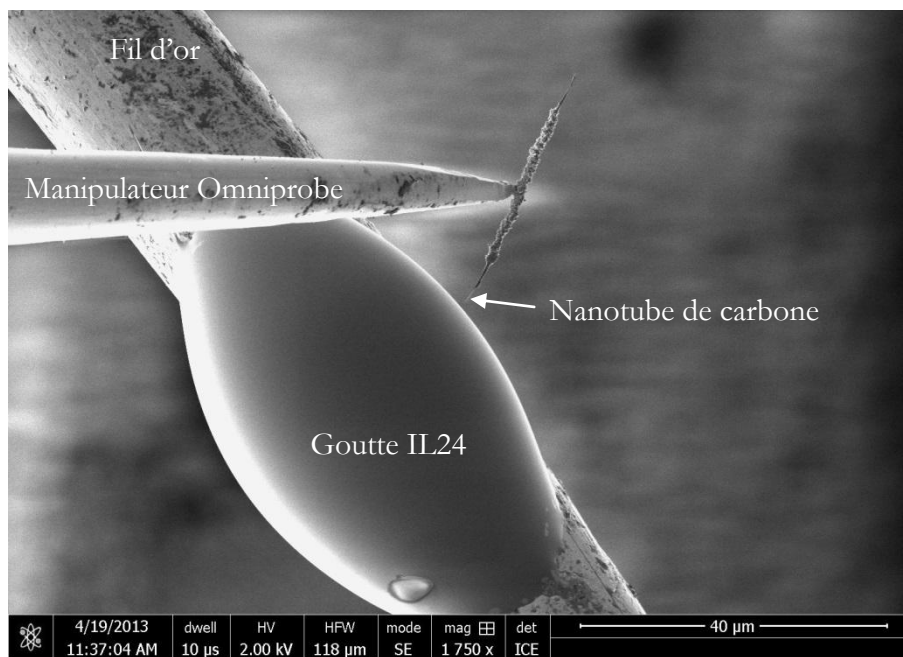


Figure II-33 Image MEB d'une expérience de mouillage d'un nanotube soudé au bout du nanomanipulateur Omniprobe dans une microgoutte de liquide ionique IL24 déposée sur un fil d'or de 25 μm de diamètre.

Un phénomène de durcissement des liquides a été observé (cf. Figure II-34 et Figure II-35). Ce phénomène dépend peu du type de liquide, mais de la tension des électrons, de la surface exposée et de la durée d'exposition. Plus la surface observée est réduite, c'est-à-dire plus le faisceau d'électron est concentré, plus le durcissement va apparaître et se propager rapidement. Visuellement le liquide commence à s'assombrir au niveau du bord de la goutte (zone la plus fine de la goutte) et s'étend ensuite au reste du liquide. Lorsqu'une pointe est immergée, si le ménisque étiré reste trop longtemps sous le faisceau électronique il se durcit rapidement. De même il a été observé un dépôt sur la pointe au fur et à mesure des immersions (cf. Figure II-34).

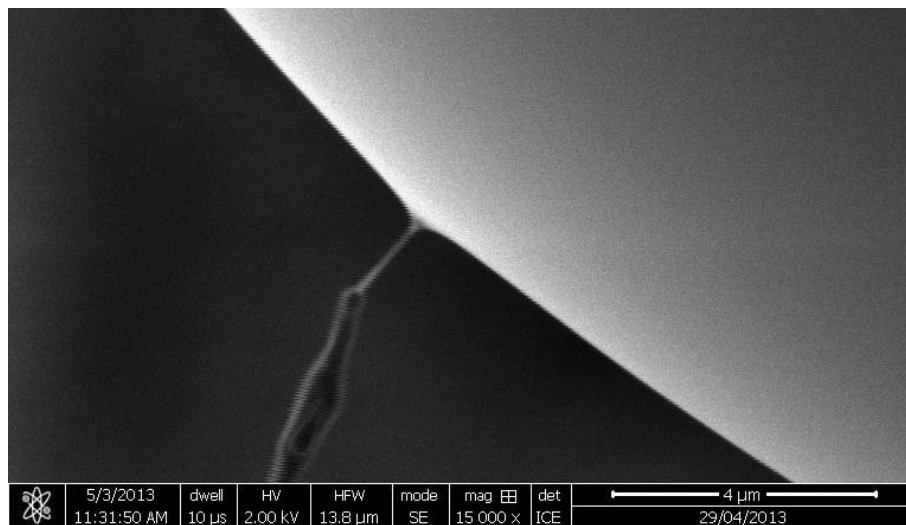


Figure II-34 Durcissement d'un liquide ionique, ici un fil se forme au fur et à mesure que nous tirons la pointe.

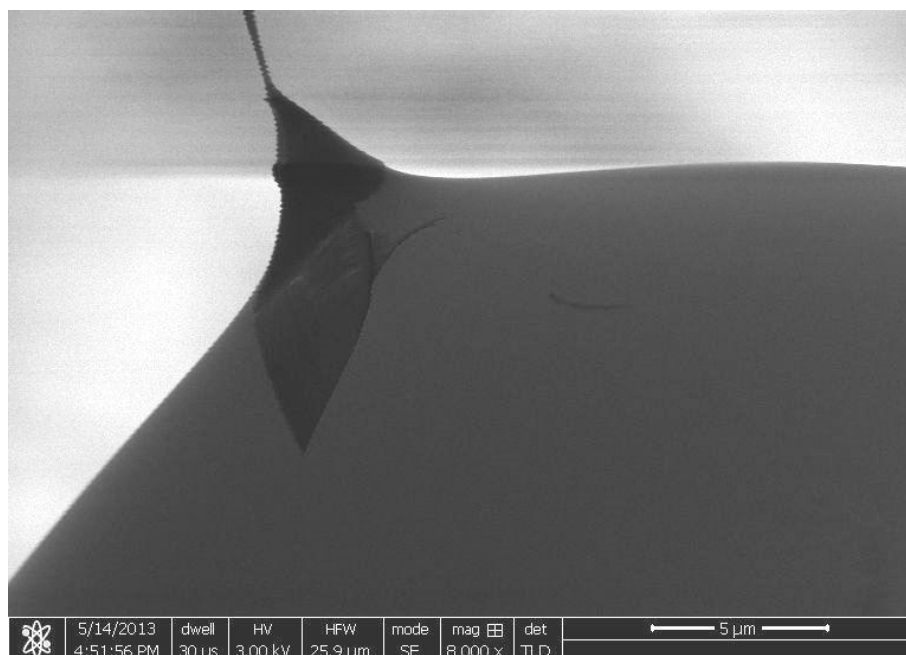


Figure II-35 Durcissement du liquide ionique, ici une peau s'est formée après focalisation du faisceau d'électron près de la pointe et est tirée par la pointe vers le haut

Ce phénomène semble se limiter à la surface de la goutte (cf. Figure II-35), du moins dans un premier temps. Il s'agit peut-être d'une cristallisation du liquide ionique, ou encore d'une vitrification.

Le durcissement est également observé au MET, du fait de la plus grande tension des électrons (200 kV) la goutte de liquide ionique (en noir sur la Figure II-36) devient totalement solide et le nanotube plie à son contact. Dans la littérature il a également été observé des phénomènes de durcissement ou de structuration [120] sous microscopie électronique. Cette structuration est également observée à l'interface sous condition ambiante [135].

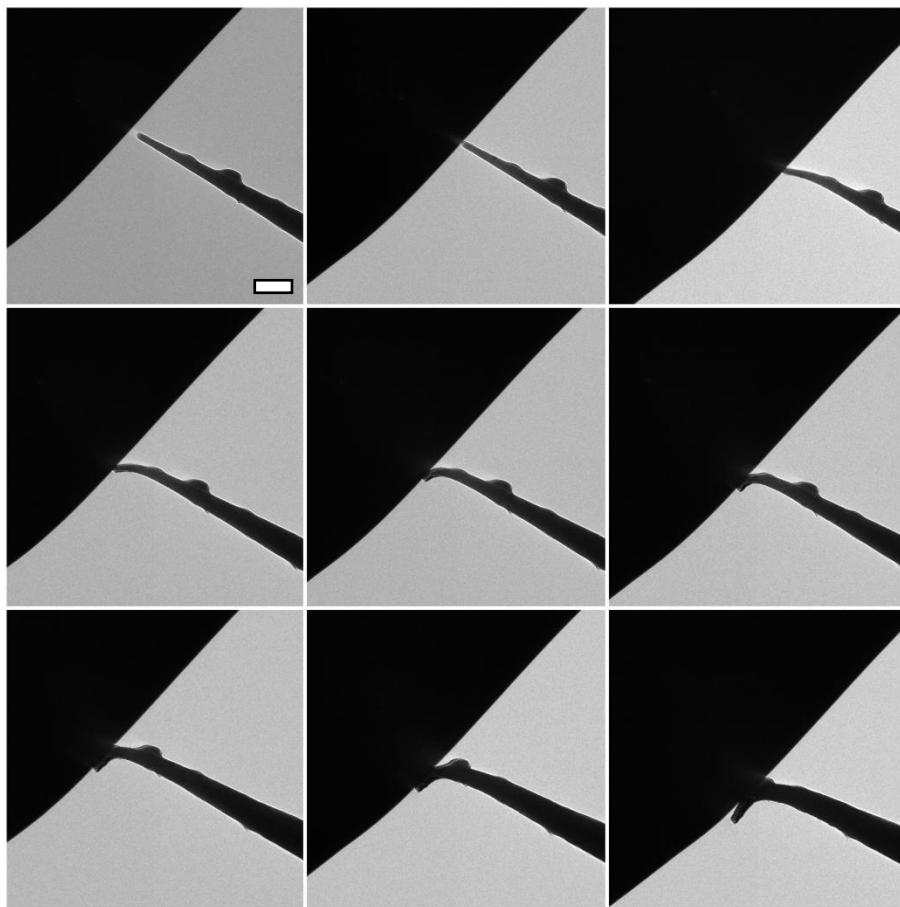


Figure II-36 Image de microscopie en transmission d'un nanotube de carbone (à droite) au contact d'une goutte de liquide ionique (barre d'échelle : 3 nm). Ici la goutte se comporte comme un solide et le nanotube plie à son contact.

Lorsque les profils ont été imagés, nous avons toujours veillé à ce que le phénomène de durcissement ne soit pas présent ou soit négligeable. Pour cela, on effectue de nombreux cycles approche-retrait en vérifiant qu'un comportement liquide est bien conservé : lors de la rupture du ménisque la position d'équilibre est rapidement atteinte sans déformation visible.

### II.4.2.b Robot et capteur de force

En complémentarité de la visualisation du ménisque, la force s'appliquant à une pointe immergée dans un liquide a été mesurée. Pour ce faire nous utilisons ce montage expérimental original réalisable grâce à la modularité de la chambre du MEB (cf. Figure II-37 et Figure II-38).

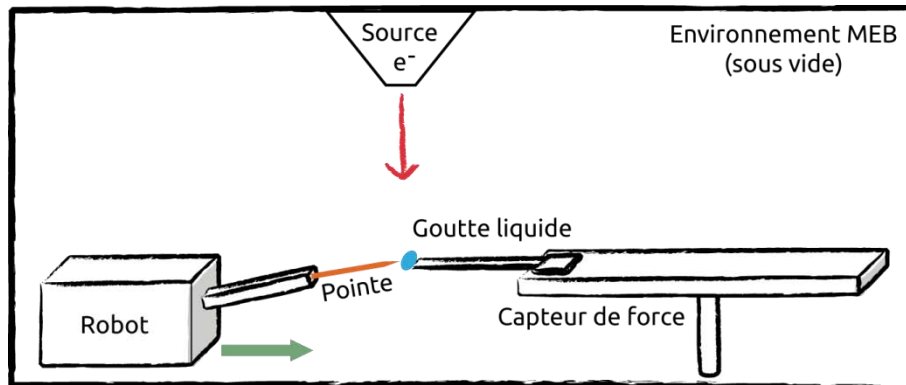


Figure II-37 Schéma de l'expérience permettant de mesurer la force exercée par une goutte de liquide lors de l'immersion d'une pointe tout en visualisant par MEB le ménisque créé.

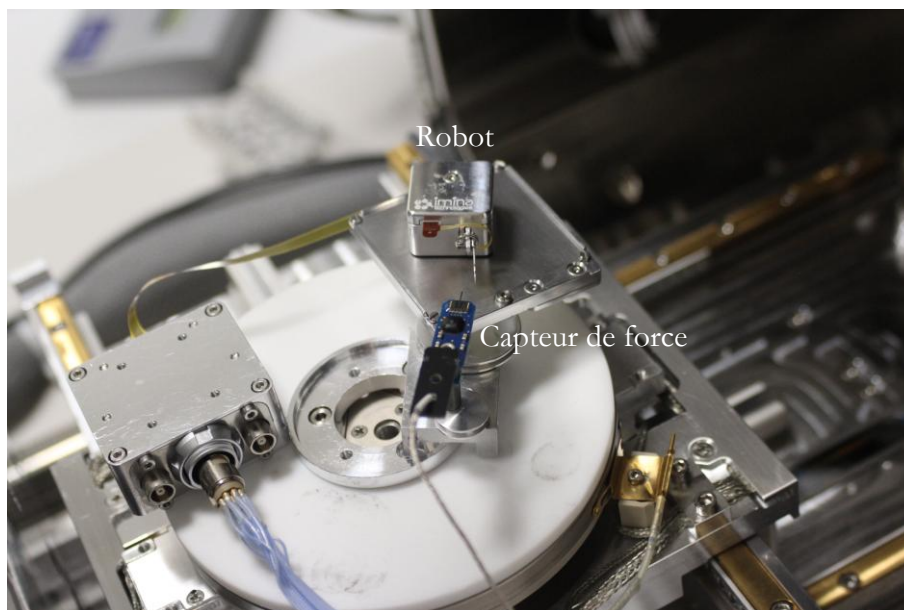


Figure II-38 Photographie du montage expérimental mis en place dans la chambre du MEB.

Un capteur de force (FT-S100 de Femto Tools) est fixé sur le support à échantillon. Le capteur de force se décompose en plusieurs éléments : une languette sur laquelle la force est exercée longitudinalement, reliée à un double peigne capacitif entremêlé qui détecte le déplacement de la languette par rapport à la partie fixée, et une électronique qui traite les signaux et les envoie au contrôleur qui se trouve en dehors de la chambre MEB. La languette est taillée à son extrémité et présente une zone de contact de  $50\ \mu\text{m}$  de large. Au préalable il a été déposé une goutte liquide de quelques dizaines de microns au bout du capteur de force, dans son prolongement.



Un robot nanomanipulateur (miBot BT-11 de Imina technologies) est placé en vis-à-vis de ce capteur. Les avantages de ce robot sont sa compacité (2 cm de large par 1,3 de haut) et sa précision de déplacement (1 nm) couplée à une plage de déplacement de l'ordre du centimètre. Le robot peut se déplacer selon 4 degrés de liberté, 3 degrés (translation x,y et rotation) pour le robot en lui-même, et 1 degré (z) pour le bras articulé. Le mouvement du robot s'effectue grâce à des actionneurs piézo-électriques inertiels permettant d'allier précision et large gamme de déplacement. Le robot est maintenu stable sur son support magnétique grâce à un aimant. Le champ magnétique qui plaque le robot à son support est confiné sous le robot afin de ne pas perturber les images MEB.

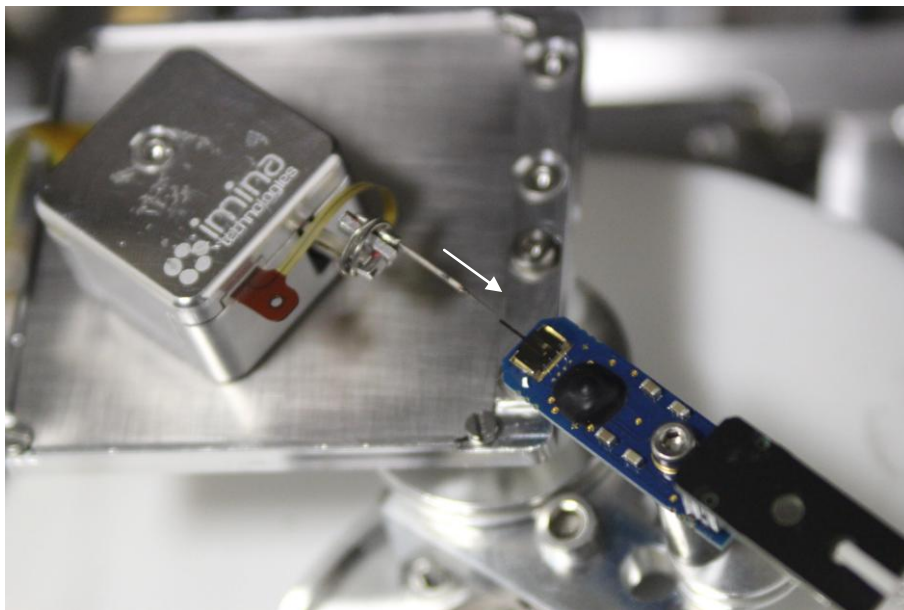


Figure II-39 Photographie de la pointe approchant le capteur de force.

Une fois ces deux équipements en place dans la chambre du MEB (cf. Figure II-39), la pointe et la goutte sont imagées par microscopie à balayage, et en parallèle la force mesurée par le capteur est enregistrée. Les résultats de cette expérience seront présentés au chapitre V.

## II.5 Conclusion

Les deux types de microscopies, ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au long de cette thèse ont été décrites. Après avoir vu les particularités et l'intérêt des liquides ioniques, les différentes pointes commerciales ou fabriquées au CEMES permettant de sonder les liquides ont été présentées. Le principe et le fonctionnement du mode en modulation de fréquence implémenté sur un microscope à force atomique a été décrit. Enfin la microscopie électronique et la micromanipulation des pointes et des liquides *in situ* ont été exposées.

# Chapitre III

## Modélisation

III.1	Modèle.....	62
III.2	Données expérimentales.....	63
III.2.1	Déflexion statique .....	63
III.2.2	Variation de la fréquence de résonance .....	66
III.2.3	Énergie dissipée .....	67
III.3	Conclusion.....	69

Dans ce chapitre, nous décrivons les équations du mouvement permettant de modéliser le système. Après une description des forces mises en jeu, nous détaillerons les informations recueillies lors d'une expérience par le FM-AFM que nous avons décrit au chapitre précédent. Ces données seront finalement reliées aux différentes contributions des forces s'appliquant au système. Elles seront ensuite exploitées dans les chapitre IV, V et VI.

### III.1 Modèle

Le système est modélisé par un cylindre au bout d'un levier oscillant de masse  $m$  et de raideur  $k$ , partiellement immergé dans un liquide (Figure III-1).

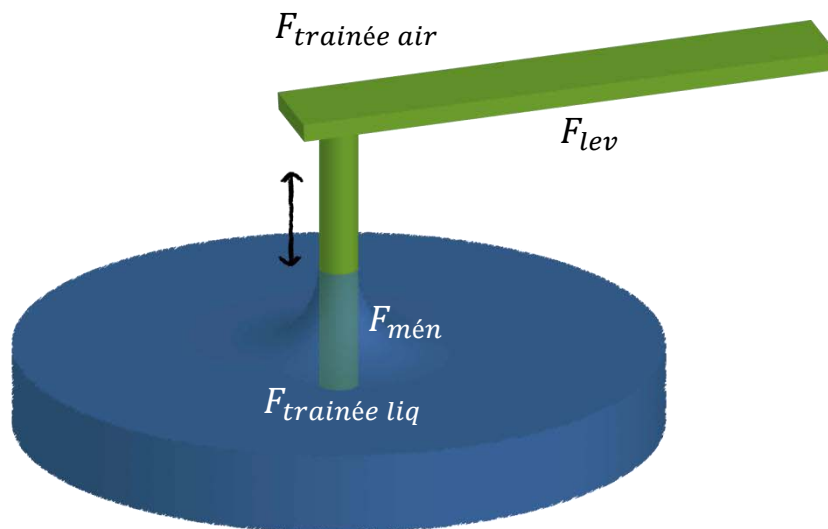


Figure III-1 Représentation schématique de la pointe immergée dans le liquide et des forces interagissant avec le système.

Les forces s'appliquant au système sont les suivantes ( $z$  est dirigé vers le haut dans la direction du cylindre) :

- La force de rappel du levier :  $F_{lev} = -k \cdot z$   
avec  $k$  la constante de raideur du levier.
- La force de frottement visqueux du levier dans l'air :  $F_{trainée\ air} = -\beta_0 \cdot \dot{z}$   
avec  $\beta_0$  le coefficient d'amortissement du levier dans l'air.
- La force du ménisque que nous modélisons par un ressort :  $F_{mén} = -k_m \cdot z$   
avec  $k_m$  la constante de raideur du ménisque qui sera détaillée dans le chapitre V.

- La force de frottement visqueux du cylindre dans le liquide. Il est bien connu que cette force peut s'écrire à l'aide de deux termes [158] :  $\beta_l$  le coefficient d'amortissement visqueux et  $m_l$  la masse ajoutée de liquide entraînée par le cylindre oscillant :  $F_{trainée\ liq} = -\beta_l \cdot \dot{z} + m_l \cdot \ddot{z}$ . Cela sera abordé au chapitre IV.
- D'autres contributions liées à la dissipation dans le ménisque ou à la ligne de contact ( $\beta_m$ ) seront explorées au chapitre VI.

Lorsque le système est soumis à une oscillation forcée, comme c'est le cas en FM-AFM, le bilan des forces du système levier – cylindre peut s'écrire :

$$m + m_l \cdot \ddot{z} + \beta_0 + \beta_l + \beta_m \cdot \dot{z} + k + k_m \cdot z = F_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{E3.1})$$

Cette équation correspond à un oscillateur harmonique amorti forcé.

L'objectif étant de mesurer séparément les différents termes, nous allons donc maintenant les relier aux trois informations mesurées lors de l'approche retrait : la déflexion du levier, le décalage de la fréquence et l'énergie dissipée.

## III.2 Données expérimentales

L'avantage du FM-AFM est de fournir des données permettant de séparer les contributions conservatives et dissipatives. Les trois informations collectées sont décrites à partir d'un exemple : une pointe CDP55-500 (cylindre de 600 nm de long pour un diamètre de 60 nm) immergé dans le liquide ionique IL16.

### III.2.1 Déflexion statique

La déflexion du levier est traduite par le laser et la photodiode en signal électrique. Nous avons vu au chapitre II comment convertir cette information en nanomètre. Connaissant la raideur du levier, nous obtenons la force exercée sur la pointe par le liquide tout au long de l'approche-retrait. Il s'agit de la force capillaire :

$$F_{cap} = 2\pi R \gamma \cos\theta \quad (\text{E3.2})$$

Avec  $R$  le rayon du cylindre,  $\gamma$  la tension de surface du liquide et  $\theta$  l'angle de contact entre le liquide et le cylindre (Figure III-2).

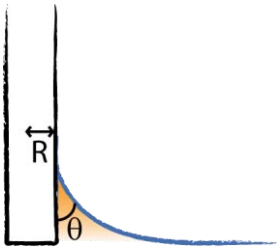


Figure III-2 Ménisque se formant spontanément sur cylindre

La courbe de force est très importante car elle permet, à partir de la force capillaire, de connaître la forme de la sonde [68], ses propriétés de mouillage [69], ainsi que la présence d'éventuels défauts [44], comme illustré dans l'exemple ci-dessous.

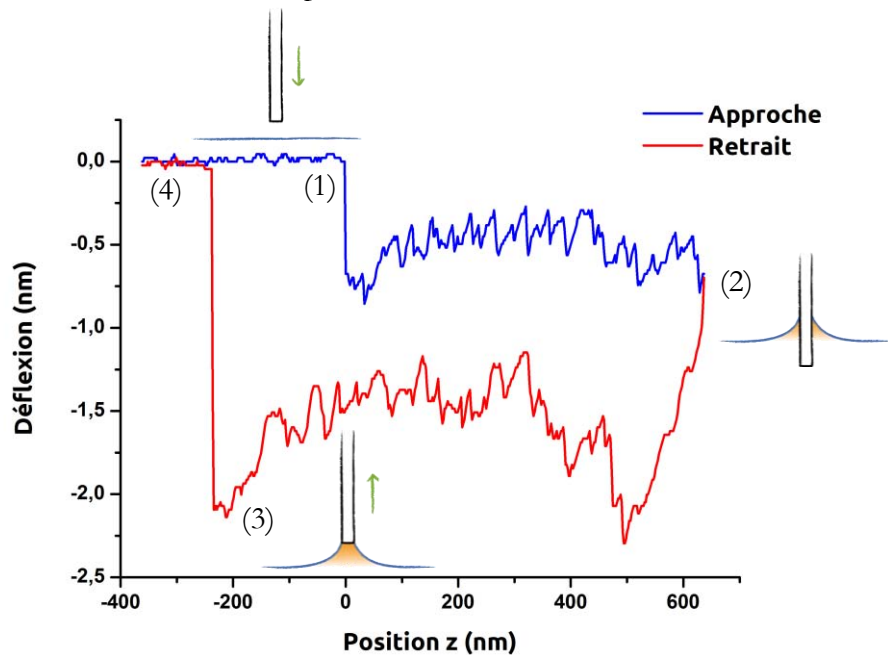


Figure III-3 Courbe de la déflexion statique du levier en fonction de la position lors d'un approche-retrait du cylindre dans le liquide ionique IL16 à une amplitude d'excitation nulle.

Sur la Figure III-3 l'approche est présentée en bleu et le retrait en rouge. Au moment où la pointe entre en contact avec le liquide en (1), le ménisque se forme et une force capillaire attractive apparaît. La force reste sensiblement la même durant la plongée de la pointe, puis lorsque le retrait commence (2) cette force augmente. Le retrait se poursuit et la force reste à peu près constante, puis lorsque l'extrémité de la pointe atteint l'interface (3), l'ancrage de la ligne de contact à cette extrémité provoque une augmentation de la force. Finalement la pointe sort du liquide (4) et revient à son état initial.

Lorsque la pointe avance (ou recule) dans le liquide, l'angle de contact est constant et le rayon du cylindre ne varie pas, il est donc normal que la force capillaire mesurée soit constante. Les fluctuations sont dues aux défauts présents en surface du cylindre. La différence de valeur entre

l'aller et le retour est due au changement d'angle de contact  $\theta$  et permet de déterminer les angles de contact d'avancée  $\theta_{av}$  et de reculée  $\theta_{rec}$ .

En plus de ces informations, la courbe de force est utilisée pour obtenir des informations sur la raideur du ménisque. En effet, deux zones où la ligne de contact reste ancrée sur la pointe sont observées : lors du demi-tour (2) la force augmente jusqu'à atteindre l'angle de contact de reculée  $\theta_{rec} < \theta_{av}$ , et lors de l'augmentation finale de la force (3) la ligne de contact reste ancrée à l'extrémité de la pointe jusqu'à ce que le ménisque rompe.

Les petites pentes présentes pendant l'approche et le retrait correspondent également à un ancrage de la ligne de contact sur plusieurs défauts locaux. Ces défauts peuvent parfois être repérés à l'aller et au retour. De ces pentes (Figure III-4) nous pouvons déduire la raideur du ménisque (que l'on dénommera raideur statique) car nous assimilons le ménisque à un ressort de raideur  $k_m$  en série avec le levier de raideur  $k$ . Or la raideur du levier est choisie très supérieure à celle du ménisque ( $k = 2 \gg k_m = 0,05 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ce qui conduit à :

$$\frac{dF}{dz} = \frac{k \times k_m}{k + k_m} \cong k_m \text{ statique} \quad (\text{E3.3})$$

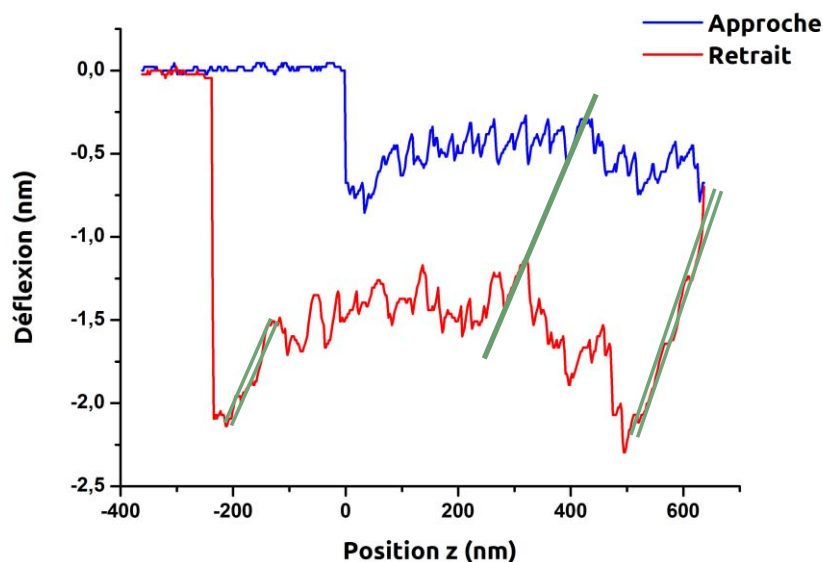


Figure III-4 Mise en évidence des pentes mesurables sur la déflexion lors de l'approche, du demi-tour, du retrait, ou lors de l'étirement final du ménisque. Le segment qui coupe les courbes rouge et bleue (aller et retour) révèle l'accrochage du ménisque sur un même défaut.

Ainsi l'étude des courbes de déflexion du levier permet de connaître la forme et les propriétés de la sonde, mais également, lorsque la ligne de contact est ancrée, de mesurer la valeur de la raideur du ménisque  $k_m$  de l'équation (E3.1).

### III.2.2 Variation de la fréquence de résonance

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la PLL donne le décalage de la fréquence de résonance  $\Delta f$  du système pointe – levier par rapport à la référence loin de la surface.

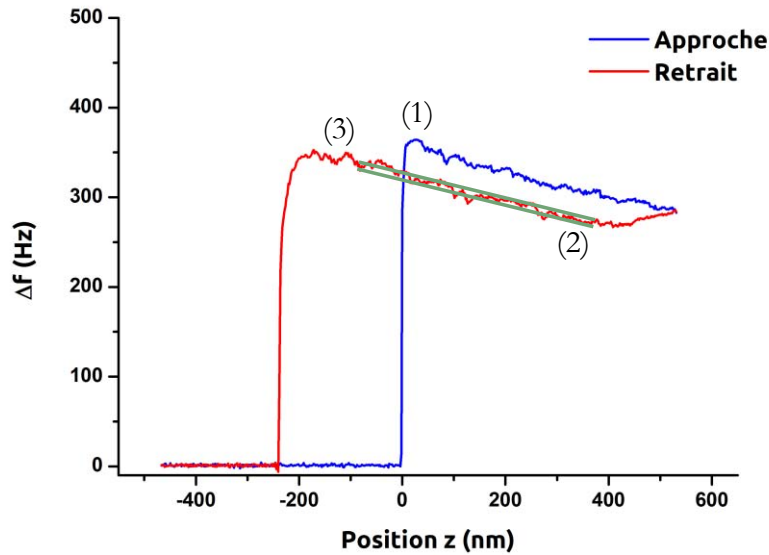


Figure III-5 Courbes du décalage en fréquence en fonction de la position lors d'un approche-retrait du cylindre dans le liquide ionique IL16.

La valeur de  $\Delta f$  est nulle lorsque la pointe est en dehors du liquide puis augmente brusquement lors du contact et de la création du ménisque (cf. Figure III-5 (1)). Une diminution est observée lorsque la pointe s'enfonce dans le liquide (2). Le retrait est sensiblement le même, le ménisque est étiré (3) et se rompt, revenant ainsi à la valeur initiale de la fréquence de résonance.

Les pentes observées lors de l'immersion et de l'émersion sont identiques. Cependant une hystérésis est observée entre l'aller et le retour (2). Cela peut être dû à la forme du ménisque qui est différente du fait du changement de l'angle de contact.

La fréquence de résonance d'un levier de raideur  $k$  et de masse effective  $m = 0,24 m_{levier}$  [150] peut s'écrire :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{E3.4})$$

En appliquant la différentielle logarithmique nous obtenons :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k} - \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{E3.5})$$

Une variation de fréquence peut donc être due à une variation de raideur ou de masse du système. La raideur et la masse du levier ne variant pas, une variation provient nécessairement de l'interaction avec le liquide.

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \frac{k_{interaction}}{k} - \frac{1}{2} \frac{m_{interaction}}{m} \quad (E3.6)$$

L'analyse de ces courbes sera détaillée dans le chapitre IV, mais nous pouvons dès à présent noter qu'à la création du ménisque (1) correspond une augmentation de  $\Delta f$ . La masse ajoutée à cet instant étant négligeable, ce saut en  $\Delta f$  correspond à l'apparition de la raideur du ménisque créé. Nous pouvons écrire :

$$k_{m \text{ dynamique}} = 2 k \times \frac{\Delta f}{f} \quad (E3.7)$$

Avec  $k_{m \text{ dynamique}}$  la raideur ajoutée mesurée à 70 kHz provenant du ménisque que nous dénommons dynamique afin de la différencier de la raideur mesurée sur la courbe de la déflexion statique vue à la section précédente.

Lorsque la pointe est enfoncée (2) dans le liquide, le décalage en fréquence diminue linéairement en fonction de la profondeur. Le ménisque n'étant pas modifié lors de l'enfoncement ( $\theta \sim$  constant), ce décalage provient nécessairement d'une variation de masse :

$$m_l = -\frac{\Delta f}{f} \times 2 m \quad (E3.8)$$

Cette masse ajoutée provient du terme inertiel de la force de trainée de la couche visqueuse autour du cylindre.

L'étude des courbes dynamiques de décalage en fréquence obtenues par la PLL permettent donc de déterminer indépendamment la valeur de la raideur du ménisque  $k_m$  et la valeur de la masse ajoutée  $m_l$  intervenant dans la force de frottement due au liquide dans l'équation (E3.1).

### III.2.3 Énergie dissipée

La dernière information obtenue est l'énergie dissipée. Le régulateur PID maintient l'amplitude d'excitation du levier constante et indique l'amplitude  $A_{excitation}$  qu'il transmet à cet effet. Cette amplitude varie si des interactions dissipent de l'énergie.



Loin de la surface la dissipation d'énergie provient du seul levier, soit sous forme de dissipations internes soit du fait de la friction dans l'air. Cette énergie peut s'écrire [87] :

$$\Delta E_0 = 2\pi \frac{E}{Q} = \frac{\pi k A^2}{Q} \quad (\text{E3.9})$$

Avec  $E$  l'énergie du levier qui est égale à  $kA^2/2$ ,  $A$  l'amplitude d'oscillation du levier sur un cycle,  $k$  sa raideur, et  $Q$  le facteur de qualité du système.

L'amplitude d'excitation  $A_0$  loin de la surface que doit fournir le PID peut s'écrire :

$$A_0 = A \frac{\Delta E_0}{2\pi E} \quad \text{ou plus simplement} \quad A_0 = \frac{A}{Q} \quad (\text{E3.10})$$

Lorsque la pointe touche la surface l'énergie dissipée par cycle liée à l'interaction  $\Delta E_{interaction}$  s'ajoute à  $\Delta E_0$ . L'amplitude d'excitation devient :

$$A_{ex} = A \frac{\Delta E_0 + \Delta E_{int}}{2\pi E} = A \left( \frac{1}{Q} + \frac{\Delta E_{int}}{2\pi E} \right) = A_0 + A_0 Q \frac{\Delta E_{int}}{2\pi E} \quad (\text{E3.11})$$

Il vient :

$$\frac{A_{ex}}{A_0} = 1 + Q \frac{\Delta E_{int}}{2\pi E} \Leftrightarrow \left( \frac{A_{ex}}{A_0} - 1 \right) \frac{2\pi E}{Q} = \Delta E_{int} \quad (\text{E3.12})$$

En remplaçant  $E$ , on trouve l'énergie dissipée liée à l'interaction par cycle :

$$\langle E_{dissipée} \rangle_T = \Delta E_{int} = \frac{\pi k A^2}{Q} \left( \frac{A_{ex}}{A_0} - 1 \right) \quad (\text{E3.13})$$

Si l'on considère un oscillateur harmonique amorti forcé, la puissance dissipée moyenne est égale à [159] :

$$\langle P \rangle = \beta \frac{V^2}{2} \quad (\text{E3.14})$$

Avec  $\beta$  le coefficient d'amortissement (ou friction) du système,  $V = A\omega$  la vitesse de l'oscillateur, et  $\omega$  sa pulsation.

Il vient donc l'énergie dissipée sur une période  $T$  :

$$\langle E_{dissipée} \rangle_T = \beta \frac{A^2 \omega^2 2\pi}{2 \omega} = \pi \beta A^2 \omega \quad (\text{E3.15})$$

Il résulte pour notre système :

$$\beta = \beta_0 \left( \frac{A_{ex}}{A_0} - 1 \right) \text{ avec } \beta_0 = \frac{k}{\omega Q} \quad (\text{E3.16})$$

$\beta_0$  est connu,  $A_{ex}$  et  $A_0$  sont mesurés, nous en déduisons le coefficient de friction  $\beta$  du système lors de l'approche-retrait.

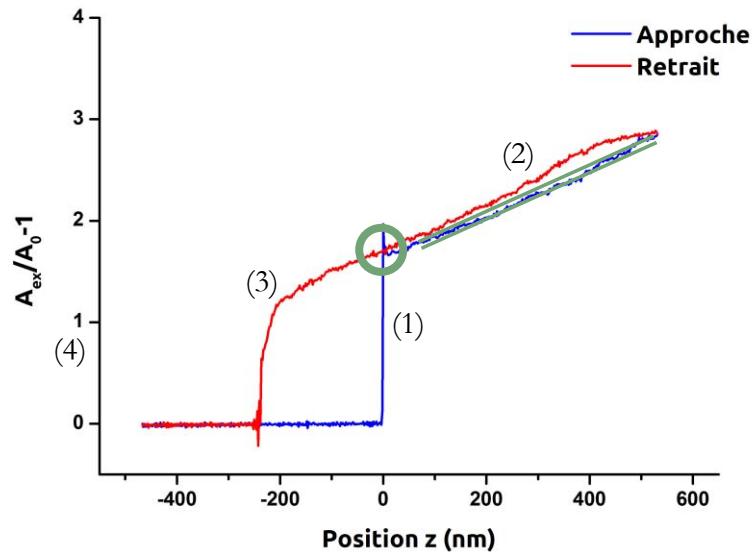


Figure III-6 Courbes de l'amplitude d'excitation normalisée en fonction de la position lors d'un approche-retrait du cylindre dans le liquide ionique IL16.

Hors du liquide,  $A_{ex}$  valant  $A_0$ , le coefficient de friction  $\beta$  est nul. Lorsque le ménisque se crée  $\beta$  augmente brusquement (cf. Figure III-6 (1)), puis linéairement en fonction de la profondeur (2). Lors du retrait il décroît de la même manière et nous voyons le ménisque s'étirer au-delà de la surface comme précédemment (3).

Ainsi l'étude des courbes de l'amplitude d'excitation obtenues grâce au PID donne accès au coefficient d'amortissement  $\beta$  dans le liquide duquel nous pouvons extraire la contribution  $\beta_m$  du ménisque seul ou de la ligne de contact (1) et la contribution  $\beta_l$  de la force de frottement visqueuse (2).

### III.3 Conclusion

Une fois déterminées la masse  $m$  et la raideur  $k$  du levier, les trois courbes obtenues lors de l'approche-retrait dans le liquide donnent donc accès indépendamment aux autres paramètres de

l'équation du mouvement. La déflexion statique du levier permet de déterminer les propriétés de la sonde et la raideur du ménisque  $k_m$ , le décalage en fréquence donne indépendamment la masse ajoutée  $m_l$  et la raideur du ménisque  $k_m$ , et l'énergie dissipée permet d'obtenir le coefficient d'amortissement de la force visqueuse  $\beta_l$  et celui à la ligne de contact  $\beta_m$  :

$$m + m_l \cdot z + \beta_0 + \beta_l + \beta_m \cdot z + k + k_m \cdot z = F_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{E3.1})$$

Ainsi le FM-AFM est un outil adapté à notre cas car il permet d'étudier tout au long de l'immersion et du retrait de la pointe :

- L'**interface liquide** (cf. Figure III-7 (1)) : la force capillaire (déflexion) et la raideur du ménisque (déflexion/PLL) sont mesurées et étudiées au chapitre V.
- La **couche visqueuse** (2) : la masse ajoutée (PLL) et la dissipation (PID) sont mesurées et étudiées au chapitre IV.
- La **ligne de contact** (3) : la force capillaire (déflexion), la raideur de la ligne de contact (PLL) et la dissipation à la ligne de contact et dans le ménisque (PID) sont mesurées et présentées au chapitre VI.

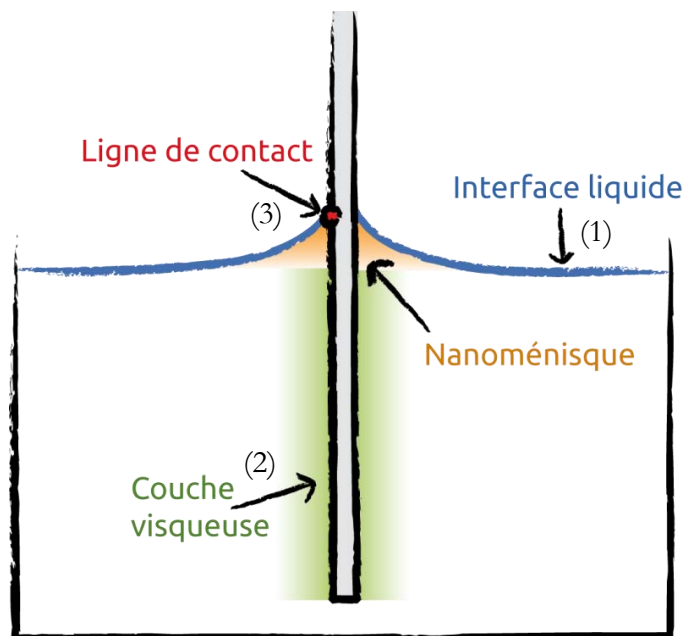


Figure III-7 Représentation schématique des différentes contributions étudiées lors de l'immersion du cylindre.

# Chapitre IV

## Étude de la couche visqueuse

IV.1	Effet de la viscosité .....	74
IV.1.1	Données expérimentales .....	74
IV.1.2	Modélisation.....	81
IV.1.3	Discussion .....	92
IV.2	Effet de la taille .....	100
IV.3	Conclusion .....	102

La microrhéologie, extension récente de la rhéologie, permet l'étude des propriétés viscoélastiques locales des liquides en leur volume, sur une grande gamme de liquides allant de l'eau jusqu'aux polymères complexes [8, 9]. La plupart des méthodes de microrhéologie utilisent l'optique comme principe de détection ce qui implique que le milieu liquide, ainsi que le support, soient transparents. Nous proposons ici une utilisation du FM-AFM comme microrhéomètre permettant de sonder les propriétés viscoélastiques du liquide dans la couche visqueuse, soit sur une zone de quelques micromètres, et à terme nanométrique.

Au-delà des propriétés rhéologiques des liquides, il est important pour de nombreuses applications récentes d'étudier le champ de vitesse créé par un objet nanométrique en mouvement. La connaissance précise de la dissipation dans la couche visqueuse d'une particule micrométrique ou nanométrique confinée latéralement intéresse des applications de la micro et nanofluidique, notamment en biologie avec le développement des laboratoires sur puce [4, 5] permettant de discriminer et de séparer différentes entités biologiques et chimiques. Un autre exemple concerne les *microswimmers*, petites particules se déplaçant de manière autonome, par exemple grâce à un revêtement présent sur une moitié de sa surface et produisant une réaction chimique tenant lieu de moteur [160]. Leur mouvement collectif [161] n'est pas encore bien compris, notamment les interactions hydrodynamiques inter-particules qui sont à l'origine des effets collectifs. L'étude quantitative de la couche visqueuse autour d'une nanosonde (libre ou confinée) et de l'extension de son champ de vitesse qui détermine la distance maximale pour que deux particules se ressentent, présente donc un grand intérêt.

Dans ce chapitre nous nous focalisons sur la partie  $z > 0$  des courbes expérimentales présentées dans le chapitre précédent, ou plus précisément sur ce qui se passe quand la pointe est déjà immergée. En s'affranchissant du ménisque et de la surface nous étudions la couche visqueuse entourant la pointe (Figure IV-1). L'instant de l'immersion (c'est-à-dire le ménisque en lui-même) sera étudié dans le prochain chapitre.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la force s'exerçant au niveau de la couche visqueuse est une force de frottement fluide  $F_{\text{frottement } l} = -(\beta_l \cdot z + m_l \cdot \dot{z})$  où les deux termes  $\beta_l$  et  $m_l$  expérimentaux sont respectivement le coefficient d'amortissement déduit de la dissipation (PID, cf. section III.2.3) et la masse ajoutée déduite du décalage en fréquence (PLL, cf. section III.2.2).

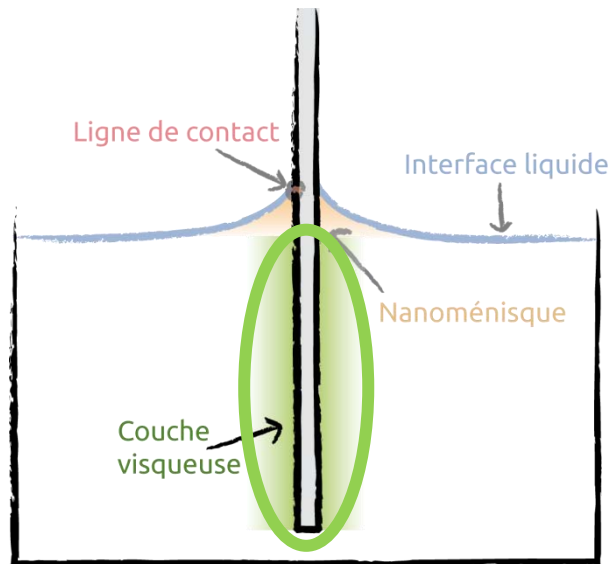


Figure IV-1 Représentation schématique des différentes contributions observées lors de l'immersion du cylindre. Dans ce chapitre nous nous intéressons à la couche visqueuse en vert.

Dans un premier temps, les courbes expérimentales seront décrites et nous verrons que des dépendances en fonction de la profondeur d'enfoncement dans le liquide, de la viscosité et de la fréquence d'excitation apparaissent. Un modèle théorique de la force de frottement fluide est ensuite développé en collaboration avec Michael Benzaquen du laboratoire Gulliver à Paris (UMR 7083 CNRS-ESPCI) afin de prendre en compte la géométrie particulière d'un cylindre nanométrique entouré d'une couche visqueuse micrométrique. Le modèle est comparé à nos données expérimentales, auxquelles nous ajoutons celles d'une expérience complémentaire effectuée dans le laboratoire de physique de l'ENS de Lyon par Clémence Devailly et Audrey Steinberger.

Finalement, des expériences réalisées dans des puits de dimension inférieure à l'extension de la couche visqueuse ont permis d'étudier l'effet du confinement géométrique sur le coefficient d'amortissement visqueux.

## IV.1 Effet de la viscosité

Tout d'abord l'influence de la viscosité des liquides est étudiée. Toutes les courbes d'approche-retrait sont effectuées à l'amplitude fixée de 7 nm, et dans un lac « infini » (5 mm de diamètre).

### IV.1.1 Données expérimentales

Les courbes expérimentales obtenues sont présentées sur un même graphique, la couleur indiquant le liquide ionique utilisé. Pour mémoire, nous utilisons deux familles de liquides ioniques de viscosité croissante  $\eta$  :  $0,036 \text{ Pa}\cdot\text{s} = \text{IL22} < \text{IL12} < \text{IL24} < \text{IL26} < \text{IL16} < \text{IL18} < \text{IL29} = 0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Les courbes présentées en exemple dans le chapitre précédent proviennent de cette série de mesure.

La pointe utilisée est une pointe cylindrique commerciale CDP55-500 de 60 nm de diamètre présentée dans la section II.2.1. Toutes les expériences ont été réalisées à la fréquence fondamentale du levier ( $\sim 75 \text{ kHz}$ ) et à son deuxième mode de résonance ( $\sim 460 \text{ kHz}$ ). On note que d'une manière générale les données du décalage en fréquence à haute fréquence sont plus bruitées.

Les courbes du décalage en fréquence (Figure IV-2) présentent un saut positif en  $z = 0$  (création du ménisque) qui sera étudié dans le chapitre V. Lorsque la pointe plonge dans le liquide, le décalage en fréquence décroît linéairement en fonction de l'enfoncement. La valeur de la pente est mesurée (droite verte sur la Figure IV-2 (a)). Pour le liquide ionique le plus visqueux à la fondamentale (IL29), la décroissance n'étant pas linéaire, la valeur moyenne de la pente a été prise.

Ce même liquide a un comportement atypique au second mode de résonance, avec une forme de courbe très différente des précédentes. Le point correspondant n'a donc pas été reporté par la suite. Une explication de ce phénomène serait expérimentale, la boucle de régulation de la PLL n'asservissant plus correctement sur un pic très atténué par la viscosité importante.

## IV.1.1.a Décalage en fréquence

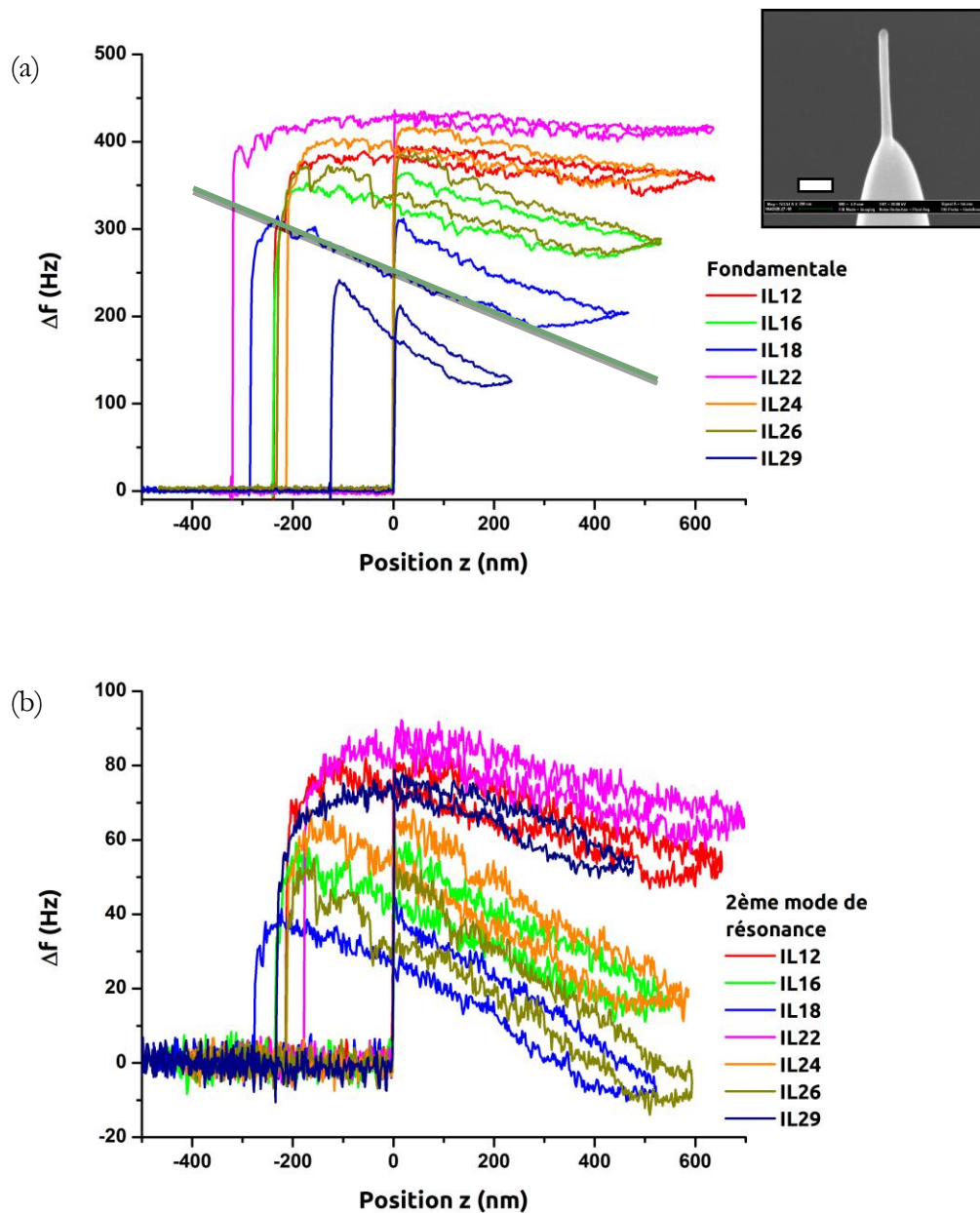


Figure IV-2 Courbes du décalage en fréquence enregistrées lors de l'approche-retrait du cylindre dans 7 liquides de viscosités différentes. (a) Données expérimentales pour la fréquence d'excitation fondamentale du levier. (b) Données expérimentales pour le second mode de résonance du levier. En insert : image MEB de la pointe utilisée pour l'expérience, barre d'échelle : 200 nm.

Une dépendance nette de la valeur de la pente en fonction de la viscosité du liquide est observée. Cette pente augmente (en valeur absolue) lorsque la viscosité augmente. La valeur de la pente (autrement dit le décalage en fréquence par unité de longueur) pour chaque liquide est relevée et portée sur le graphique Figure IV-3 en fonction de la viscosité du liquide. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur de mesure de la valeur de la pente, celle-ci augmente avec la viscosité du fait de la non-linéarité de la décroissance du décalage en fréquence pour les hautes viscosités.



Dans la suite de cette thèse le symbole étoile ( $X^*$ ) désignera la grandeur  $X$  par unité de longueur. La valeur de la pente correspondante au deuxième mode de résonance est également reportée ici.

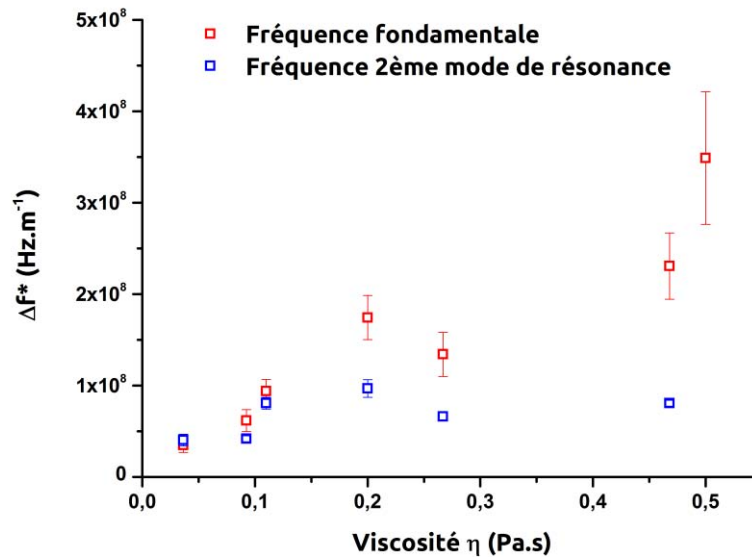


Figure IV-3 Pentas du décalage en fréquence portées en fonction de la viscosité. En rouge sont tracées les mesures à la fréquence fondamentales, et en bleu celles au second mode de résonance.

Le décalage en fréquence par unité de longueur dépend linéairement de la viscosité mais dépend peu de la fréquence d'excitation. Il est toutefois à noter que les deux points de plus haute viscosité au second mode de résonance (en bleu) ne suivent pas la tendance linéaire. Cette saturation de la valeur de la pente à haute viscosité ne semble pas provenir de la mesure car nous avons effectué des mesures similaires sur deux électroniques différentes (Zurich Instruments et Nanonis). Une explication de cette saturation serait donc physique. L'amplitude d'oscillation variant peu mais la fréquence augmentant, la vitesse de la pointe est accrue, et à haute viscosité et haute fréquence un nouveau phénomène non linéaire pourrait apparaître. Ce point est discuté section IV.1.3.a .

Dans le chapitre III il a été montré (E3.8) que le décalage en fréquence est directement lié à la masse ajoutée lors de l'enfoncement dans le liquide car la raideur du ménisque ne varie pas :

$$m_t^* = -\frac{\Delta f^*}{f} \times 2 m \quad (\text{E3.8})$$

Avec  $m$  la masse effective du levier oscillant qui est égale à  $0,24 m_{levier} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ kg}$ . Ceci explique la variation linéaire de  $\Delta f(z)$ , la masse ajoutée étant proportionnelle à l'enfoncement de

la fibre dans le liquide. La masse ajoutée par unité de longueur est tracée sur la Figure IV-4 en fonction de la viscosité du liquide.

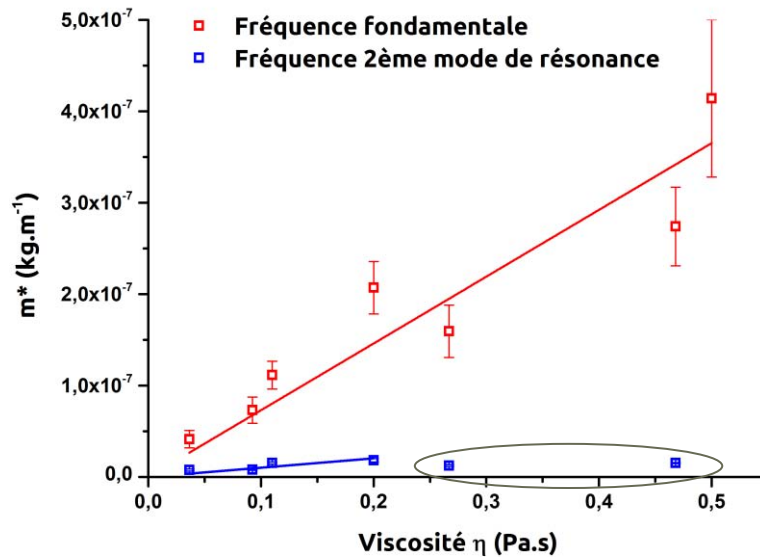


Figure IV-4 Mesures de la masse ajoutée linéique  $m^*$  en fonction de la viscosité du liquide. En rouge sont portés les points pour la fréquence fondamentale et en bleu pour le second mode de résonance.

La masse ajoutée linéique dépend linéairement de la viscosité (excepté la saturation au deuxième mode de résonance discutée plus haut) mais diminue fortement lorsque la fréquence d'excitation augmente. Ainsi un ajustement linéaire donne une valeur de la pente de la masse linéique de  $1,8 \pm 0,1 \times 10^{-7} \text{ s}$  pour la fréquence fondamentale et de  $2,5 \pm 0,3 \times 10^{-8} \text{ s}$  pour le second mode de résonance, soit un facteur 7 entre les deux fréquences d'excitation.

#### IV.1.1.b Amplitude d'excitation

Les courbes de l'amplitude d'excitation normalisée (Figure IV-5) présentent un saut positif en  $z = 0$ , puis croissent linéairement lors de l'immersion et du retrait ( $z > 0$ ).

De même que pour le décalage en fréquence, la pente de chaque liquide est mesurée (en vert sur la Figure IV-5 (a)). La valeur de la pente est portée sur le graphique Figure IV-6 représentant la dissipation linéique en fonction de la viscosité. Les mesures correspondantes au second mode de résonance sont également présentées. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur de mesure de la valeur de la pente.

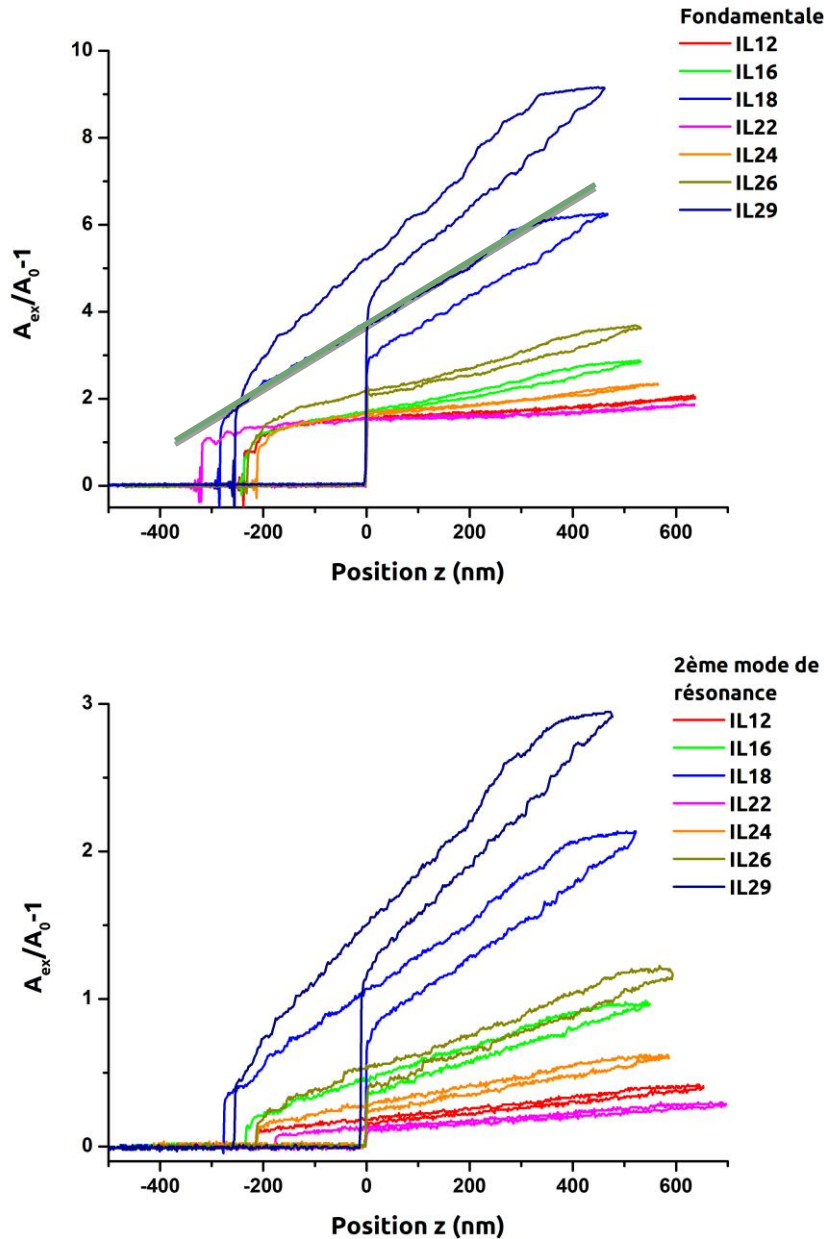


Figure IV-5 Courbes de l'amplitude d'excitation normalisée mesurée lors d'un approche-retrait du cylindre dans 7 liquides de viscosités différentes. (a) Données expérimentales pour la fréquence d'excitation fondamentale du levier. (b) Données expérimentales pour le second mode de résonance du levier.

L'amplitude d'excitation normalisée par unité de longueur semble dépendre linéairement de la viscosité. Dans la suite, nous utilisons le coefficient d'amortissement de la force visqueuse  $\beta$  qui est plus général car il ne dépend pas du mode considéré. La valeur de  $\beta$  est déterminé à partir de l'équation E3.16 :

$$\beta^* = \beta_0 \left( \frac{A_{ex}}{A_0} - 1 \right)^* \quad \text{avec} \quad \beta_0 = \frac{k}{\omega Q} \quad (\text{E3.16})$$

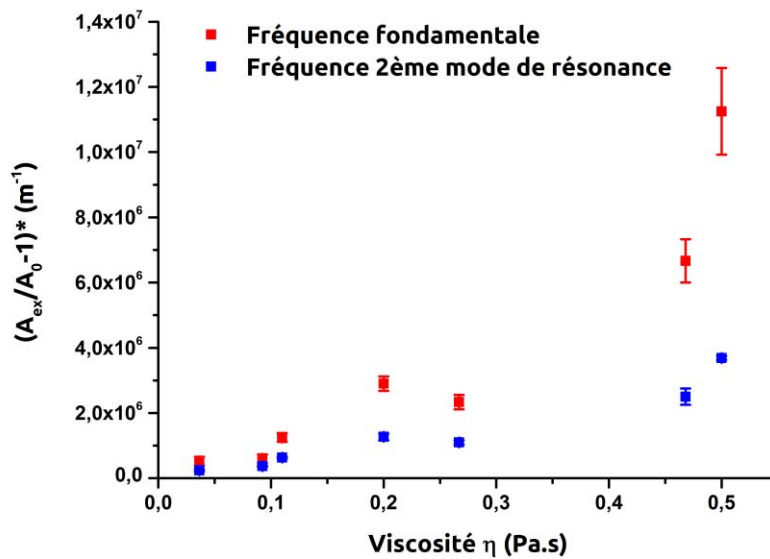


Figure IV-6 Pentes de l'amplitude d'excitation normalisée portées en fonction de la viscosité. En rouge sont tracées les mesures à la fréquence fondamentale, et en bleu celles au deuxième mode de résonance.

Sur la Figure IV-7 est porté le coefficient de friction par unité de longueur en fonction de la viscosité du liquide. Comme pour le terme de masse ajoutée, on observe une dépendance linéaire avec la viscosité. La pente du coefficient d'amortissement linéique mesurée est de  $0,38 \pm 0,05$  pour les mesures à la fréquence fondamentale et de  $0,42 \pm 0,03$  pour celles au second mode de résonance. Le coefficient d'amortissement linéique dépend donc peu de la fréquence d'excitation avec toutefois une très légère augmentation lorsque la fréquence augmente.

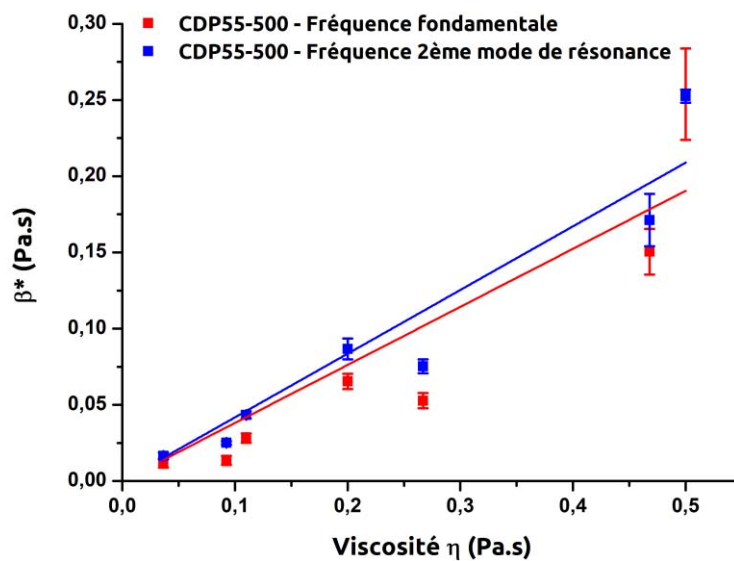


Figure IV-7 Mesures du coefficient de friction linéique  $\beta^*$  en fonction de la viscosité du liquide. En rouge sont portés les points pour la fréquence fondamentale et en bleu pour le second mode de résonance.

Nous remarquons que les valeurs à haute viscosité et haute fréquence ne saturent pas ici, contrairement à celles provenant du décalage en fréquence. D'une manière générale les mesures de l'amplitude d'excitation sont moins sensibles aux aléas de l'environnement et plus reproductibles que les mesures de décalage en fréquence qui deviennent peut-être délicates lorsque le pic de résonance est affaibli en raison d'une forte dissipation.

#### IV.1.1.c Bilan et expériences complémentaires

Des expériences complémentaires ont été réalisées afin de tester la reproductibilité de nos mesures. Deux pointes différentes ont été plongées : une similaire à la série précédente mais plus longue (CDP55-800 cylindre en silice de 800 nm de long et de 60 nm de diamètre) et une provenant de la société NaugaNeedles (cylindre en  $\text{Ag}_2\text{Ga}$  de 3  $\mu\text{m}$  de long et 60 nm de diamètre). La fréquence de résonance du levier est similaire pour toutes nos expériences.

Les pointes NaugaNeedles n'ont pas permis de faire des mesures de décalage en fréquence car aucune pente n'était observée pour la fréquence fondamentale. Ceci peut venir de la grande longueur des fibres NaugaNeedles qui peuvent donner un mode de vibration se mélangeant avec celui du levier, comme observé sur les expériences de l'ENS Lyon [21] décrites plus loin. D'autre part, le pic de résonance du deuxième mode de résonance ne ressortait pas assez du bruit et ne permettait pas de réguler la PLL. Pour ces deux pointes, seul le décalage en fréquence provenant de la CDP55-800 à la fondamentale a été exploité.

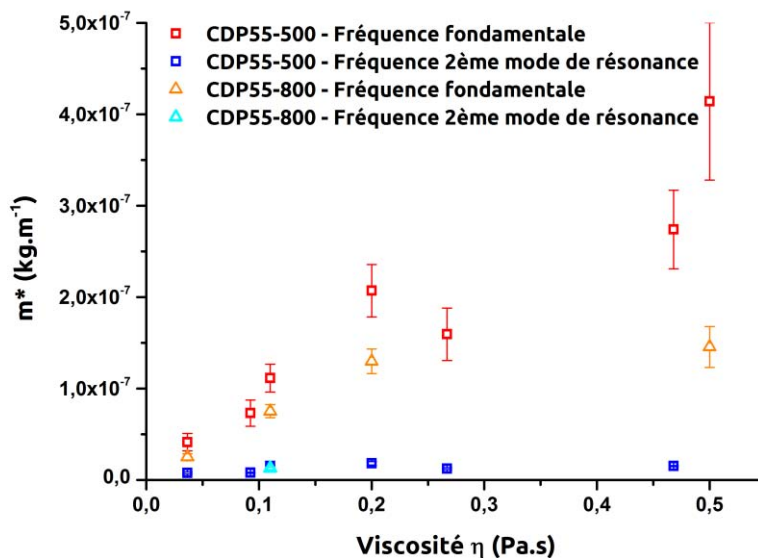


Figure IV-8 Mesures de la masse ajoutée linéique  $m^*$  en fonction de la viscosité du liquide pour deux séries d'expériences. En rouge et orange sont portés les points pour la fréquence fondamentale et en bleu et cyan pour le second mode de résonance.

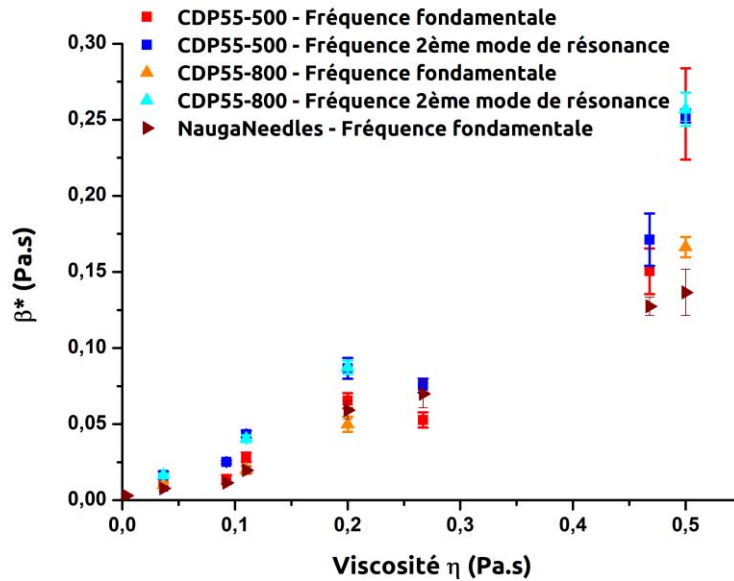


Figure IV-9 Mesures du coefficient de friction linéique  $\beta^*$  en fonction de la viscosité du liquide pour trois séries d'expériences. En rouge et orange sont portés les points pour la fréquence fondamentale et en bleu et cyan pour le deuxième mode de résonance.

Les quelques points supplémentaires de masse ajoutée linéique (Figure IV-8) confirment la reproductibilité des expériences mais leur faible nombre montre la difficulté des mesures de décalage en fréquence. Le coefficient de friction linéique (Figure IV-9) est plus reproductible et 3 expériences effectuées à deux fréquences différentes montrent une très bonne reproductibilité.

En conclusion, les mesures de masse ajoutée et de coefficient de friction mettent en évidence des évolutions linéaires avec la viscosité du liquide. En revanche, l'effet de la fréquence d'excitation est négligeable sur le coefficient de friction alors qu'une influence importante est observée sur le terme de masse ajoutée. Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons cherché à modéliser la force de frottement liquide s'appliquant à notre géométrie.

### IV.1.2 Modélisation

Pour rappel, dans ce chapitre nous faisons abstraction du ménisque qui sera traité dans le chapitre suivant, seul la partie immergée est considérée. Le cylindre, supposé de longueur infinie, est modélisé comme oscillant longitudinalement dans un liquide. Ce problème a été traité par Batchelor en 1952 dans le cas d'un cylindre initialement au repos, puis mis en mouvement rectiligne uniforme [162]. Des études de mouvements oscillatoires sont également disponibles dans le cas d'un déplacement transverse du cylindre dans un fluide [20].

Le liquide de viscosité  $\eta$  et de densité  $\rho$  est purement Newtonien et la vitesse du cylindre oscillant de rayon  $R$  est d'amplitude  $v_0$  et de fréquence angulaire  $\omega$ .

#### IV.1.2.a Modèle 2D plan

Une première approche est le cas d'un plan oscillant 2D. Considérons une plaque infinie suivant  $y$  et  $z$  oscillant à une fréquence  $\omega$  suivant l'axe  $x$  dans un fluide incompressible de viscosité  $\eta$  et de masse volumique  $\rho$ .

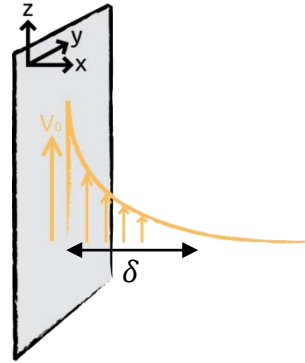


Figure IV-10 Représentation schématique à un instant donné d'une plaque oscillante totalement immergée dans un liquide. En jaune est représenté le champ de vitesse s'étendant sur une longueur  $\delta$ .

Dans un premier temps le champ de vitesse est calculé, puis la contrainte à la surface de la plaque afin d'en déduire la force de frottement du fluide sur la paroi.

L'équation de Navier-Stokes décrivant l'écoulement d'un fluide incompressible est :

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \text{grad} \cdot v = -\frac{1}{\rho} \text{grad} P + \frac{\eta}{\rho} \Delta v \quad (\text{E4.1})$$

Avec comme conditions aux limites :

- $x = 0$  : le liquide est entraîné, sans glissement, à la vitesse de la plaque suivant  $z$  ( $v_z|_{x=0} = v_0 e^{-i\omega t}$ );
- $x \rightarrow \infty$  : le liquide est immobile.

L'écoulement est considéré unidirectionnel suivant  $z$  et invariant suivant  $y$ , ce qui conduit à :

$$\mathbf{v}_x = \mathbf{0} ; \mathbf{v}_y = \mathbf{0} ; v_z = f(x, z, t) \quad (\text{E4.2})$$

L'incompressibilité du fluide s'exprime par la nullité de la divergence de la vitesse :

$$\text{div } v = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{v}_z = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \quad (\text{E4.3})$$

Cela conduit à annuler le terme non linéaire  $v \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \cdot v$  de l'équation de Navier-Stokes (E4.1), qui devient l'équation de Stokes.

Il résulte ( $\overrightarrow{\text{grad}} P = 0$ ) :

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} \quad (\text{E4.4})$$

Cette équation est de la forme d'une équation de diffusion, elle est par exemple analogue à l'équation de la diffusion de la chaleur.

Pour simplifier les notations nous considérons  $v_z \equiv v$ .

Une solution de la forme  $v = v_0 e^{i(kx - \omega t)}$  est recherchée. Celle-ci est injectée dans l'équation (E4.4) :

$$-i\omega v = \frac{\eta}{\rho} -k^2 v \iff i\omega = \frac{\eta}{\rho} k^2 \quad (\text{E4.5})$$

Qui admet comme solution  $k = (1 + i)/\delta$ , avec  $\delta = \sqrt{2\eta/\omega\rho}$ .

Le champ de vitesse peut donc s'exprimer ainsi :

$$v = v_0 e^{-\frac{x}{\delta}} e^{i(\frac{x}{\delta} - \omega t)} \quad (\text{E4.6})$$

La longueur  $\delta$  correspond donc à l'extension du champ de vitesse, c'est à dire qu'en  $x = \delta$  la vitesse sera réduite d'un facteur  $1/e$ . Cette extension est analogue aux profondeurs de pénétration que l'on rencontre dans les problèmes de diffusion thermique ou d'effet de peau en électricité.

L'extension du champ de vitesse, qui est également dénommée extension de la couche visqueuse, dépend de la viscosité, de la fréquence, et de la masse volumique. Dans nos expériences la viscosité varie de plus d'un ordre de grandeur et la fréquence d'un facteur 6. Ainsi  $\delta$  varie d'un ordre de grandeur, entre 5 et 50  $\mu m$  dans la gamme des conditions expérimentales étudiées. Par exemple  $\delta = 50 \mu m$  pour IL29 à la fréquence fondamentale et  $\delta = 5 \mu m$  pour IL12 à la fréquence du second mode de résonance.

La contrainte exercée par le fluide sur la paroi s'écrit :

$$\sigma_{xz} = \eta \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=0} = \eta \frac{i-1}{\delta} v|_{x=0} \quad (\text{E4.7})$$



On en déduit la force de frottement fluide :

$$\mathbf{F}_{\text{frottement } l} = \sigma_{xz} \times S = -\frac{\eta}{\delta} S v|_{x=0} - \frac{\eta}{\delta \omega} S \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{x=0} \quad (\text{E4.8})$$

Avec  $S$  la surface en contact avec le fluide et  $v|_{x=0}$  la vitesse de la paroi valant  $v_0 e^{-i\omega t}$ .

La force de frottement dans un fluide peut donc s'écrire comme suit (cf. section III.1) :

$$F_{\text{frottement } l} = - \left( \beta_l v|_{x=0} + m_l \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{x=0} \right) \quad (\text{E4.9})$$

Soit les coefficients  $m_l$  et  $\beta_l$  définis comme :

$$m_l = \frac{\eta}{\delta \omega} S = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} S = \frac{1}{2} \rho \delta S = \frac{1}{2} m_\delta \quad (\text{E4.10})$$

$$\beta_l = \frac{\eta}{\delta} S = \frac{\rho\omega}{2} \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} S = \frac{1}{2} \omega \rho \delta S = \frac{1}{2} \omega m_\delta \quad (\text{E4.11})$$

Avec  $m_\delta$  la masse de liquide compris entre  $x = 0$  et  $x = \delta$ , soit la masse de la couche visqueuse. En géométrie 2D nous obtenons ainsi deux relations qui relient simplement le coefficient de friction et la masse ajoutée à  $m_\delta$  :

$$m_l = \frac{1}{2} m_\delta \text{ et } \beta_l = \frac{1}{2} \omega m_\delta \quad (\text{E4.12})$$

Il vient donc une relation simple reliant la masse ajoutée et le coefficient d'amortissement :  $\beta_l = \omega \times m_l$ . Cette relation sera conservée dans des géométries plus complexes.

#### IV.1.2.b Modèle « 2D » cylindrique

Dans un second temps, les formules obtenues dans la section précédente pour un plan sont appliquées au cas d'un cylindre, en supposant que dans ce cas, l'extension du champ de vitesse autour du cylindre reste égale au  $\delta$  obtenu dans le cas d'un plan, décrit plus haut. Cette extrapolation est bien entendu limitée, mais nous verrons qu'elle donne une première approche satisfaisante permettant de distinguer deux régimes différents.

2 cas limites sont considérés :

- $R \ll \delta$ , la masse  $m_\delta$  est approximé par la masse de liquide d'un cylindre de rayon  $\delta$  et de hauteur  $h$ .

$$m_\delta = \rho L \pi \delta^2 = \frac{2\pi\eta}{\omega} \times h \quad (\text{E4.13})$$

Soit, par unité de longueur :  $m_\delta^* = 2\pi\eta/\omega$ . Il résulte :

$$\begin{aligned} m_l^* &= \frac{1}{2} m_\delta^* = \frac{\pi\eta}{\omega} \\ \beta_l^* &= \pi\eta \end{aligned} \quad (\text{E4.14})$$

Les relations obtenues montrent que l'amortissement linéique  $\beta_l^*$  et la masse ajoutée linéique  $m_l^*$  multipliée par la fréquence d'excitation dépendent uniquement linéairement de la viscosité.

- $R \gg \delta$ , la masse  $m_\delta$  est égale à la masse de liquide comprise entre un cylindre de rayon  $R$  et un cylindre de rayon  $R + \delta$  sur une hauteur  $h$ .

$$m_\delta = \rho h \pi 2\delta R \Leftrightarrow m_\delta^* = \pi 2R \sqrt{\frac{2\eta\rho}{\omega}} \quad (\text{E4.15})$$

Il résulte :

$$\begin{aligned} m_l^* &= \frac{1}{2} m_\delta^* = 2\pi \frac{\eta R}{\omega \delta} \\ \beta_l^* &= 2\pi\eta \frac{R}{\delta} \end{aligned} \quad (\text{E4.16})$$

Dans ce cas les relations obtenues sont un peu plus complexes de par leur dépendance en  $R/\delta$  qui se traduit par une dépendance du coefficient d'amortissement linéique  $\beta_l^*$  en  $\sqrt{\eta\omega}$ .

Afin de représenter ces deux régimes limites nous portons l'amortissement linéique normalisé par la viscosité  $\beta_l^*/\eta$  (ce qui revient à tracer  $m_l^*\omega/\eta$ ) en fonction du rapport  $R/\delta$  (Figure IV-11). Le régime pour les petits rayons est bien constant, et celui pour les grands rayons est proportionnel au rapport  $R/\delta$ .

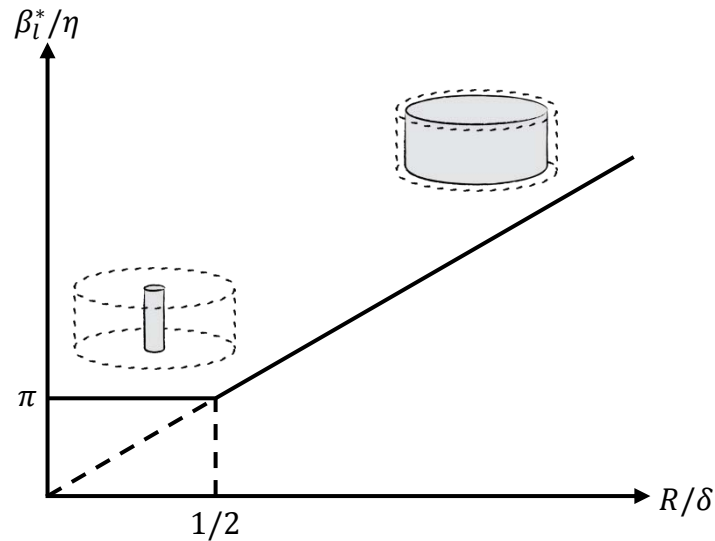


Figure IV-11 Représentation de l'amortissement linéique normalisé par la viscosité en fonction du rapport  $R/\delta$ . Les deux régimes limites sont tracés,  $R \ll \delta$  à gauche et  $R \gg \delta$  à droite.

Le rapport  $R/\delta$  de nos expériences vaut environ  $10^{-3}$  : nous nous situons clairement dans le régime  $R \ll \delta$ . L'approche « 2D » est toutefois probablement trop simpliste pour décrire ce régime limite où le champ de vitesse peut être différent de celui calculé pour un plan, du fait de la géométrie cylindrique. Il peut être anticipé que l'extension de la couche visqueuse sera inférieure à  $\delta$ . Il nous a donc fallu développer un modèle plus complet. Ce travail a été mené en collaboration avec Michael Benzaquen du laboratoire Gulliver à Paris.

#### IV.1.2.c Modèle 3D

Un cylindre de rayon  $R$  et de hauteur  $h$  (Figure IV-12) oscillant à la vitesse  $v(R, t) = v_0 e^{-i\omega t}$  et plongé dans un liquide de viscosité  $\eta$  et de densité  $\rho$  est modélisé.

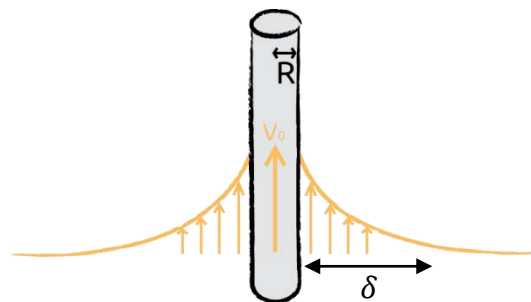


Figure IV-12 Représentation schématique d'un cylindre immergé dans un liquide. En jaune est représenté le champ de vitesse créée par l'oscillation du cylindre.

Comme pour le cas de la plaque l'écoulement est unidirectionnel suivant l'axe  $z$  du cylindre et ne dépend que de  $r$  et  $t$  par symétrie.

Ainsi l'équation de Stokes en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (\text{E4.17})$$

Les conditions limites sont à l'infini  $v(\infty, t) = 0$ , et une vitesse harmonique à la paroi (sans glissement)  $v|_{r=R} = v_0 e^{-i\omega t}$ .

Après recherche de la solution, il résulte cette équation décrivant le champ de vitesse :

$$v(r, t) = v_0 e^{-i\omega t} f\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right) \quad (\text{E4.18})$$

Avec  $\delta$  l'épaisseur de la couche visqueuse définie dans le cas 2D et  $f$  un rapport de fonctions de Bessel  $\mathcal{K}_0$  modifiées de deuxième espèce d'ordre 0 [162, 163] :

$$f\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right) = \frac{\mathcal{K}_0\left[1 + i \frac{r}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[1 + i \frac{R}{\delta}\right]} \quad (\text{E4.19})$$

Sur la Figure IV-13 est porté le champ de vitesse normalisé par  $v_0$  en fonction de la distance à la paroi normalisée par l'extension du champ de vitesse en 2D  $\delta$ .

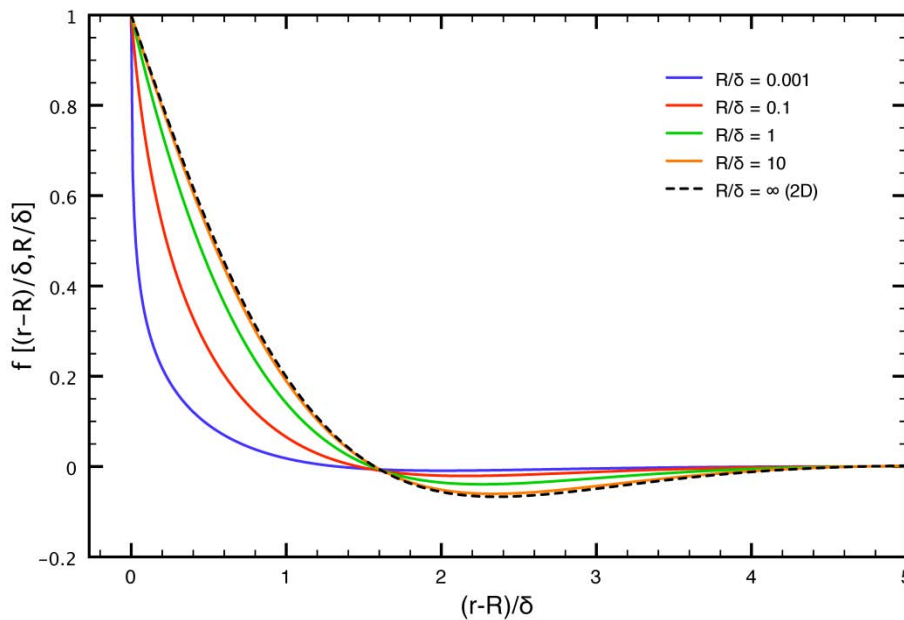


Figure IV-13 Graphique représentant le champ de vitesse normalisé en fonction de la distance à la paroi. Les différents tracés correspondent à une variation du rapport  $R/\delta$ .

Afin de visualiser l'influence de la géométrie cylindrique, divers profils de vitesse dont le rapport  $R/\delta$  varie sont tracés. Si  $R > 10 \delta$  nous retrouvons le cas 2D (en pointillé noir). La géométrie

cylindrique n'a une influence que lorsque le rayon  $R$  devient comparable ou inférieur à l'épaisseur de la couche visqueuse  $\delta$ . Alors l'extension du champ de vitesse effective devient inférieur à  $\delta$ .

Le rapport  $R/\delta$  de nos expériences est d'environ 0,001 (en bleu sur le graphique). Il donne un champ de vitesse beaucoup plus confiné que dans le cas plan, montrant que la géométrie cylindrique doit absolument être prise en compte.

#### IV.1.2.c.i Calcul de la force de frottement dans la couche visqueuse

La contrainte de cisaillement à la paroi est d'abord calculée :

$$\sigma_{rz} = \eta \left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{\eta v_0}{\delta} \left[ 1 - i g \left( \frac{R}{\delta} \right) \right] e^{-i\omega t} \quad (\text{E4.20})$$

Avec :

$$g \left( \frac{R}{\delta} \right) = \frac{\mathcal{K}_1 \left[ 1 - i \frac{R}{\delta} \right]}{\mathcal{K}_0 \left[ 1 - i \frac{R}{\delta} \right]} \quad (\text{E4.21})$$

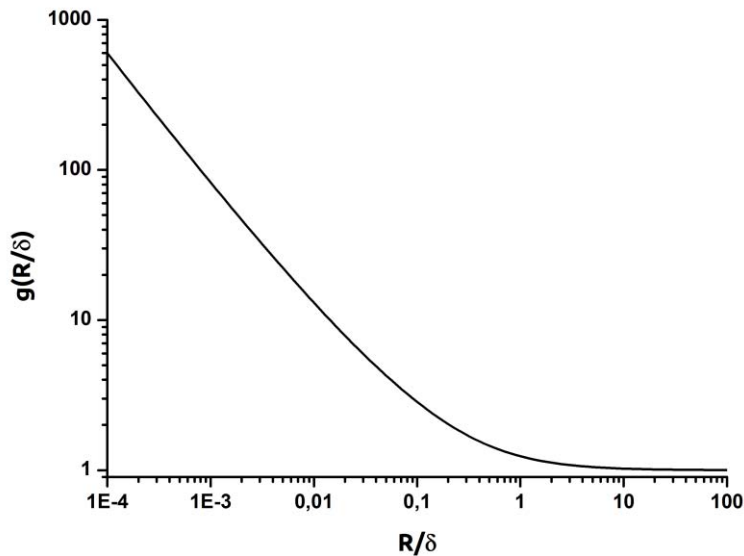


Figure IV-14 Représentation de la partie réelle du facteur  $g(R/\delta)$  en fonction de  $R/\delta$ , soit l'influence de la géométrie cylindrique sur la valeur de la contrainte à la paroi.

L'effet de la géométrie cylindrique sur la contrainte de cisaillement est tracée sur la Figure IV-14 en fonction du rapport  $R/\delta$ . À droite nous retrouvons le cas 2D pour  $R \gg \delta$  où la contrainte est indépendante du rayon. Lorsque  $R$  diminue (à  $\delta$  constant) la contrainte de cisaillement diverge ce qui était visible sur le champ de vitesse reporté Figure IV-13. Cette divergence en  $1/R$  donne que pour  $R = 30 \text{ nm}$  ( $R/\delta \approx 10^{-3}$ ) la contrainte est de 50 à 100 fois supérieure au cas du plan 2D.

Cette très forte contrainte pourrait également expliquer la saturation du décalage en fréquence observée expérimentalement pour les liquides les plus visqueux (cf. Figure IV-4).

En décomposant la contrainte à la paroi nous obtenons :

$$\sigma_{rz} = -\frac{\eta}{\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) v|_{r=R} - \frac{\eta}{\delta \omega} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \frac{dv}{dt}|_{r=R} \quad (\text{E4.22})$$

La force de trainée dans la couche visqueuse peut ainsi s'écrire :  $F_{\text{frottement } l} = \sigma_{rz} \times 2\pi R h$ , et ramenée par unité de longueur :

$$F_{\text{frottement } l}^* = 2\pi R \sigma_{rz} \quad (\text{E4.23})$$

Comme dans le cas précédent, l'expression de la force de frottement liquide peut s'écrire sous la forme :

$$F_{\text{frottement } l}^* = -\beta_l^* v|_{r=R} - m_l^* \partial_t v|_{r=R} \quad (\text{E4.24})$$

Avec :

$$\beta_l^* = \frac{2\pi\eta R}{\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (\text{E4.25})$$

$$m_l^* = \frac{2\pi\eta R}{\omega\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (\text{E4.26})$$

Ces relations montrent que la relation reliant la masse ajoutée et le coefficient d'amortissement dans la couche visqueuse obtenue dans le cas « 2D » reste valable :

$$\beta_l^* = \omega \times m_l^* \quad (\text{E4.27})$$

Cette relation s'applique donc dans tous les cas où l'oscillation est longitudinale, mais elle n'est plus vérifiée si le mouvement est transverse [164].

Les équations E4.25 et E4.26 prennent en compte la géométrie cylindrique pour n'importe quel rapport  $R/\delta$ . Ainsi le coefficient d'amortissement  $\beta_l^*$  normalisé par la viscosité ne va dépendre que du facteur  $R/\delta g(R/\delta)$ .

Pour visualiser l'influence de la géométrie cylindrique lorsque  $R$  devient petit comparé à  $\delta$ ,  $\beta_l^*$  est normalisé par  $2\pi\eta$  (équivalent à  $R/\delta g(R/\delta)$ ) et tracé en fonction du rapport  $R/\delta$  (Figure IV-15).

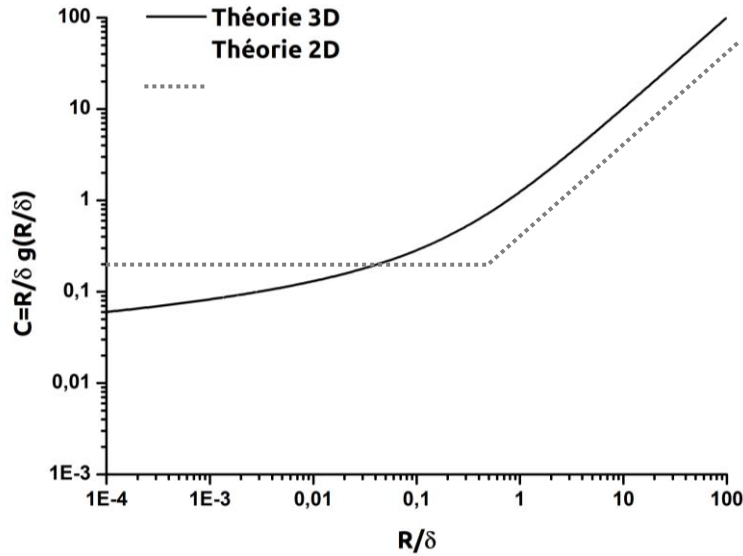


Figure IV-15 Représentation de la valeur théorique de l'amortissement linéique normalisé en fonction du rapport  $R/\delta$ .

Le modèle 3D se confond au modèle 2D tracé en gris pour  $R \gg \delta$ . Lorsque  $R$  diminue, le modèle 2D montre ses faiblesses : il décrit qualitativement la saturation observée à petit  $R/\delta$  mais surestime le facteur correspondant en raison d'une mauvaise description du champ de vitesse. Cette saturation quand  $R$  diminue est surprenante car l'amortissement ne dépend plus de  $R$  alors qu'intuitivement on pourrait s'attendre à ce que l'amortissement diminue avec le périmètre du cylindre. Cependant comme la contrainte diverge en  $1/R$  (Figure IV-14) les deux effets se compensent.

Une autre manière de représenter l'effet de la géométrie pour  $R \ll \delta$ , et notamment le confinement du champ de vitesse associé, est d'exprimer une valeur effective de l'extension de la couche visqueuse.

#### IV.1.2.c.ii Calcul de l'extension effective du champ de vitesse

La Figure IV-13 montre que la géométrie cylindrique, quand  $R$  devient petit devant  $\delta$ , induit une diminution de l'extension du champ de vitesse par rapport au cas 2D. Une épaisseur effective de couche visqueuse  $\delta_{eff}$  peut être définie en comparant la valeur de la masse ajoutée linéique  $m_l^*$  (E4.25) à celle de la masse linéique de liquide comprise entre les cylindres de rayon  $R$  et  $R + \delta_{eff}$  :

$$\rho[\pi (R + \delta_{eff})^2 - \pi R^2] = \frac{2\pi\eta R}{\omega\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (E4.28)$$

Soit :

$$\frac{\delta_{eff}}{\delta} = -\frac{R}{\delta} + \sqrt{\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 + \frac{2R}{\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right)} \quad (\text{E4.29})$$

La Figure IV-16 présente l'extension du champ de vitesse  $\delta_{eff}$  normalisé par  $\delta$  l'extension de la couche limite 2D en fonction du rapport  $R/\delta$ . On retrouve bien le cas 2D où  $\delta_{eff}$  est égal à  $\delta$  pour  $R \gg \delta$ . Lorsque  $R$  devient très négligeable devant  $\delta$ , nous atteignons le régime asymptotique :

$$\frac{\delta_{eff,lim}}{\delta} = \sqrt{\frac{R}{\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right)} \quad (\text{E4.30})$$

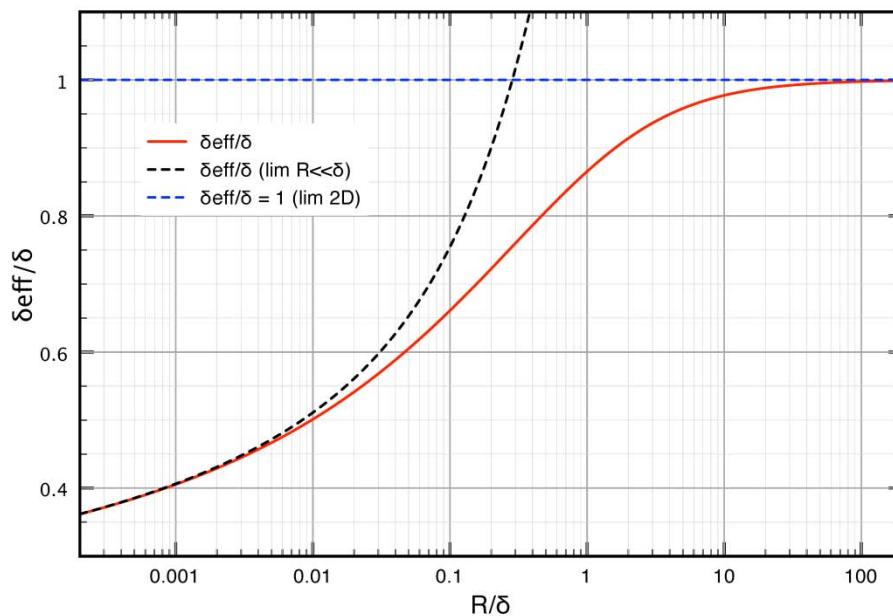


Figure IV-16 Représentation de l'extension de la couche visqueuse effective  $\delta_{eff}$  (en rouge) normalisé en fonction du rapport  $R/\delta$ . En pointillé sont représentés les deux régimes limites, à droite en bleu le cas 2D  $R \gg \delta$  où  $\delta_{eff} = \delta$  et à gauche en noir le cas  $R \ll \delta$ .

Comme la Figure IV-13 l'indiquait qualitativement, dès que le rayon du cylindre devient comparable à la longueur de la couche limite 2D, il faut prendre en compte le confinement dû à la géométrie cylindrique. Par exemple pour  $R = 4 \delta$ ,  $\delta_{eff}$  est égale à 90% de  $\delta$ .

Nos expériences présentent environ un facteur 1000 entre  $R$  et  $\delta$ ,  $\delta_{eff}$  vaut donc environ 40% de  $\delta$ , soit entre 2  $\mu\text{m}$  pour les liquides les moins visqueux à haute fréquence et 20  $\mu\text{m}$  pour les plus visqueux à basse fréquence.



### IV.1.3 Discussion

Le décalage en fréquence et la l'amplitude d'excitation mesurés expérimentalement (cf. section IV.1.1 ) sont proportionnels aux termes de masse ajoutée et, respectivement, au coefficient d'amortissement de la force de frottement visqueux. La comparaison avec les équations théoriques (E4.25) et (E4.26) est directe. Pour rappel :

$$m_i^* = \frac{2\pi\eta R}{\omega\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (\text{E4.25})$$

$$\beta_i^* = \frac{2\pi\eta R}{\delta} g\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (\text{E4.26})$$

Une première observation est que le modèle développé conduit à une relation simple liant les deux données expérimentales :

$$\beta_i^* = m_i^* \times \omega \quad (\text{E4.27})$$

En prenant toutes les données expérimentales de la section IV.1.1.c le rapport  $\beta_i^*/m_i^*\omega$  est calculé et nous obtenons un rapport environ trois fois supérieur à la valeur théorique de 1 :

$$\frac{\beta_i^*}{m_i^*\omega} = 3,4 \pm 1,1 \quad (\text{E4.31})$$

D'autre part, les équations théoriques indiquent que la masse ajoutée linéique et l'amortissement linéique doivent varier en fonction du facteur  $R/\delta g(R/\delta)$ . Dans notre cas  $R$  est très petit devant  $\delta$  ce dernier facteur ne varie donc quasiment pas (Figure IV-15).

En première approximation, les équations E4.25 et E4.26 peuvent expliquer les évolutions observées expérimentalement pour la masse ajoutée  $m_i^*$  et le coefficient d'amortissement  $\beta_i^*$ . En effet il a été trouvé que  $m_i^*$  dépend linéairement de la viscosité  $\eta$  et est inversement proportionnel à fréquence d'excitation  $\omega$ .  $\beta_i^*$  a également une dépendance linéaire en  $\eta$  mais est indépendant de  $\omega$ . Les données expérimentales présentées au début de ce chapitre (Figure IV-8 et Figure IV-9) confirment donc qualitativement les effets de la viscosité et de la fréquence décrits par les équations E4.25 et E4.26.

Afin de le vérifier quantitativement, les quantités  $m_i^* \times \omega$  et  $\beta_i^*$  sont portés sur une même courbe en fonction de la viscosité sur la Figure IV-17.

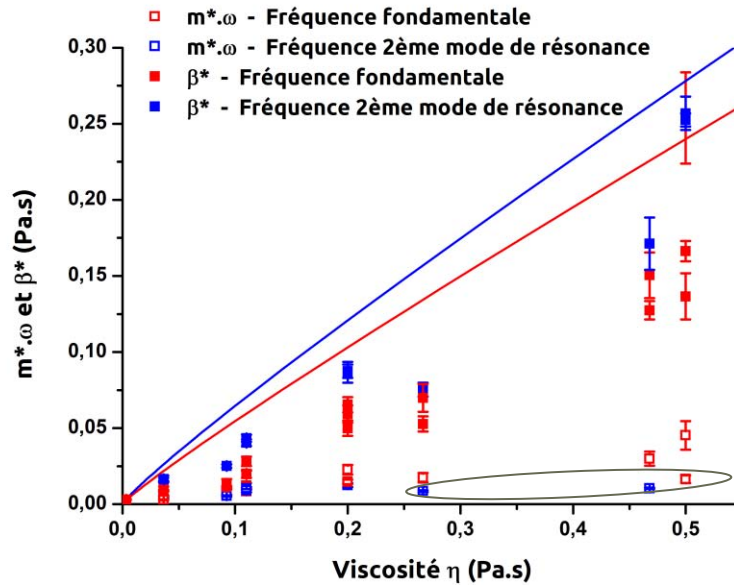


Figure IV-17 Masse ajoutée linéique multiplié par la fréquence (en carré vide)  $m^* \cdot \omega$  et coefficient d'amortissement linéique (en carré plein)  $\beta^*$  en fonction de la viscosité du liquide. En rouge sont portés les données à la fréquence fondamentale et en bleu ceux au second mode de résonance. En trait plein est tracée la valeur théorique en fonction de la viscosité pour chaque fréquence d'excitation.

Les données de la masse ajoutée et celles de la dissipation forment deux nuages de point dépendant linéairement de la viscosité  $\eta$  (mis à part les 3 points déjà mentionnés). Comme évoqué dans la section IV.1.1 un ajustement linéaire donne pour chaque type de données une pente légèrement supérieure (10 %) pour le second mode de résonance que pour la fondamentale. La valeur théorique exacte dépend de la viscosité  $\eta$ , de la fréquence angulaire  $\omega$ , et de la masse volumique  $\rho$  à travers le facteur  $R/\delta g(R/\delta)$  pris ici en compte. Elle a été tracée (Figure IV-17) en fonction de la viscosité pour les deux fréquences d'oscillations en considérant une valeur moyenne de la masse volumique dont la variation est négligeable. Comme il a été anticipé la valeur théorique est quasiment linéaire en fonction de la viscosité et dépend peu de la fréquence (la courbe correspondante au deuxième mode de résonance est environ 15 % supérieure à celle de la fondamentale). La théorie décrit donc bien les évolutions linéaires de masse ajoutée et d'amortissement visqueux, ainsi que la différence entre la fréquence fondamentale et le second mode de résonance. Toutefois elle surestime d'environ 40% les valeurs du coefficient d'amortissement expérimental, et d'un facteur 4 celles de la masse ajoutée expérimentale.

Le modèle décrit donc bien les influences de la viscosité et de la fréquence sur les points expérimentaux du coefficient d'amortissement  $\beta^*$ , provenant de trois séries de mesures, effectués à deux fréquences de résonance de la pointe pour 7 liquides de viscosité comprise en 0,036 et 0,5

Pa.s. Pour être vraiment quantitatifs, tous ces points ont été portés sur une même courbe maîtresse.

#### IV.1.3.a Courbe maîtresse

Le facteur  $R/\delta g(R/\delta)$  variant légèrement en fonction de la masse volumique, une comparaison précise avec le modèle nécessiterait une courbe théorique pour chaque liquide. Afin de mieux représenter nos données, il a été choisi de définir le coefficient  $C$  de chaque valeur expérimentale tel que :

$$m_l^* = \frac{2\pi}{\omega} C \cdot \eta \quad \text{et} \quad \beta_l^* = 2\pi C \cdot \eta \quad (\text{E4.32})$$

Soit :

$$C = R/\delta g(R/\delta) = \frac{m_l^* \omega}{2\pi \eta} = \frac{\beta_l^*}{2\pi \eta} \quad (\text{E4.33})$$

Le facteur  $C$  de chaque donnée expérimentale est tracé sur la Figure IV-18 en fonction du rapport  $R/\delta$  propre à chaque mesure, permettant ainsi de porter sur un même graphique l'ensemble des mesures. Pour rappel,  $\delta$  est l'extension de la couche visqueuse dans le cas 2D et est égale à  $\delta = \sqrt{2\eta/\rho\omega}$ . Elle dépend donc de la viscosité du liquide, de sa masse volumique et de la fréquence appliquée.  $R$  ne varie pas. Si la viscosité augmente, le rapport  $R/\delta$  diminue, alors qu'il augmente si la fréquence d'excitation fait de même. Le facteur  $C = R/\delta g(R/\delta)$  théorique est également tracé en noir.

En faisant varier la viscosité du liquide et la fréquence d'oscillation nous sommes en mesure de couvrir une décade ( $10^{-2} \rightarrow 10^{-3}$ ) en  $R/\delta$ . Les données expérimentales du coefficient d'amortissement (Figure IV-18, symboles pleins) sont en relatif bon accord avec la théorie (trait plein). Le modèle surestime toutefois les expériences d'en moyenne 30 %. Cet écart pourrait provenir d'un effet de glissement à la paroi qui apparaîtrait à cette échelle [165]. Un glissement hydrodynamique se caractérise par une vitesse du liquide à la surface non-nulle dans le référentiel de la surface. La longueur de glissement  $b$  peut être définie comme la distance à laquelle l'extrapolation du profil de vitesse s'annule (Figure IV-19). Ce glissement entraînerait une diminution de la valeur théorique de l'amortissement, ainsi que de la masse ajoutée. L'effet du glissement a été modélisé par Michael Benzaquen et est tracé en pointillé sur la Figure IV-18 pour une longueur de glissement de 90 nm. Cette valeur qui ajuste au mieux les données expérimentales semble très importante pour un liquide standard ( $b = 1 \sim 10 \text{ nm}$ ) [165].

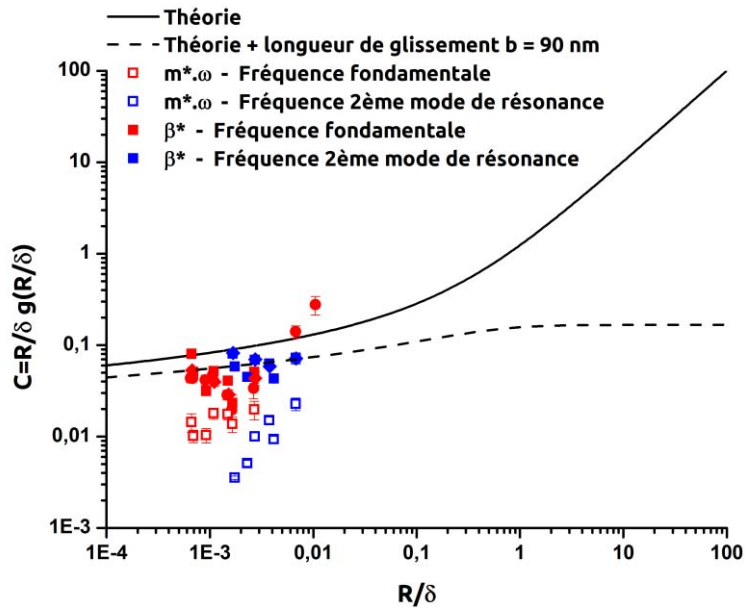


Figure IV-18 Facteur  $C$  extrait de chaque donnée expérimentale en fonction du rapport  $R/\delta$ . En symbole creux sont portés les points correspondant à la masse ajoutée, et en symbole plein ceux correspondant au coefficient d'amortissement. Les points rouges correspondent à la fréquence fondamentale, et les points bleus au second mode de résonance. En trait noir est tracé le facteur  $C$  théorique, et en trait pointillé le facteur  $C$  théorique pour lequel une longueur de glissement à la paroi de 90 nm est prise en compte.

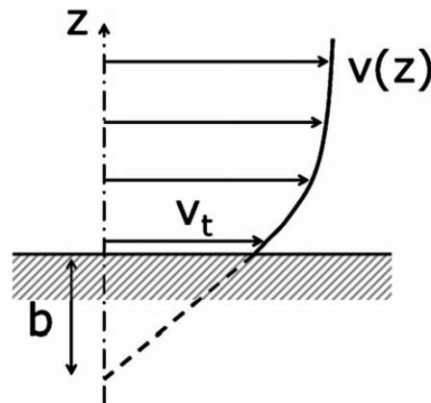


Figure IV-19 Profil de vitesse d'un liquide proche d'une paroi immobile en présence d'un glissement hydrodynamique. La longueur de glissement est la distance à laquelle l'extrapolation du profil de vitesse dans la paroi est nulle [165].

La divergence de la contrainte de cisaillement due à l'augmentation de la courbure de la paroi (Figure IV-14) pourrait entraîner un glissement à la paroi. En effet, des simulations numériques à très fort taux de cisaillement à la paroi  $\gamma$  ont montré qu'un glissement à la paroi apparaît à partir d'un taux de cisaillement critique de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  pour de l'eau [166]. Pour le plus visqueux des liquides que nous utilisons ( $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), ce taux critique serait donc de  $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  alors que le taux

de cisaillement de nos expériences est estimé à  $10^5 \text{ s}^{-1}$  (en considérant le facteur 100 due à l'augmentation de la courbure de la paroi). Le taux de cisaillement à la paroi ne peut donc pas expliquer l'apparition d'une longueur de glissement.

Une autre raison expliquant un glissement important à la paroi pourrait provenir de la nature chimique des liquides ioniques utilisés qui présentent des structurations à petite échelle [120, 135, 167]. Des expériences sont en cours sur l'appareil à force de surface (SFA) de l'Institut Lumière Matière de Lyon par Cécile Cottin-Bizonne et Audrey Steinberger afin de déterminer expérimentalement une longueur de glissement.

La Figure IV-18 confirme que le modèle théorique surestime d'un facteur quatre les données expérimentales de la masse ajoutée ( $m^* \cdot \omega$ , symboles creux). Ces données provenant de la mesure du décalage en fréquence sont généralement moins reproductibles et plus bruitées que celles provenant de l'amplitude d'excitation. Cependant la tendance est robuste et le facteur 4 ne peut être attribué à une imprécision de mesure. Il sera important d'étudier l'origine du facteur reliant  $\beta^*$  à  $m^* \cdot \omega$  car la relation d'égalité donnée par l'équation E4.27 semble robuste et indépendante du modèle (2D ou 3D) utilisé.

#### IV.1.3.b Fibre micrométrique – Lyon

Afin de compléter les données expérimentales et de vérifier le modèle sur une plus grande gamme, nous avons inclus les travaux de Clémence Devailly et Audrey Steinberger du laboratoire de physique de l'ENS Lyon [21, 72].

Leur expérience utilise un AFM pour lequel la détection de la position du levier est effectuée à l'aide d'un interféromètre. La précision de la mesure, grandement améliorée par rapport à un AFM commercial, permet de faire des mesures de bruit thermique extrêmement précises. L'autre différence par rapport à nos expériences réside dans la taille du cylindre. En effet, au bout du levier est collée sous microscope optique une fibre en verre micrométrique de  $200 \mu\text{m}$  de longueur et de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre, soit environ 100 fois plus grandes et larges que celles utilisées au CEMES.

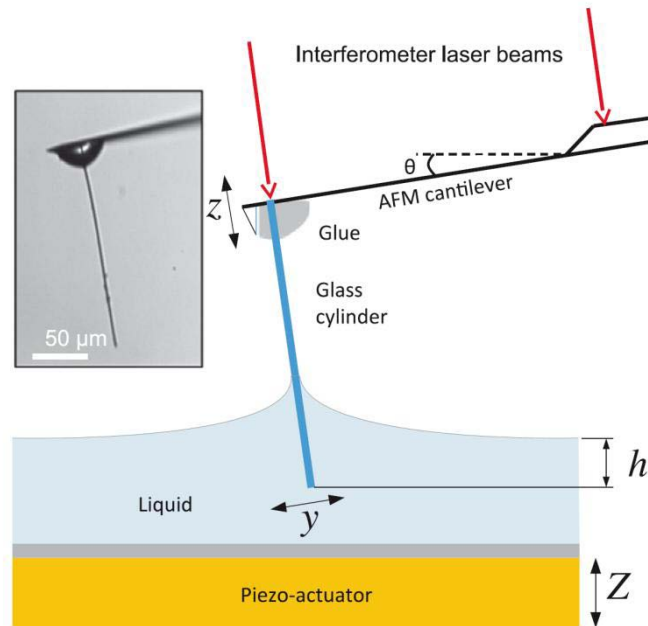


Figure IV-20 Représentation schématique de l'expérience menée à l'ENS de Lyon de mesure du bruit thermique d'une fibre micrométrique plongée dans un liquide. En insert photo d'une fibre collée au bout d'un levier [72].

Le spectre de résonance est enregistré pour divers enfoncements de la fibre dans le liquide (Figure IV-21-a), et de chaque spectre est extrait grâce à un ajustement le coefficient d'amortissement de la force de frottement  $\beta_l$  (Figure IV-21-b). La fréquence de résonance du levier tout au long de l'enfoncement est également mesurée, nous en déduisons comme précédemment la masse ajoutée  $m_l$ .

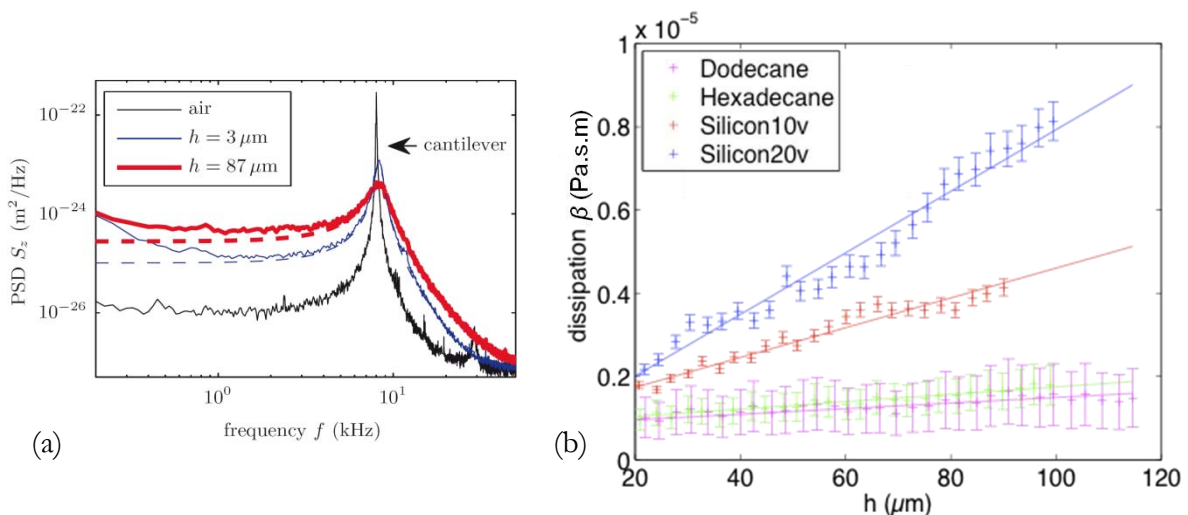


Figure IV-21 (a) Exemple de 3 spectres de résonance mesurés à l'air et à 2 profondeurs d'immersion du cylindre dans le liquide (en bleu 3  $\mu\text{m}$ , en rouge 87  $\mu\text{m}$ ). (b) Coefficient d'amortissement extraits en fonction de l'enfoncement du cylindre dans le liquide [72].

Sur la courbe maîtresse (Figure IV-22) ont été rajoutées les données expérimentales provenant des mesures en bruit thermique (en vert) :

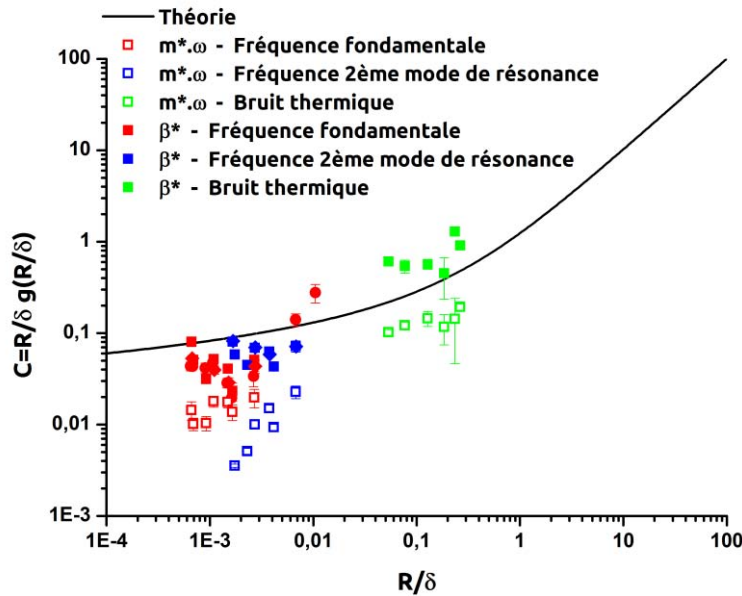


Figure IV-22 Représentation du facteur  $C$  provenant du coefficient d'amortissement en fonction du rapport  $R/\delta$ . En vert sont ajoutées les données provenant des mesures en bruit thermique réalisées à Lyon.

Grâce au rayon du cylindre plus grand et à la fréquence plus faible, les données expérimentales couvrent 2 décades de plus en  $R/\delta$  ( $10^0 \rightarrow 10^{-3}$ ).

Les valeurs issues des mesures de bruit thermique sont légèrement supérieures à celles provenant des mesures de FM-AFM ce qui peut s'interpréter par l'augmentation du facteur  $R/\delta$  en accord avec le modèle.

Un point à noter est que, de même que pour les mesures en FM-AFM, la relation théorique  $\beta_l = \omega \times m_l$  n'est pas vérifiée pour les données provenant du bruit thermique. Cela provient probablement de la composante transverse du mouvement du cylindre. En effet, des travaux ont montré que dans le cas des longues fibres de verre, les modes d'oscillation transverse de la microfibre ne peuvent pas être négligés [21]. Or, dans le cas d'une oscillation transverse d'un cylindre infini, la relation  $\beta_l = \omega \times m_l$  n'est plus vérifiée [164]. Bien que l'écart observé entre les deux types de données expérimentales semble similaire, cette explication ne peut à priori pas s'appliquer à nos expériences en modulation de fréquence. La composante transverse est négligeable pour les nanocylindres dont le rapport d'aspect (10) est plus faible que celui des fibres de verres (200).

Les données issues de plusieurs expériences FM-AFM et celles issues des expériences de bruit thermique ont été obtenues dans des conditions très différentes et donnent des résultats cohérents. La courbe maîtresse regroupant toutes les données expérimentales le montre bien. Le FM-AFM est donc un outil pertinent pour mesurer quantitativement les contributions de la couche visqueuse à la fois par les effets de masse ajoutée et de dissipation qui sont mesurés indépendamment. L'étude présentée ici démontre que ce mode, moyennant quelques améliorations, permet des mesures quantitatives ce qui n'est pas toujours évident en AFM. Elle ouvre ainsi la voie au développement d'une nouvelle méthode expérimentale de microrhéologie.



## IV.2 Effet de la taille

Des expériences utilisant des puits de  $50\ \mu\text{m}$  et  $5\ \mu\text{m}$  de rayon ont été réalisées afin d'étudier et de mesurer expérimentalement l'effet d'un confinement géométrique de la couche visqueuse, notamment son extension latérale. Dans le cas « infini » l'extension effective du champ de vitesse est comprise entre  $2\ \mu\text{m}$  pour le liquide le moins visqueux à la fréquence la plus élevée et  $20\ \mu\text{m}$  pour le liquide le plus visqueux à la fréquence fondamentale.

Ces puits ont été creusés grâce à un FIB sur une surface de silice recouverte d'une fine couche d'or. La profondeur est de  $1\ \text{à}\ 2\ \mu\text{m}$  pour les puits de  $5\ \mu\text{m}$  et de  $3\ \text{à}\ 5\ \mu\text{m}$  pour les puits de  $50\ \mu\text{m}$  (Figure IV-23).

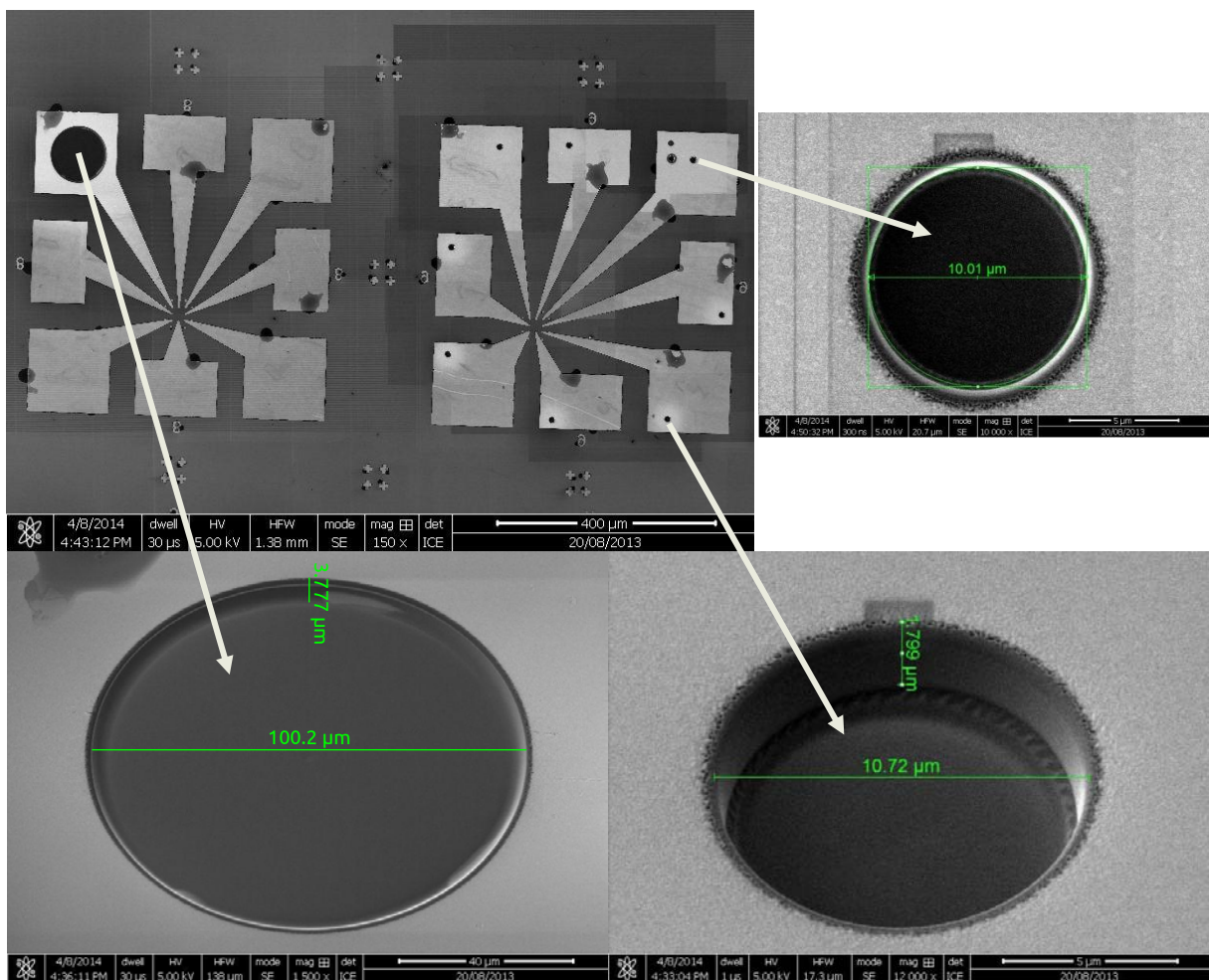


Figure IV-23 Images SEM de la surface de silicium recouverte d'or après usinage de puits de  $50\ \mu\text{m}$  et  $5\ \mu\text{m}$  de rayon à l'aide d'un FIB.

Ces puits sont ensuite remplis à l'aide d'un micromanipulateur et d'un microinjecteur au bout duquel se trouve un capillaire permettant de déposer le liquide dans le puits. La surface d'or (en clair sur les images) est rendue hydrophobe par une fonctionnalisation (des fluorothiols sont greffés sur l'or) afin de faciliter l'ancrage de la ligne de contact sur le bord du puits. Le

remplissage est délicat et il est difficile de contrôler la courbure de l'interface. Les puits, et les lacs, sont remplis de sorte que l'interface soit légèrement bombée afin que le levier n'entre pas en contact du liquide lorsque le cylindre est immergé. Entre chaque expérience la surface est rincée pour changer de liquide.

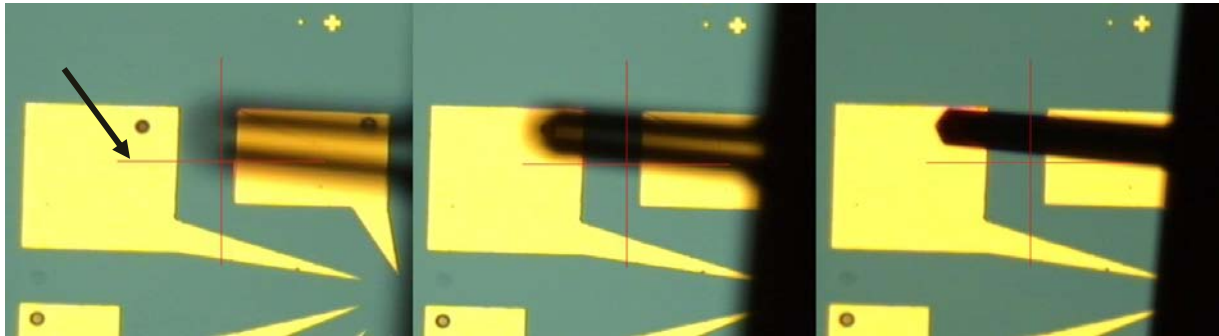


Figure IV-24 Vue au microscope optique de l'approche du levier à la surface de liquide présent dans le puits de 10  $\mu\text{m}$  (flèche noir). Sur l'image de droite la pointe est en contact avec le liquide.

Sur la Figure IV-25 sont présentés les points expérimentaux obtenus avec la série de liquide IL2x en immergeant un cylindre dans un lac (5 mm) et dans les deux puits (50  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  de rayon). Le cylindre est placé le plus proche du centre du puits ou du lac, cependant pour le puits de 5  $\mu\text{m}$  l'approche est plus délicate du fait de la dimension du levier. Comme le montre la Figure IV-24, le levier cache le puits lorsqu'il est trop proche. Il nous faut donc viser quand le levier est assez loin et que la profondeur de champ de la caméra permet de visualiser la position du puits.

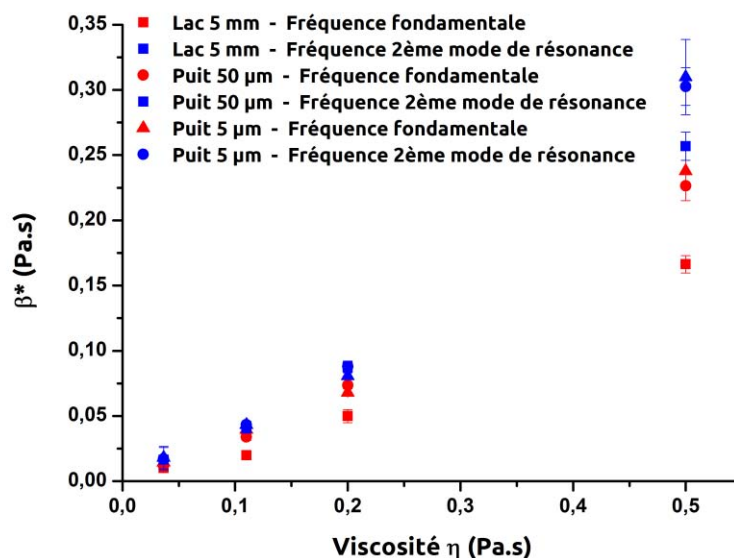


Figure IV-25 Mesures du coefficient d'amortissement linéique  $\beta^*$  en fonction de la viscosité  $\eta$ . En rouge les mesures ont été effectuées à la fréquence fondamentale, et en bleu à la fréquence du deuxième mode de résonance. Les expériences ont été menées dans des lacs de 5 mm (symboles carrés) comme précédemment, mais également dans des puits de 100  $\mu\text{m}$  (symboles ronds) et 10  $\mu\text{m}$  (symboles triangulaires).

L'extension du champ de vitesse effectif  $\delta_{eff}$  maximale étant de 20  $\mu\text{m}$ , toutes les mesures effectuées dans le puits de 50  $\mu\text{m}$  de rayon (symbole rond) devraient être semblables à celles effectuées dans le lac (symbole carré). On observe cependant une augmentation de la valeur d'environ 40 % pour la fréquence fondamentale (en rouge).

Quant au puits de 5  $\mu\text{m}$  de rayon (symbole triangulaire), une augmentation est cette fois-ci attendue du fait du confinement de la couche visqueuse. À la fréquence fondamentale tous les liquides sont concernés excepté le moins visqueux dont l'extension effective de la couche visqueuse est égale au rayon du puits. Pour les liquides sondés au second mode de résonance, seul le liquide le plus visqueux (IL29) est concerné car il présente un  $\delta_{eff}$  supérieur à 5  $\mu\text{m}$ .

Expérimentalement, l'évolution relative entre le lac et les puits de 5  $\mu\text{m}$  est bonne : à la fondamentale les trois liquides les plus visqueux voient leur coefficient augmenté d'environ 40 %, et au deuxième mode de résonance seul le liquide le plus visqueux est sujet à cette augmentation. La valeur théorique attendue pour un liquide confiné dans un puits de 5  $\mu\text{m}$  et sondé à la fréquence fondamentale est estimée en première approximation à partir de  $C = R/\delta g(R/\delta)$  pour  $\delta = l = 5 \mu\text{m}$  et donne une augmentation par rapport au lac d'environ 50 % proche des 40 % mesurés expérimentalement.

L'effet du confinement est donc bien compris pour les puits de 5  $\mu\text{m}$  alors qu'il est moins cohérent pour un puits de 50  $\mu\text{m}$ . De cette série de mesure nous ne pouvons dégager de conclusion définitive, cependant toutes nos expériences se situent dans le domaine  $R \ll \delta$  où le coefficient  $C$  (pour rappel  $C = \beta_l^*/2\pi\eta$ ) dépend peu de  $\delta$ . Une mise en évidence quantitative des effets de confinement demande donc une grande sensibilité dans les mesures ou un confinement important qui est difficile à réaliser expérimentalement.

### IV.3 Conclusion

Le FM-AFM couplé à l'utilisation de pointes nano-cylindriques a permis d'étudier la couche visqueuse et ses propriétés rhéologiques. Une nette dépendance en fonction de la viscosité du liquide a été mesurée, quantifiée et expliquée par un modèle théorique. De plus des expériences ont été réalisées à l'ENS Lyon dans des conditions différentes (mesures de bruit thermique sur des microfibres de verres) et sont cohérentes avec le modèle théorique développé. Ceci permet de définir une épaisseur de couche visqueuse effective qui décroît avec le rayon de la sonde pour un liquide donné. Pour finir le confinement latéral de la couche visqueuse a été étudié à l'aide de

puits micrométriques et a mis en évidence un effet non trivial sur l'énergie dissipée par la couche visqueuse.

L'utilisation du FM-AFM comme microrhéomètre quantitatif est donc pertinente. Un atout majeur de cette technique est qu'elle n'est pas basée sur une détection optique contrairement à la plupart des méthodes expérimentales existantes. Des liquides non transparents peuvent ainsi être sondés, et n'importe quel support peut être utilisé. De plus le développement récent de sondes à très haute fréquence [168, 169] permettra d'atteindre, par une diminution de l'épaisseur de la couche visqueuse des mesures nanométriques, ouvrant la voie à la nanorhéologie.



# Chapitre V

## Propriétés mécaniques de l'interface liquide

V.1	Cas d'un ménisque « infini ».....	107
V.1.1	Données expérimentales .....	107
V.1.2	Modèle .....	111
V.1.3	Discussion .....	115
V.2	Cas du ménisque confiné latéralement .....	117
V.2.1	Forme du profil .....	117
V.2.2	Raideur du ménisque.....	118
V.2.3	Observations en microscopie électronique à balayage .....	120
V.2.4	Mesures expérimentales de la raideur du ménisque confiné .....	126
V.2.5	NADIS.....	127
V.3	Discussion.....	129
V.4	Conclusion.....	131

L'interface liquide est étudiée depuis très longtemps mais sa caractérisation est complexe car elle ne représente qu'une très faible proportion de l'objet complet. À l'échelle macroscopique les forces agissantes à sa surface peuvent donc être négligées, mais dès que l'on descend en dessous du millimètre les forces surfaciques vont devenir prédominantes devant les forces volumiques. Ainsi grâce à la prévalence de la force capillaire sur la gravité un château fort peut être érigé avec du sable humide, ou encore une araignée d'eau est capable de marcher sur l'eau. À l'échelle du nanomètre cet effet est d'autant plus présent et les domaines tels que la biologie (interfaces liquide/liquide des membranes cellulaires) ou encore l'électronique (apparition d'une fine couche d'eau à la surface des disques durs) s'intéressent à ce domaine. À l'heure actuelle peu de méthodes expérimentales sont disponibles pour sonder précisément et localement l'interface liquide (observation optique des fluctuations de la surface [38], suivi de particules en surface [37]) car il est difficile de séparer son effet de celui de l'interaction du liquide en volume. Le FM-AFM est donc utilisé à cette fin et des observations et mesures réalisées en microscopie électronique à l'aide d'un MEB couplé à un micromanipulateur et à un capteur de force complètent cette étude.

Dans ce chapitre seul le contact entre le cylindre et le liquide ( $z = 0$ ) nous intéresse afin que les données extraites correspondent aux seules contributions du ménisque (en bleu sur la Figure V-1). Dans un premier temps les données expérimentales de la raideur du ménisque, crée par une fibre immergée dans un lac « infini », acquises par deux canaux différents seront décrites. Un modèle macroscopique décrivant la raideur du ménisque en fonction du rayon du cylindre  $r_0$ , de l'extension du ménisque  $l$  et de l'angle de contact  $\theta$  sera utilisé afin de décrire nos résultats. Le calcul de la raideur suppose de modéliser au préalable le profil du ménisque. Afin de valider sa pertinence à l'échelle nanométrique, le modèle sera comparé à des observations de profils de ménisques nanométriques en microscopie électronique. Durant ces expériences il a été possible d'enregistrer la force capillaire en simultané de l'observation du ménisque étiré.

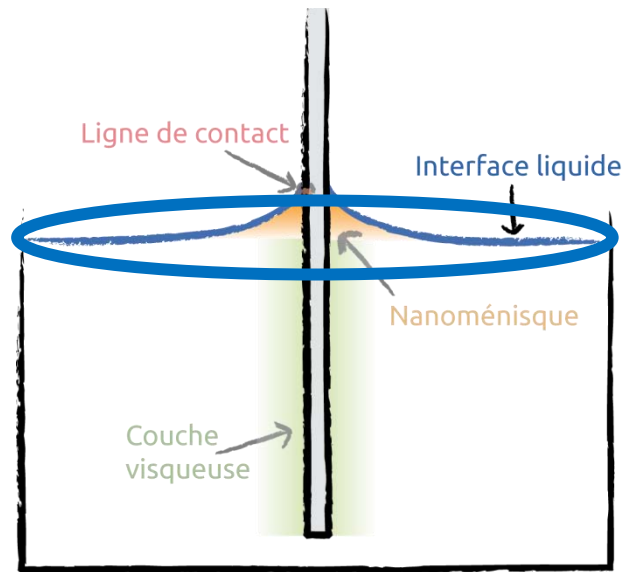


Figure V-1 Représentation schématique des différentes contributions observées lors de l'immersion du cylindre. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'interface liquide en bleu.

Une fois les données expérimentales validées (pour  $l/r_0 = 10^5$ ), des puits micrométriques ont été creusés grâce à un FIB et remplis de liquide. Le paramètre d'extension latérale du ménisque est ainsi modifié et permet d'exploiter les capacités du FM-AFM ( $l/r_0 = 1600$  et  $160$ ). Des données expérimentales provenant d'une expérience de dépôt de goutte nanométrique par une pointe NADIS ont également été ajoutées afin de valider sur une gamme plus grande le modèle développé ( $l/r_0 = 1,6$ ).

## V.1 Cas d'un ménisque « infini »

### V.1.1 Données expérimentales

Les mesures de la raideur du ménisque proviennent de deux données différentes : la déflexion du levier et le décalage en fréquence de la résonance, comme déjà décrit au chapitre III. La Figure V-2 présente les données expérimentales brutes.

La mesure de la raideur du ménisque à partir de la déflexion du levier en statique nécessite que le ménisque soit ancré à la pointe afin de l'étirer et d'en déduire sa constante de raideur. Comme il a été vu au chapitre III, plusieurs zones correspondant à ce critère sont identifiables (Figure V-2 (a) en vert) : (i) lors du demi-tour (l'angle de contact passe de l'angle d'avancée à celui de reculée) ; (ii) avant la rupture du ménisque, la ligne de contact étant ancrée à l'extrémité de la pointe ; (iii) lorsque la ligne de contact est momentanément ancrée sur des défauts locaux au long de son



immersion ou du retrait. Toutes ces pentes donnent une même valeur et donnent ainsi accès à la valeur de la raideur du ménisque modélisé comme un ressort. Il vient :

$$\frac{dF}{dz} = k_m \text{ statique} \quad (\text{E3.3})$$

La raideur du ménisque est dénommé statique afin de la différencier de la raideur extraite du décalage en fréquence.

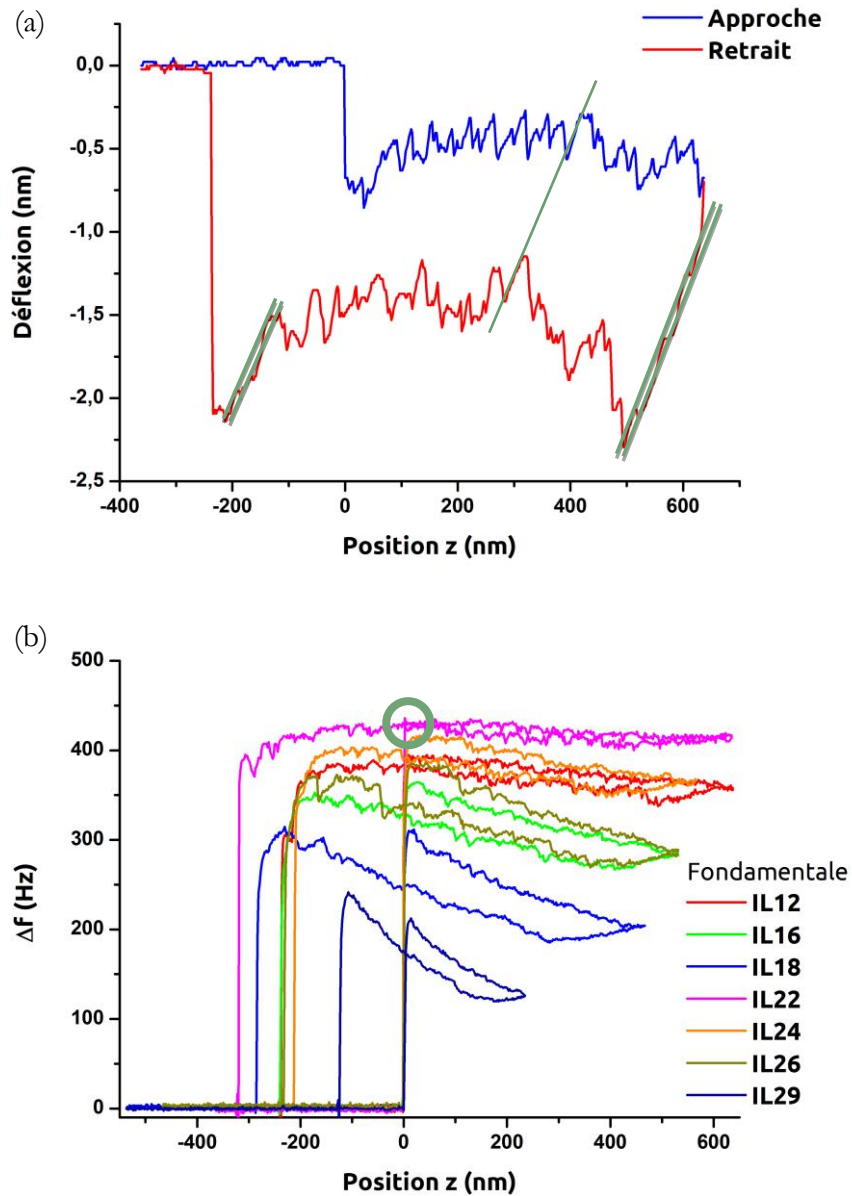
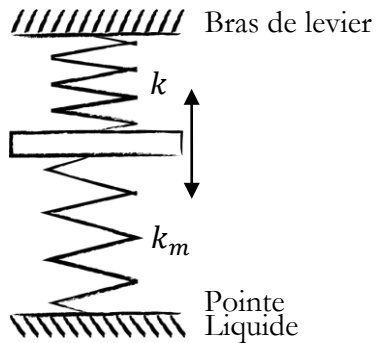


Figure V-2 Courbes expérimentales d'approche et de retrait dans les deux séries de liquides ioniques IL1x et IL2x. (a) Déflexion du levier en fonction de l'enfoncement pour IL16. (b) Décalage en fréquence de la résonance en fonction de l'enfoncement lorsque le levier est excité à la fréquence fondamentale.

La partie immergée des courbes de la variation de la fréquence de résonance ( $z > 0$ ) a été étudiée dans le chapitre précédent et a permis de connaître la masse ajoutée au long de l'immersion. Lors du saut initial à  $z = 0$  (Figure V-2 (2) en vert) la masse est négligeable et l'augmentation de la valeur du décalage en fréquence est liée à la formation du ménisque qui agit comme un ressort supplémentaire à l'extrémité de la pointe. La raideur totale après immersion est donc  $k + k_m$ , soit une variation de raideur égale à  $\Delta k = (k + k_m) - k = k_m$ . Il résulte :



$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k} = \frac{1}{2} \frac{k_m}{k} \quad (\text{E3.5})$$

Afin de pouvoir attribuer la variation de fréquence à la raideur du ménisque il est toutefois nécessaire de vérifier que la ligne de contact reste ancrée sur le cylindre lors de l'oscillation de la pointe. D'une part, l'amplitude de l'oscillation est de 7 nm, ce qui est très inférieur à l'amplitude nécessaire pour faire demi-tour ( $\theta_{av} \rightarrow \theta_{rec}$ ) que l'on peut mesurer sur la courbe de déflexion (Figure V-2 (1)) : ici elle vaut 120 nm. De plus, l'acquisition du décalage en fréquence effectuée pour plusieurs amplitudes d'excitation allant de 1 à 42 nm, montre que  $\Delta f$  ne dépend pas de l'amplitude. Seules les amplitudes supérieures à 50 nm font diminuer la valeur du décalage en fréquence, ce qui indique qu'un glissement partiel apparaît. Ce point sera étudié au chapitre VI. Pour les mesures reportées plus haut on peut donc supposer que le ménisque ne glisse pas. La raideur du ménisque peut donc s'écrire :

$$k_{m \text{ dynamique}} = \frac{\Delta f}{f} \times 2 k \quad (\text{E3.7})$$

Les mesures de raideurs statique et dynamique ont été réalisées sur l'ensemble des liquides décrits dans la partie 2 et sont portées en fonction de la tension de surface des liquides  $\gamma$  sur la Figure V-3. Deux série d'expériences sont représentées, en orange avec une pointe CDP55-500 (60 nm de diamètre et 500 nm de long) et en violet quelques mois plus tard avec une pointe CDP55-800 (de diamètre identique, mais de 800 nm de long). Les données acquises à la fréquence du second mode de résonance sont également reportées.

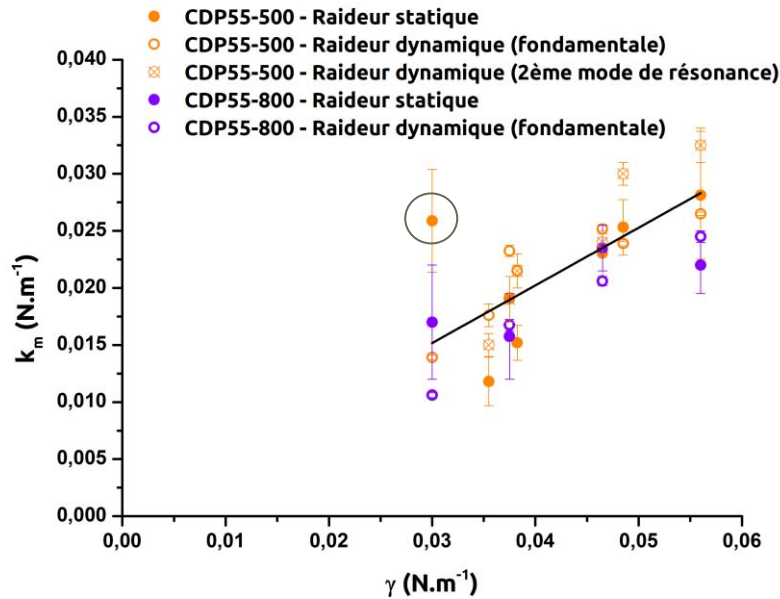


Figure V-3 Mesures expérimentales de la raideur du ménisque en fonction de la tension de surface des deux séries de liquides ioniques IL1x et IL2x. En rond plein sont représentées les données provenant de la déflexion statique, et en rond vide les données provenant du décalage en fréquence. Les ronds barrés correspondent aux mesures réalisées au second mode de résonance. Les points orange et violets correspondent à deux pointes différentes utilisées.

L'accord entre les deux séries d'expériences (orange et violet) montre la bonne reproductibilité des mesures. Une valeur est cependant supérieure aux autres (entourée en noir), elle correspond au liquide le plus visqueux.

La première observation venant de ces expériences est que les mesures provenant de la déflexion (rond plein) et celles provenant du décalage en fréquence (rond vide) sont comparables. La même valeur de raideur est obtenue à partir de deux informations indépendantes. Nous pouvons en déduire que  $k_{m \text{ statique}} = k_{m \text{ dynamique}} = k_m$ .

La raideur du ménisque est donc indépendante de la fréquence d'excitation dans la gamme étudiée (0 à 500 kHz). Afin de le justifier nous calculons le temps de réponse de l'interface liquide. Elle est estimée par  $\tau = A/V^*$  avec  $A$  l'amplitude de la déformation et  $V^*$  la vitesse caractéristique du liquide définie comme  $V^* = \gamma/\eta$ . Le temps maximal de nos expériences (pour le liquide le plus visqueux à l'amplitude maximale) est  $\tau = 1,6 \times 10^{-6}$  s, soit une fréquence de réponse de 625 kHz. La fréquence d'excitation du système en FM-AFM étant inférieure (100 kHz), la réponse du ménisque est considérée comme instantanée. Le ménisque est donc à l'équilibre à chaque instant. Il est donc normal de mesurer la même valeur de raideur du ménisque dans le cas statique (déflexion) et le cas dynamique (décalage en fréquence).

On peut noter que les mesures provenant du décalage en fréquence sont plus précises que celles provenant de la déflexion car l'erreur de lecture d'un point sur une courbe est plus faible que celle d'une pente (cf. Figure V-2). La mesure est également plus aisée et rapide, ce qui fait du FM-AFM un bon outil pour déterminer la raideur du ménisque.

La Figure V-3 montre également une augmentation de la raideur avec la tension de surface  $\gamma$  du liquide. En première approximation, on peut donc décrire la raideur par une droite passant par 0, de pente  $k_m = (0,51 \pm 0,02) \gamma$ . On peut donc définir une raideur réduite sans dimension :

$$k_m = \frac{k_m}{\gamma} = 0,51 \pm 0,02 \quad (\text{E5.1})$$

Cette relation est vérifiée pour des viscosités comprises entre 0,037 et 0,5 Pa.s, indépendamment de la fréquence et du cylindre utilisé, et décrit donc l'ensemble des données expérimentales sur une grande gamme de viscosité.

Un modèle a été développé afin de décrire et d'interpréter la valeur trouvée expérimentalement de la raideur du ménisque.

### V.1.2 Modèle

Lorsque l'on trempe un objet dans un liquide un ménisque apparaît. Cette déformation de l'interface du liquide au voisinage de l'objet minimise l'énergie de surface du système. Le calcul du profil de l'interface  $z(r)$  a été effectué par James en 1974 dans le cas d'un cylindre immergé [170], et repris plus récemment par Clanet et al. [171].

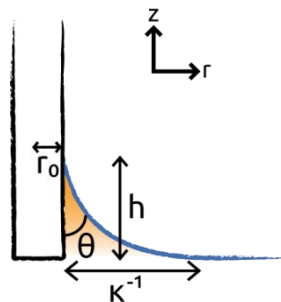


Figure V-4 Schéma du ménisque créé par un cylindre immergé dans un liquide. Le ménisque s'étend sur la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  et monte sur le cylindre d'une hauteur  $h$  formant un angle  $\theta$ .

#### V.1.2.a Profil du ménisque

Un cylindre de rayon  $r_0$  est immergé dans un lac supposé « infini ». Un ménisque se crée et forme un angle  $\theta$  avec le cylindre à la hauteur  $h$ . L'équilibre des pressions liées à la gravité et à la

pression de Laplace ( $P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) = \rho g z$ ) donne l'équation différentielle vérifiée par le profil  $z(r)$  [170] :

$$\frac{z''}{1 + z'^2} + \frac{z'}{r(1 + z'^2)^{3/2}} = \kappa^2 z \quad (\text{E5.2})$$

Avec  $\kappa$  défini comme l'inverse de la longueur capillaire  $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g} \cong 2 \text{ mm}$ . Les conditions aux limites sont un angle de contact  $\theta$  pour  $r = r_0$  et un raccord nul à l'infini.

$$\begin{cases} z|_{r \rightarrow \infty} = 0 \\ z'|_{r=r_0} = -\cot \theta \end{cases} \quad (\text{E5.3})$$

L'équation est réécrite avec les variables adimensionnelles  $Z = z/r_0$  et  $R = r/r_0$  :

$$Z'' = 1 + Z'^2 \left[ B^2 Z (1 + Z'^2)^{-1/2} - \frac{Z'}{R} \right] \quad (\text{E5.4})$$

Le nombre adimensionnel de Bond<sup>xi</sup> est introduit tel que  $B = r_0/\kappa^{-1}$ .

Afin de résoudre analytiquement cette équation différentielle, deux régimes sont considérés :

- Loin de la fibre la variation de la hauteur du ménisque est faible, nous pouvons considérer  $Z' \ll 1$  et négliger le terme  $Z'^2$ . Il résulte :

$$Z'' + \frac{Z'}{R} - B^2 Z = 0 \quad (\text{E5.5})$$

La solution de cette équation ayant pour condition aux limites  $z(r \rightarrow \infty) = 0$  est de la forme :

$$Z_{\text{loin}} R = C_1 K_0 BR \quad (\text{E5.6})$$

Avec  $K_0$  la fonction de Bessel modifiée de second type d'ordre 0.

- Proche de la fibre la pression hydrostatique peut être négligée devant la pression de Laplace [170] ce qui revient à faire tendre le nombre de Bond vers 0. Il résulte :

$$Z'' + \frac{Z'}{R} (1 - Z'^2) = 0 \quad (\text{E5.7})$$

---

<sup>xi</sup> Également appelé nombre d'Eötvös

La condition aux limites  $z'(r_0) = -\cot \theta$  conduit à une solution de la forme d'une chaînette :

$$Z_{proche} R = C_2 - \cos \theta \ln[R + R^2 - \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (E5.8)$$

Afin de déterminer la valeur des constantes  $C_1$  et  $C_2$  un raccordement est effectué entre les deux solutions en les approximant à l'ordre 1 :

$$Z_{loin} = C_1 (\ln 2 - \gamma - \ln R - \ln B + \sigma R^2) \quad (E5.9)$$

Avec  $\gamma$  la constante d'Euler égale à 0,0577. Cette solution est obtenue à partir du développement à l'ordre 1 de la fonction de Bessel modifiée de second type d'ordre 0.

$$Z_{proche} = C_2 - \cos \theta (\ln R + \ln 2 + \sigma 1/R^2) \quad (E5.10)$$

Il résulte :

$$\begin{cases} C_1 = \cos \theta \\ C_2 = \cos \theta \ln 4 - \ln B - \gamma \end{cases} \quad (E5.11)$$

Les profils loin de la fibre et proche de la fibre ont été calculés de manière analytique pour  $B = 0,1$  soit une fibre de 200  $\mu\text{m}$  de rayon. Si l'on trace les deux profils normalisés obtenus (Figure V-5 en trait plein) entre  $r = r_0$  et  $r = \kappa^{-1}$  nous remarquons que le raccord est bon et qu'il s'effectue à une distance de  $2r_0$ , soit 400  $\mu\text{m}$ . Une solution complète numérique de l'équation E5.4 calculée par Michael Benzaquen (ESPCI) est tracée en trait pointillé sur cette même figure. Les deux solutions analytiques proche et loin du ménisque décrivent bien la solution numérique dans leurs domaines respectifs.

Le nombre de Bond de notre expérience est très petit ( $B = 10^{-5}$ ), les deux solutions analytiques sont tracés, ainsi que la solution numérique complète sur la Figure V-6. Les trois solutions sont confondues, excepté très proche de la fibre où la solution analytique loin de la fibre s'écarte, et à l'inverse proche de la longueur capillaire, pour  $r > 1 \text{ mm}$ , la solution proche de la fibre s'écarte de la solution numérique.

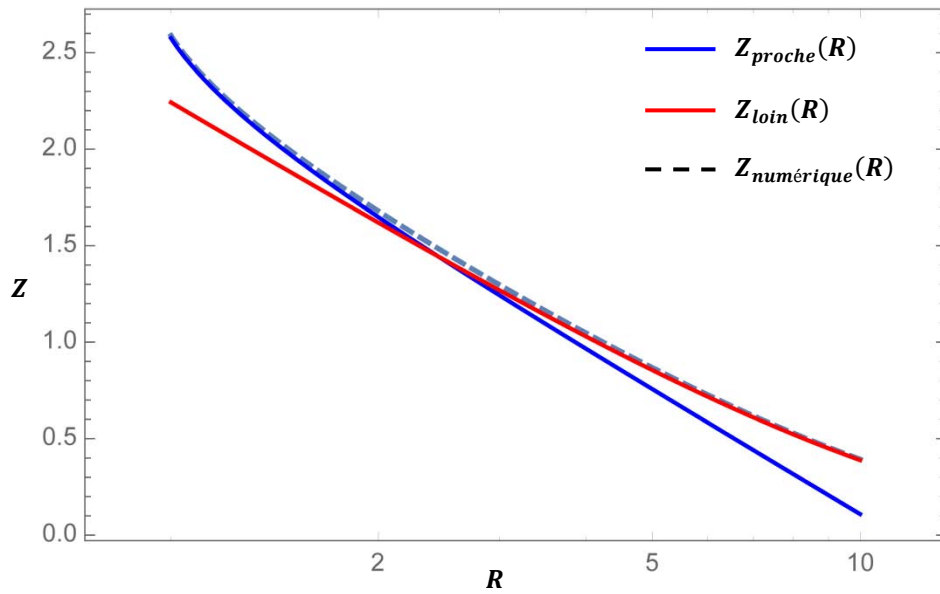


Figure V-5 Profil du ménisque normalisé créé par un cylindre immergé de 200  $\mu\text{m}$  dans un lac « infini » ( $B = 0, 1$ ). En trait plein sont représentées les deux solutions analytiques, en bleu celle valable proche du cylindre et en rouge celle valable loin du cylindre. En pointillé est tracée la solution numérique complète.

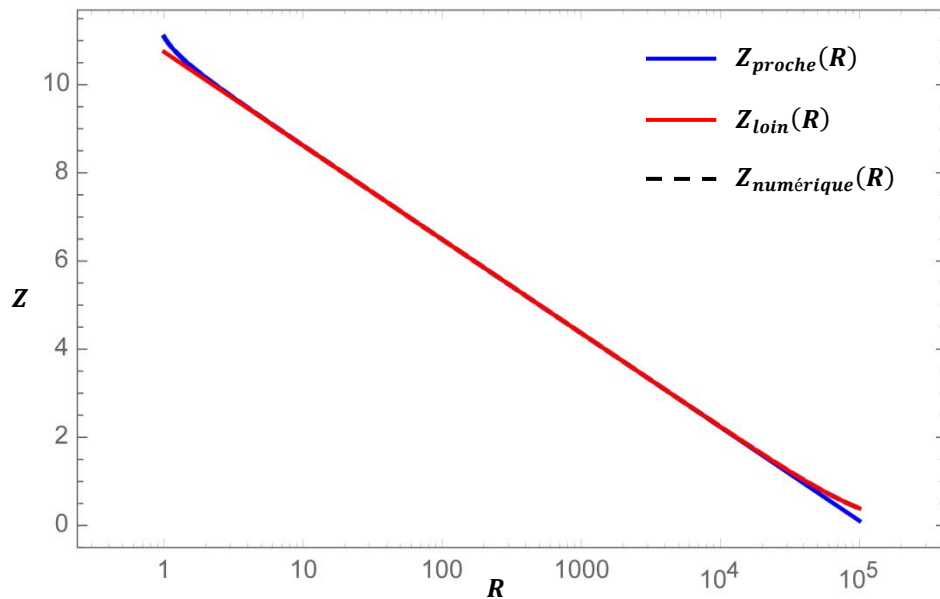


Figure V-6 Profil du ménisque normalisé créé par un cylindre immergé de 30 nm dans un lac « infini » ( $B = 10^{-5}$ ). En trait plein sont représentées les deux solutions analytiques, en bleu celle valable proche du cylindre et en rouge celle valable loin du cylindre. En pointillé est tracée la solution numérique complète.

Les solutions analytiques peuvent donc être d'excellentes approximations. Dans le cas de nos études qui correspondent à de très faibles nombres de Bond, pour lesquelles nous utilisons le profil du ménisque proche de la fibre pour calculer la force capillaire, la solution analytique E5.8 est parfaitement valable.

### V.1.2.b Raideur du ménisque

La raideur est calculée à partir de la dérivée de la force capillaire par rapport à  $z = h$  (valable seulement si le ménisque reste ancrée) :

$$F = 2\pi r_0 \gamma \cos \theta \quad (\text{E5.12})$$

Soit :

$$k_m = -2\pi r_0 \gamma \sin \theta \frac{d\theta}{dh} \quad (\text{E5.13})$$

Cela nécessite de connaître la hauteur  $h$  du ménisque en fonction de l'angle de contact  $\theta$ . La hauteur  $h$  du ménisque sur le cylindre est donnée par l'équation (E5.8) pour  $H = h/r_0 = Z|_{R=1}$  :

$$h = r_0 \cos \theta \left[ \ln \left( \frac{4\kappa^{-1}}{r_0 (1 + \sin \theta)} \right) - 0,577 \right] \quad (\text{E5.14})$$

Avec  $r_0$  le rayon de la fibre,  $\theta$  l'angle formé entre le ménisque et la fibre,  $\kappa^{-1}$  la longueur capillaire, et 0,577 la constante d'Euler.

On obtient :

$$k_m = \frac{2\pi}{\ln \left( \frac{\kappa^{-1}}{r_0} \right) - \ln (1 + \sin \theta) + \frac{1}{\sin \theta} - 0,191} \quad (\text{E5.15})$$

Avec  $k$  la raideur normalisée par la tension de surface. La raideur du ménisque dépend du rayon de la fibre, de la longueur capillaire et de l'angle de contact. Pour un cylindre de rayon donné, si on néglige la variation de longueur capillaire pour différents liquides, la raideur ne dépend plus alors que de l'angle de contact.

Sur la Figure V-7 est portée la valeur théorique en fonction de l'angle de contact. La raideur est nulle pour un angle nul, c'est-à-dire dans le cas d'un mouillage total. Lorsque l'angle de contact augmente la raideur croît rapidement pour se stabiliser aux alentours de  $30^\circ$ . On peut alors considérer que la raideur ne dépend plus de l'angle pour  $30^\circ < \theta < 90^\circ$ .

### V.1.3 Discussion

La valeur théorique de la raideur (équation E5.15) est comparée aux valeurs expérimentales qui sont obtenues sur un lac dont le rayon ( $l = 2,5 \text{ mm}$ ) est supérieur à la longueur caractéristique du système *i.e.* la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} = 2 \text{ mm}$ ). Le lac peut donc être considéré comme un



milieu infini. Qualitativement, les angles de contact expérimentaux se situent au-delà de  $40^\circ$  soit une raideur théorique moyenne de  $k = 0,55$ , qui est en bon accord avec la raideur réduite moyenne expérimentale égale à  $0,51 \pm 0,02$ . Le modèle surestime toutefois les valeurs expérimentales d'environ 10 %.

Afin de représenter les valeurs expérimentales et théoriques, la raideur réduite est portée sur la Figure V-7 en fonction de l'angle de contact entre le liquide et le cylindre. L'angle de contact  $\theta$  est déduit de la force capillaire mesurée à partir de la déflexion du levier :  $F = 2\pi R\gamma \cos \theta$  (Figure III-3). L'angle de contact moyen entre l'approche  $\theta_{av}$  et le retrait  $\theta_{rec}$  est pris en compte.

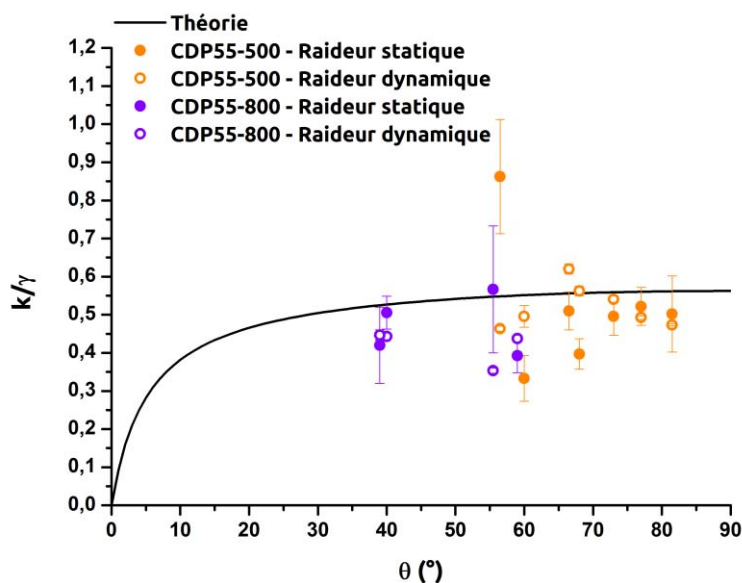


Figure V-7 Raideur normalisée représentée en fonction de l'angle de contact formé par le ménisque sur le cylindre. En trait noir est portée la valeur théorique (E5.15), les points orange et violets correspondent à deux points différents utilisés. Les cercles pleins représentent la raideur extraite de la courbe de déflexion statique, et les cercles vides celle extraite du décalage en fréquence.

Les points expérimentaux issus de la mesure de la déflexion (ronds pleins) et ceux issus du décalage en fréquence (ronds vides) sont comparables et fluctuent autour de la valeur théorique représentée en trait noir. Les points violets correspondent à une expérience de reproductibilité menée avec une pointe différente (de même diamètre mais plus longue) donnant des angles de contact plus faibles.

Le modèle que nous avons développé est en bon accord avec nos valeurs expérimentales provenant de deux mesures différentes. Cependant la zone des angles faibles ( $\theta < 30^\circ$ ) n'a pas été explorée.

Le FM-AFM est donc un outil pouvant permettre de mesurer précisément et localement la tension de surface  $\gamma$  d'un liquide.

Pour valider ce modèle et vérifier sa pertinence, nous avons cherché à observer le profil de l'interface à l'échelle nanométrique par microscopie électronique. Si le profil observé correspond à celui décrit dans l'article de James [170], la formule de la raideur déduite ci-dessus sera consolidée. Une limitation expérimentale est qu'il n'a pas été possible d'observer le profil d'un ménisque créé dans un lac de 5 mm (« infini »). Comme il sera montré dans la section suivante, nous avons dû nous limiter à des gouttes micrométriques. Afin de comparer ce qui est comparable, nous avons donc cherché à étendre le modèle « infini » décrit plus haut à un ménisque contraint latéralement. Au-delà de la comparaison précise avec les expériences de microscopie électronique, ceci nous permet d'obtenir une description plus générale de la raideur d'un ménisque qui sera également vérifiée par AFM.

## V.2 Cas du ménisque confiné latéralement

### V.2.1 Forme du profil

Le cylindre de rayon  $r_0$  est maintenant immergé dans un puits de rayon  $l$  inférieur à la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ .

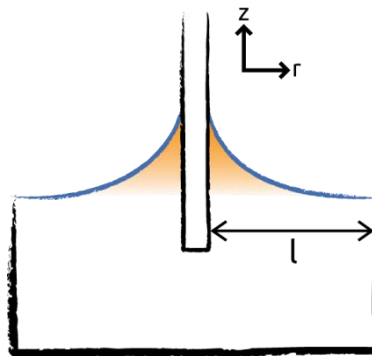


Figure V-8 Schéma d'un ménisque créé par un cylindre immergé dans un puits de rayon  $l$ .

Le développement effectué dans la section V.1.2.a est modifié afin de prendre en compte la nouvelle condition aux limites,  $Z|_{r \rightarrow \infty} = 0$  devient  $Z|_{r=l} = 0$ . Seule la solution proche de la fibre (E5.8) est étudiée car le nombre de Bond est très faible ( $B = 10^{-5}$ ) :

$$Z_{proche} R = C_2 - \cos \theta \ln[R + R^2 - \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (E5.16)$$

La constante  $C_2$  est ici déterminée grâce à la condition aux limites  $Z|_{R=L} = 0$ , avec  $L$  le rayon du puits normalisé par le rayon du cylindre :  $L = l/r_0$ . Il résulte un profil de type chaînette :

$$Z_{puits} R = \cos \theta \ln \left[ \frac{L + L^2 - \cos^2 \theta^{1/2}}{R + R^2 - \cos^2 \theta^{1/2}} \right] \quad (\text{E5.17})$$

Si l'on compare cette solution analytique à la solution numérique complète de l'équation E5.4, la Figure V-9 montre un excellent accord. En trait plein est représenté la solution numérique et en pointillé la solution analytique pour plusieurs angles de contact ( $\theta = 0^\circ; 20^\circ; 40^\circ; 60^\circ; 80^\circ$ ).

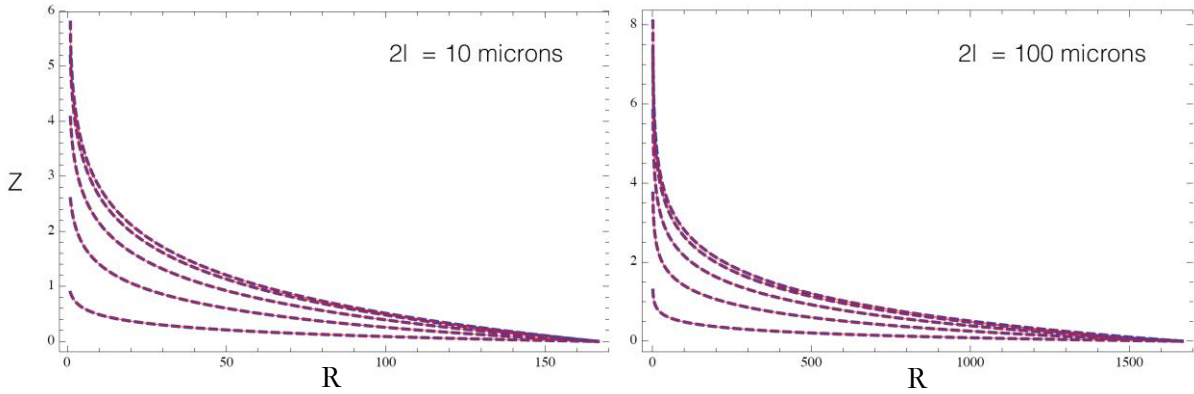


Figure V-9 Profils de ménisques contraints par l'extension latérale du puits pour différents angles de contact. En pointillé est tracée la solution analytique, et en trait plein la solution numérique complète.

Pour nos conditions de taille de sonde nanométriques la forme du ménisque est un profil de type chaînette, la solution analytique proche de la fibre décrit parfaitement l'ensemble du profil.

## V.2.2 Raideur du ménisque

La hauteur du ménisque à la surface du cylindre est obtenue par l'équation E5.17 pour  $H = h/r_0 = Z|_{R=1}$ .

$$h_{puits} = r_0 \cos \theta \ln \left( \frac{L + L^2 - \cos^2 \theta^{1/2}}{1 + \sin \theta} \right) \quad (\text{E5.18})$$

Or  $\cos^2 \theta < 1$  et  $L^2 \gg 1$ , le terme  $\cos^2 \theta$  peut donc être négligé devant  $L^2$ . Il résulte :

$$h_{puits} = r_0 \cos \theta \ln \left( \frac{2l}{r_0 (1 + \sin \theta)} \right) \quad (\text{E5.19})$$

Le calcul de la raideur du ménisque s'effectue de la même manière qu'à la section V.1.2.b, à partir de la raideur de la force capillaire  $k_m = -2\pi r_0 \gamma \sin \theta d\theta/dh$ . Il vient la raideur normalisée par la tension de surface dans le cas du puits :

$$k_{m_{puits}} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{l}{r_0}\right) - \ln 1 + \sin \theta + \frac{1}{\sin \theta} - 0,307} \quad (\text{E5.20})$$

La raideur théorique obtenue dans le cas du puits (contraint en extension) est similaire à celle obtenue dans le cas « infini » sans contrainte géométrique (mais étant néanmoins contraint par la gravité que l'on retrouve dans la longueur capillaire). Les seules différences sont : la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  qui est ici remplacée par le rayon du puits  $l$  et le nombre résiduel qui vaut ici 0,307 au lieu de 0,191 dans le cas du lac « infini ». Cette différence est négligeable devant  $\ln \kappa^{-1}/r_0$  qui est égal à 11,1 soit 1% d'écart. L'équation E5.20 peut donc être appliquée à tous nos cas, du puits au lac « infini » où  $l$  sera remplacé par  $\kappa^{-1}$ .

Plusieurs profils théoriques correspondants à différentes valeurs de la contrainte latérale  $L = l/r_0$  ont été tracés (Figure V-10).

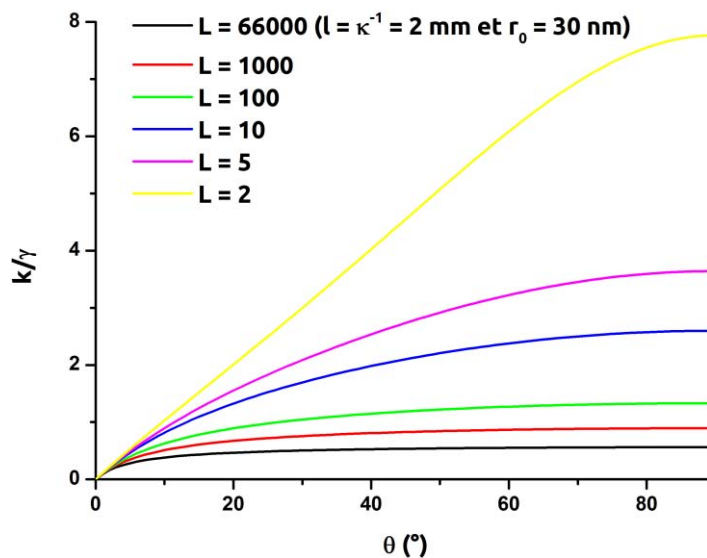


Figure V-10 Courbes théoriques de la valeur de la raideur normalisée par la tension de surface en fonction de l'angle de contact entre le liquide et le cylindre. Le rapport de l'extension latérale du ménisque sur le rayon de la fibre varie de 2 à 66000 (cas où la longueur capillaire est prise comme limite du ménisque).

La raideur normalisée dépend peu de l'angle de contact lorsque la contrainte latérale est grande devant le rayon de la fibre ( $L > 100$ ) et varie également peu en fonction de  $L$ . À l'inverse lorsque  $L$  devient comparable à  $r_0$  ( $L < 10$ ), la raideur augmente rapidement (jusqu'à 16 fois plus pour  $L = 2$ ) et dépend fortement de l'angle de contact. Le confinement latéral a comme effet de durcir le ménisque.

### V.2.3 Observation en microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) équipé de micromanipulateurs et d'une microcellule de force a été utilisé afin d'observer le profil du ménisque créé par un cylindre plongeant dans un liquide. Comme il a été vu au chapitre II, l'intérêt des liquides ioniques est de ne pas s'évaporer, même soumis à un vide poussé.

#### V.2.3.a Profil du ménisque

La configuration de la chambre du microscope et l'angle de vue ne permettent pas visualiser le ménisque d'un cylindre immergé dans un « lac », c'est-à-dire dans une quantité suffisante pour que le ménisque puisse s'étendre sur la longueur capillaire ( $\sim 2 \text{ mm}$ ). Une façon d'observer le ménisque est de déposer des gouttes de quelques dizaines de micromètres sur des microfils d'or, à l'aide d'un micromanipulateur et microinjecteur sous microscope optique (Figure V-11 (b)), comme il a été décrit au chapitre II, section II.4.2.a.

Un nanocône de carbone fabriqué au CEMES (cf. chapitre II, section II.2.2) est collé au bout du micromanipulateur Omniprobe 200 intégré au MEB suivant le protocole présenté en section II.4.2.a. Ce manipulateur se compose d'un bras articulé et motorisé sur 4 axes qui permet de déplacer le nanocône pour sonder le liquide et créer un ménisque observable (Figure V-11 (c)). L'intérêt de ces nanotubes est le cône qui les prolonge et qui permet une manipulation plus aisée.

Le temps d'enregistrement des profils étant de l'ordre d'une seconde, la mesure s'effectue non plus en dynamique comme en FM-AFM, mais en statique. Une image est prise lorsque la pointe est immergée dans le liquide, et lorsqu'elle en ressort. Une fois les images enregistrées, celles-ci sont traitées sous Matlab afin d'extraire le profil du ménisque (le script utilisé est en annexe 1). Le profil de la goutte sans le cylindre est ensuite soustrait au profil expérimental, afin de corriger la courbure naturelle de la goutte. Le programme Matlab va ensuite utiliser une fonction chaînette pour ajuster au mieux le profil expérimental afin de vérifier que le profil est bien de la forme d'une chaînette.

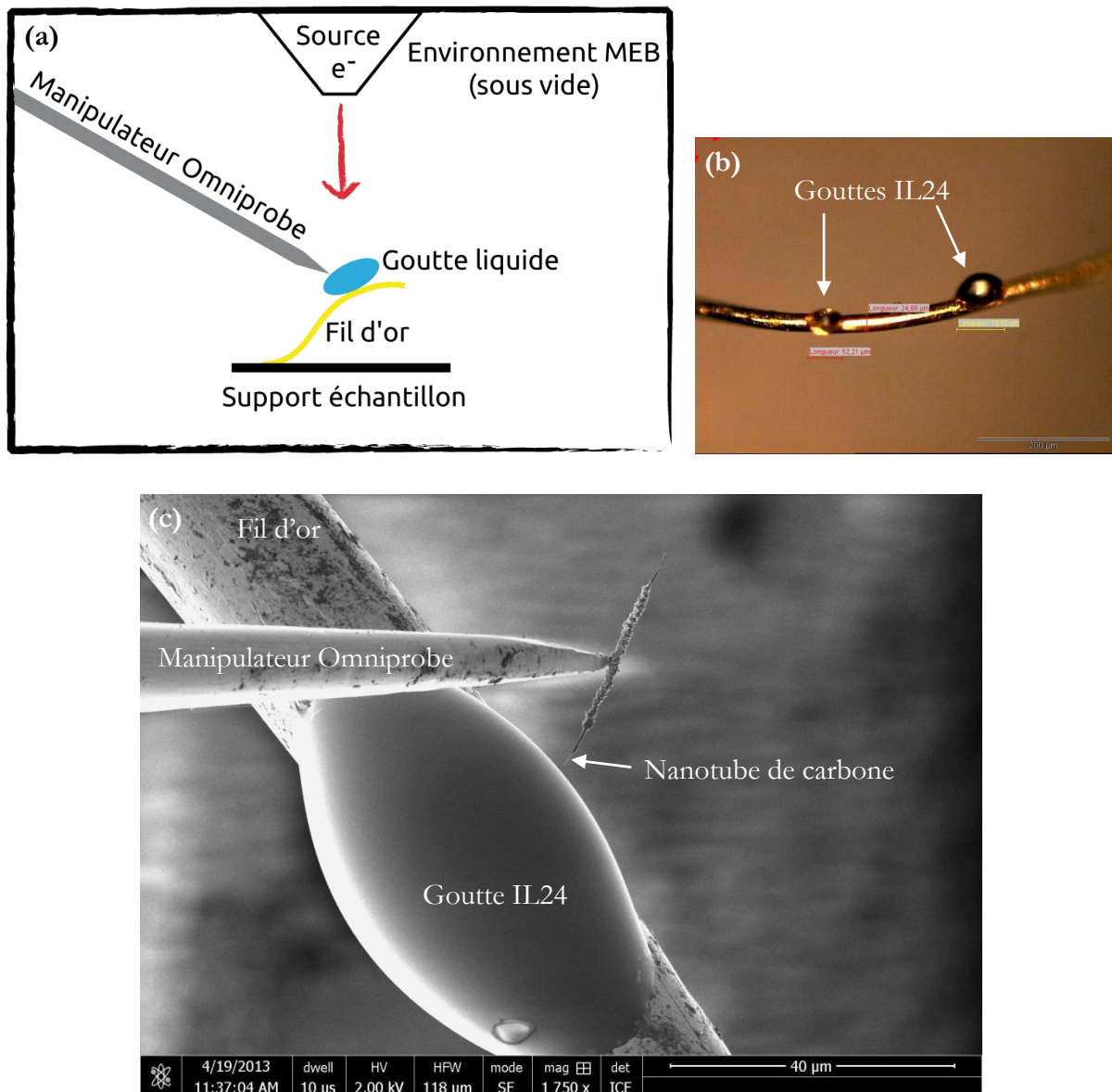


Figure V-11 (a) Schéma du montage permettant d'observer un ménisque sous microscopie électronique à l'aide du nanomanipulateur Omniprobe. (b) Image optique du fil d'or après dépôt de deux gouttes de liquide ionique au microinjecteur. (c) Image MEB d'un nanotube de carbone collé au bout de la sonde Omniprobe s'appêtant à plonger dans une goutte de liquide ionique déposée sur un fil d'or de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Un exemple de profil de ménisque observé est présenté ici (Figure V-12). Une goutte de liquide ionique IL24 de 50  $\mu\text{m}$  de rayon est déposée sur un fil puis un nanotube de carbone est immergé dedans (dans ce cas ce n'est pas le nanotube qui est plongé, mais le cône qui le prolonge). Le rayon est de 183 nm.

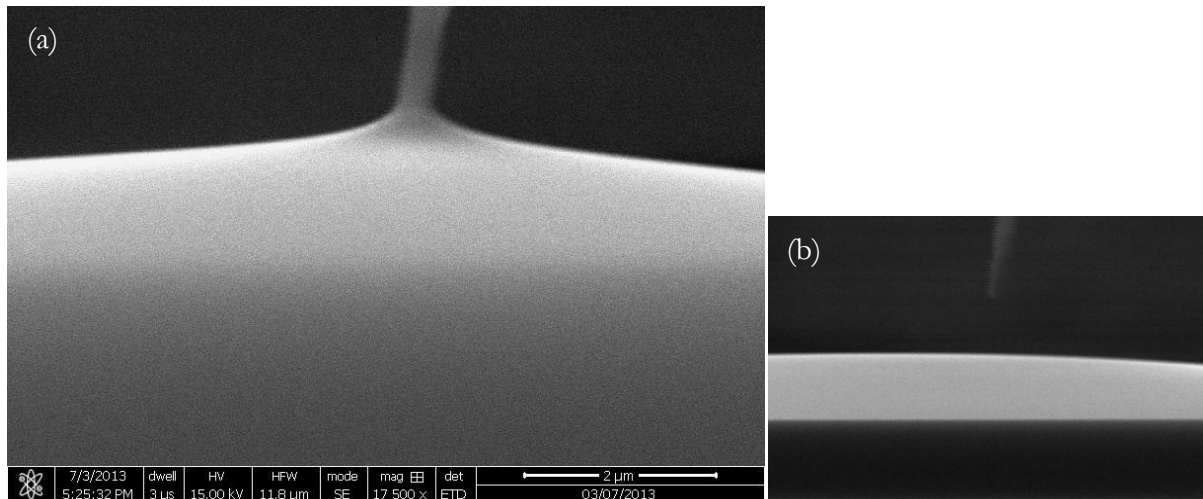


Figure V-12 (a) Image MEB du profil du ménisque créée par le cône de carbone immergé dans un liquide ionique (IL24). (b) Image MEB du liquide avant immersion de la pointe.

Le programme Matlab permet d'extraire le profil expérimental et de connaître l'angle de contact, dans ce cas  $\theta = 30 \pm 3^\circ$ . Le profil analytique théorique  $Z_{puits}(R)$  obtenu dans la section précédente (équation E5.20) est également tracé pour  $\theta = 30^\circ$  et  $l = 50 \mu m$  (la goutte déposée a un rayon de  $50 \mu m$ , ce qui est équivalent à un puits de  $50 \mu m$  de rayon). La Figure V-13 montre les 2 profils tracés :  $z_{exp}(r)$  et  $z_{puits}(r)$ . L'origine en  $r$  est donné par le centre de la pointe, la zone comprise entre 0 et  $r_0$  n'est donc pas prise en compte dans le calcul.

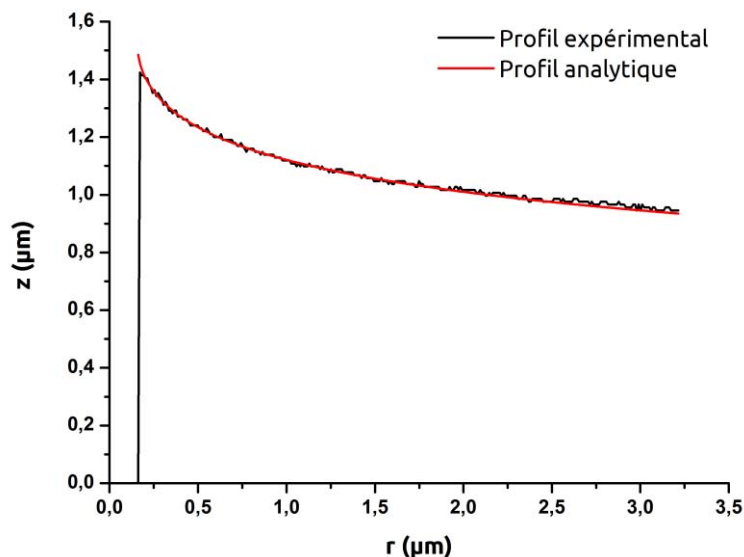


Figure V-13 Représentation des profils  $z(r)$  du ménisque : en noir le profil expérimental, en rouge le profil analytique déduit du modèle théorique.

L'ajustement du profil expérimental (en noir) par la solution analytique (équation E5.17) est très bon mais nécessite l'introduction d'un décalage en  $z$  ajustable. En effet, les paramètres  $l$  et  $\theta$  étant déterminés expérimentalement l'équation E5.17 devrait permettre de décrire directement le profil. Il a cependant été nécessaire de rajouter un décalage en  $z$  de la courbe afin de coller aux données expérimentales. Ce décalage est dû au fait que le raccord en  $z|_{r=l} = 0$  ne correspond pas au  $z = 0$  du profil extrait car la portion observée ne s'étend pas jusqu'à  $r = l$ . Il est difficile d'estimer le décalage induit du fait de la géométrie particulière de l'expérience. Ici ce paramètre vaut  $0,5 \mu\text{m}$ .

Indépendamment de ce décalage, le modèle théorique développé dans la section précédente, basé sur un profil de ménisque en forme de chaînette autour du cylindre immergé, est donc parfaitement adapté à notre échelle.

Le profil théorique de la chaînette est donc confirmé par les observations de ménisques en microscopie électronique. Cela conforte la validité des formules de raideur  $k(\theta)$  qui ont été déduites (E5.15 et E5.20) de la forme du ménisque à l'échelle du nanomètre.

Une expérience de mesure de force originale sous microscopie a été réalisée pour valider plus avant la forme de la force capillaire à la base du modèle. À notre connaissance cette expérience n'a pas encore été reportée dans la littérature.

### V.2.3.b Mesures de forces

Un robot MiBot d'IMINA Technologies [172] a été utilisé face à un capteur de force Femtotoools [173] afin de déterminer la force exercée par le liquide sur la pointe pendant l'observation au MEB. La mise en place de l'expérience est décrite au chapitre II, section II.4.2.b.

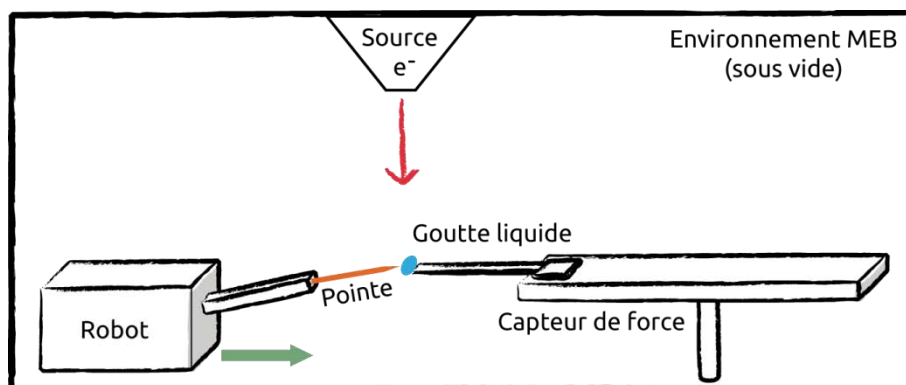


Figure V-14 Schéma du montage permettant de mesurer la force exercée par le ménisque sur une pointe.

Une goutte de liquide ionique IL24 a été déposée au préalable à l'extrémité du capteur de force constituée d'une micropoutre de silicium. Une pointe conique se terminant par un cylindre de  $200$



nm de diamètre pour une longueur de  $3 \mu\text{m}$  (NaugaNeedles) est montée sur le bras du robot (Figure V-14). Une fois introduit dans le MEB, le robot est approché du capteur de force afin d'immerger le cylindre dans la goutte.

Pendant l'immersion et le retrait, la force exercée sur le capteur de force est enregistrée en même temps que le ménisque est observé au MEB. Les deux enregistrements sont visibles en vidéo sur : <http://goo.gl/wizisr>. La Figure V-15 présente la première approche, malheureusement l'image est de mauvaise qualité. Le ménisque qui se forme est néanmoins discernable sur la vidéo et correspond à une légère augmentation de la force enregistrée.

Le rayon du cylindre étant  $100 \text{ nm}$ , la tension de surface  $0,048 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , et l'angle d'environ  $30^\circ$ , la force capillaire attendue est égale à  $F = 2\pi r_0 \gamma \cos \theta = 26 \text{ nN}$ . La force mesurée est égale à  $F = 80 \pm 25 \text{ nN}$  soit 4 fois supérieure à la force attendue. Comme nous sommes à la limite de sensibilité du capteur (rapport signal/bruit faible), nous avons effectué des mesures à plus grande échelle.

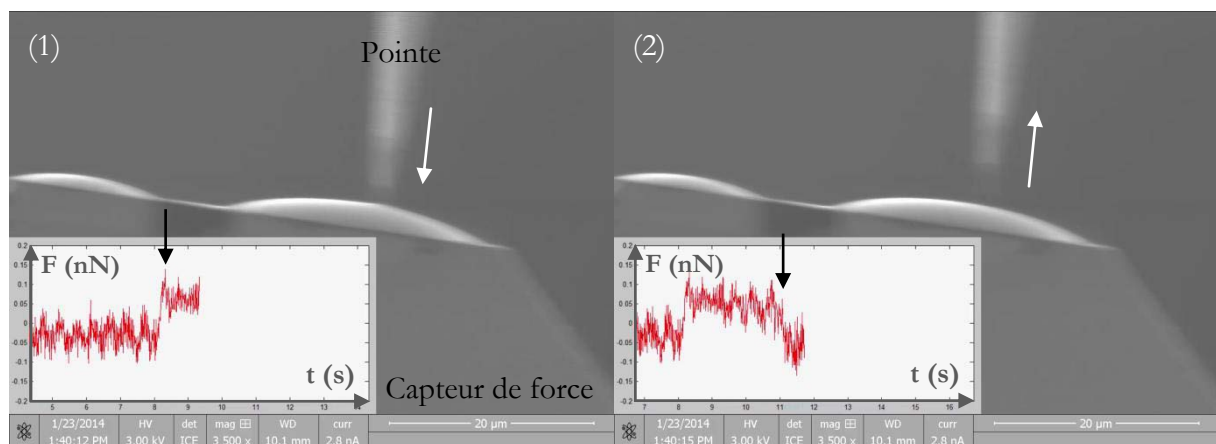


Figure V-15 Images MEB du cylindre immergé dans une goutte de liquide IL12 déposée sur un capteur de force. Le cylindre est plongé dans le liquide (1) et retiré (2). En insert la force capillaire mesurée en temps réel, le saut pendant le contact avec le liquide est visible malgré le bruit du capteur.

Le deuxième enregistrement a été effectué après une approche pendant laquelle le cylindre situé au bout de la pointe s'est cassé sous l'effet du champ électrique. Le cône, plus large est donc mis au contact du liquide (Figure V-16). Le rayon étant plus grand, la force est plus importante et sort nettement du bruit du capteur de force. Le rayon de la pointe étant  $900 \text{ nm}$ , la tension de surface  $0,048 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , et l'angle d'environ  $45^\circ$ , la force capillaire est égale à  $F = 2\pi r_0 \gamma \cos \theta = 95 \text{ nN}$ . La force mesurée est égale à  $F = 350 \pm 50 \text{ nN}$  soit à nouveau 4 fois supérieure à la force théorique.

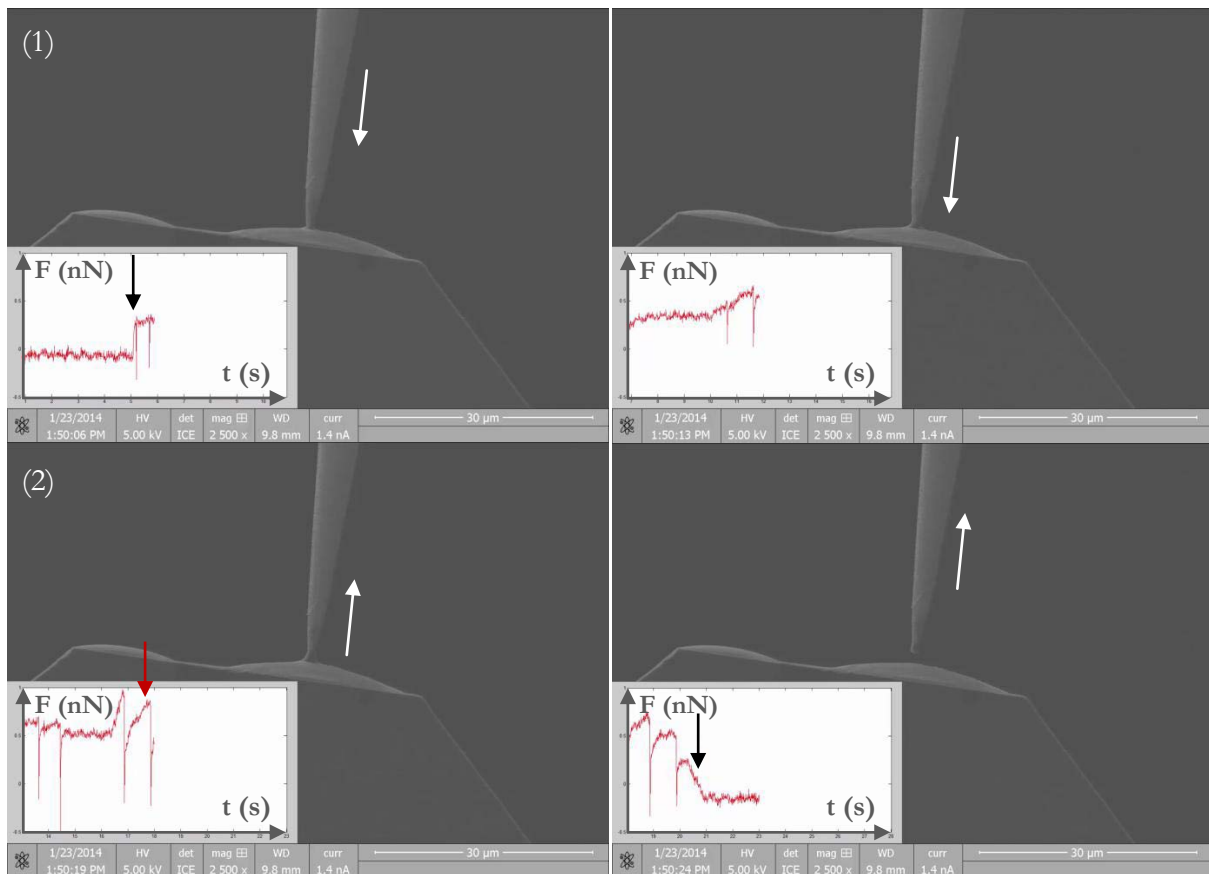


Figure V-16 Images MEB de la pointe immergée dans une goutte de liquide IL12 déposée sur un capteur de force. Le cylindre est plongé dans le liquide (1) et retiré (2). En insert la force capillaire mesurée en temps réel, le saut pendant le contact avec le liquide est bien visible.

Des sauts sont visibles pendant l'approche et le retrait (flèche rouge). Ils sont probablement dus au mode de déplacement « stick-slip » du robot micromanipulateur. Le robot se déplace à l'aide de 3 éléments piézoélectriques permettant un déplacement très fin du robot (1 nm de précision) mais dont la course est limitée à 440 nm (mode « stick »). Pour les plus grands déplacements ces éléments sont rapidement remis à zéro un par un sans que le robot ne se déplace (mode « slip », 60 nm de précision) ce qui, couplé aux mouvements piézo procure un déplacement illimité. Tous les 220 nm le piézo revient donc en milieu de course avant d'effectuer un nouveau déplacement. Le pas mesuré entre deux sauts est de 240 nm ce qui est comparable à la moitié de la course du piézo.

Les valeurs de force enregistrées sont environ quatre fois supérieures à celles prédites par la force capillaire. La calibration des capteurs de force est réalisée individuellement pour chaque capteur et ne peut être mise en cause. Un léger durcissement du liquide soumis au faisceau électronique (cf. chapitre II section II.4.2.a) a été observé lors de cette expérience à l'inverse des nanoménisques décrits dans la section précédente. Le liquide relaxe lors du retrait de la pointe, il garde donc ses propriétés liquides, cependant le temps de relaxation est assez long et des résidus

sont observés au bout de la pointe et montrent qu'une partie du liquide est resté et a durci sur la pointe. Ce durcissement en surface du liquide peut expliquer le désaccord entre valeurs expérimentales et théoriques de la force capillaire, des effets élastiques pouvant s'ajouter aux effets purement capillaires.

Grâce au MEB, à des micromanipulateurs performants et à un capteur de force, un nanoménisque a pu être visualisé et sa force enregistrée en simultanée.

#### V.2.4 Mesures expérimentales de la raideur du ménisque confiné

Des expériences ont été menées dans des puits afin de d'étudier l'effet d'un confinement latéral du ménisque sur sa raideur. La fabrication des puits à l'aide d'un FIB a été décrite au chapitre IV, section IV.2. Les mesures sont effectuées en FM-AFM, exactement de la même manière que dans les lacs. Une série d'expérience a été effectuée dans un puits de 50  $\mu\text{m}$  de rayon, soit un rapport  $l/r_0 = 1600$ , et une autre dans des puits de 5  $\mu\text{m}$  de rayon,  $l/r_0 = 160$ . Pour rappel, dans le cas du lac « infini » la longueur caractéristique est la longueur capillaire, soit un rapport  $\kappa^{-1}/r_0 \approx 66000$ . Seuls les liquides de la série 2 (IL22, 24, 26 et 29) ont été utilisés.

Les données expérimentales sont portées sur la Figure V-17.

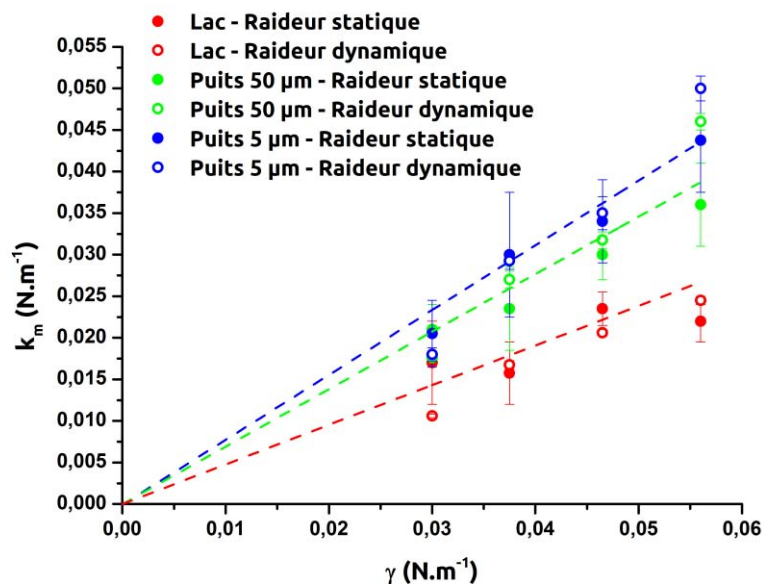


Figure V-17 Données expérimentales de la raideur du ménisque en fonction de la tension de surface. En rouge sont portés la série d'expérience dans les lacs « infinis », en vert dans les puits de 50  $\mu\text{m}$  de rayon, et en bleu dans ceux de 5  $\mu\text{m}$  de rayon. Les données obtenues par la déflexion (en statique) sont représentées en ronds pleins et les données dynamiques en ronds vides. Chaque série a été ajustée linéairement par la droite en pointillé.

Les données expérimentales acquises dans les puits confirment la similitude des mesures statiques et dynamiques, la valeur de la raideur est identique. Chaque série est ajustée linéairement (trait pointillé) et le coefficient  $k/\gamma = k$  est extrait :

- Lac « infini » (rouge) :  $k_m = 0,48 \pm 0,02$
- Puits 50  $\mu\text{m}$  (vert) :  $k_m = 0,69 \pm 0,02$
- Puits 5  $\mu\text{m}$  (bleu) :  $k_m = 0,78 \pm 0,02$

Qualitativement, la raideur réduite du ménisque augmente quand l'extension latérale du puits diminue. La contrainte géométrique semble raidir le ménisque, cela sera discuté et confronté à la théorie ultérieurement. Expérimentalement de plus faibles valeurs d'extension latérale de puits n'ont pu être atteintes à cause de la largeur du levier qui ne permet pas de positionner précisément la pointe. Par contre, une expérience antérieure a été utilisée afin d'atteindre un rapport  $l/r_0$  de l'ordre de quelques unités.

### V.2.5 NADIS

Un point de mesure a été ajouté grâce à la technique NADIS (nanodispensing) développée au CEMES. Cette méthode de dépôt de liquide à l'échelle du nanomètre consiste en une pointe AFM évidée et remplie d'un liquide qui se dépose par capillarité lorsque la pointe entre en contact avec la surface [174] (Figure V-18 (1)). Des gouttes de 70 nm à quelques micromètres de diamètre peuvent ainsi être déposées très précisément. Lors de ce contact la force est enregistrée et permet de remonter à la raideur du ménisque créé entre la pointe et la surface. Le rayon  $r_0$  est celui de la pointe, et l'extension latérale du ménisque correspond au rayon de la goutte déposée. Si le liquide déposé est volatil, la trace laissée par le liquide est imagée afin de mesurer le rayon  $l$  de la goutte. Ainsi nous avons accès à un rapport  $l/r_0$  plus petit (Figure V-18 (2)).

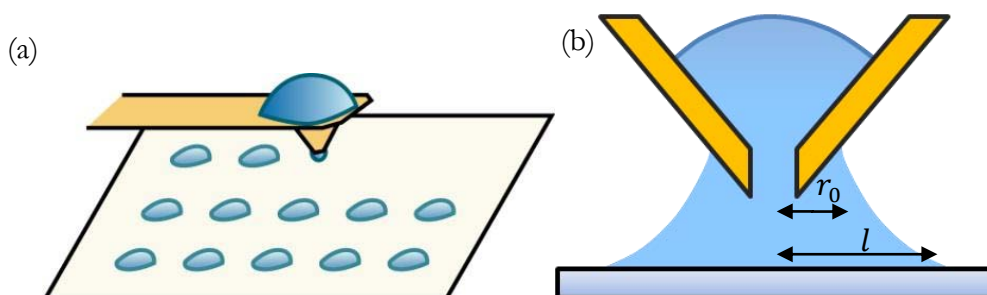


Figure V-18 Schéma de la technique de dépôt de goutte NADIS. (1) Une pointe AFM est trouée et une goutte de liquide est déposée au bout du levier. Lors du contact avec la surface une goutte nanométrique va s'y déposer par capillarité. (2) La géométrie particulière de cette expérience donne accès à un plus petit rapport  $l/r_0$ .

Il a été prouvé que dans le cas de canaux larges ( $> 200 \text{ nm}$ ) la pression au sein de la goutte ne varie pas au cours du retrait car elle est alimentée en continu par le réservoir sur le levier [67], elle est donc égale à la pression du réservoir qui est négligeable. De plus, la pointe et la surface sont rendues hydrophiles par une fonctionnalisation de surface afin que la ligne de contact sur la pointe et la surface reste ancrée lors du retrait. Le modèle développé précédemment peut être appliqué car  $r_0$  et  $l$  ne varient pas au cours du retrait et la pression dans la goutte est négligeable. Cette expérience est comparable au cas du cylindre immergé, tout en permettant d'atteindre un rapport  $l/r_0$  plus petit. En effet, elle correspond aux mêmes conditions que les mesures sur les nanocylindres et aux hypothèses du modèle, à savoir un ménisque à pression nulle fixé sur une pointe de rayon  $r_0$  et fixé sur une surface à une distance  $l$ . Le rayon  $l$  est connu expérimentalement car il correspond au diamètre de la goutte ou de sa trace laissée sur la surface.

La force capillaire est assimilée à la force  $F(z)$  enregistrée par l'AFM (Figure V-19) :

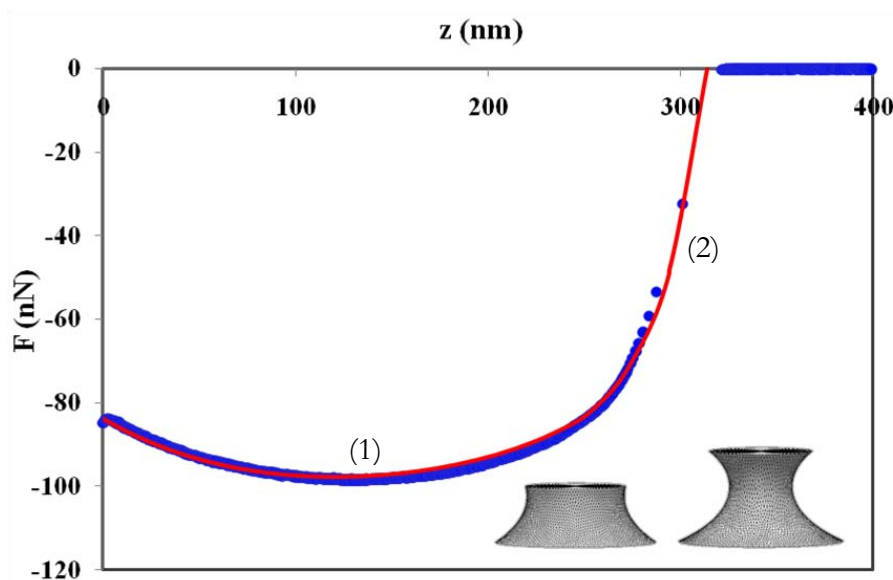


Figure V-19 Courbe expérimentale de la force enregistrée pendant le retrait d'une expérience de dépôt d'une goutte de glycérol sur une surface en utilisant une pointe NADIS avec un large canal (280 nm). En insert la forme du ménisque modélisée sous Surface Evolver.

Au long du retrait la force enregistrée varie. Comme le terme de pression dans le ménisque est nul, la force capillaire est due au terme de tension à la ligne de contact qui varie avec l'angle de contact mesuré par rapport à la verticale [67]. La force passe par un maximum (1) pour  $\theta = 0^\circ$ , puis diminue au fur et à mesure que le ménisque est étiré (2). La force étant égale à la force capillaire  $F = 2\pi r_0 \gamma \cos \theta$ , il est aisé de remonter à l'angle en fonction de la hauteur  $z$  de la pointe. La raideur du ménisque  $k_m = dF/dz$  est également mesurée en plusieurs points comme la dérivée de la courbe de force. L'avantage de ce système par rapport aux précédents est qu'avec

une seule expérience nous pouvons obtenir la raideur en fonction de l'angle de contact (Figure V-20).

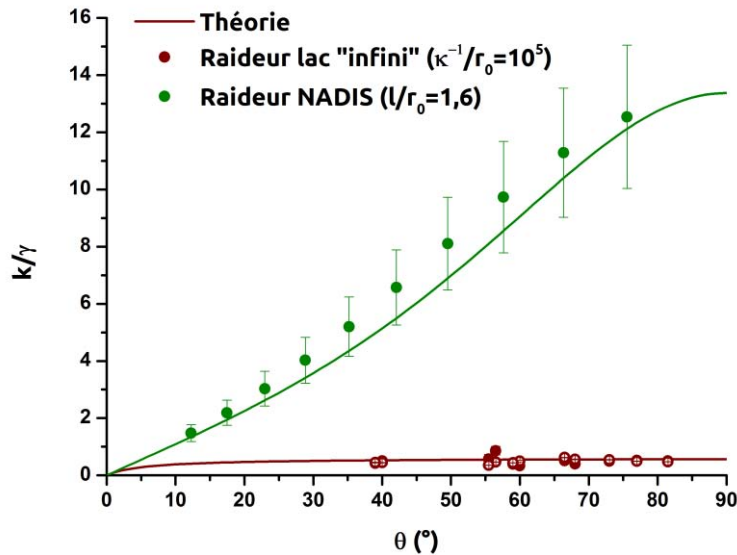


Figure V-20 Mesures expérimentales de la raideur réduite portées en fonction de l'angle de contact lors d'une expérience de dépôt de goutte à l'aide d'une pointe NADIS (en vert). En trait plein est portée la courbe théorique. En rouge sont tracées pour rappel les valeurs obtenues dans le lac « infini ».

Du fait de la forte contrainte latérale (le rapport  $L = l/r_0$  est égal à 1,6 sur l'expérience reportée), la valeur de la raideur réduite est très supérieure à celle obtenue dans les cas du lac « infini » et des puits. Cela a été anticipé à partir des courbes théoriques (Figure V-10). Ici la raideur est plus de 20 fois supérieure pour l'angle maximal du ménisque (Figure V-19 (2)) où elle atteint la valeur de  $12 \gamma$  (Figure V-20).

### V.3 Discussion

Tous les points expérimentaux de la raideur réduite, provenant de NADIS et des nanocylindres immergés dans les puits, peuvent être portés en fonction du rapport  $l/r_0 = L$  pour un angle moyen donné. Dans le cas des nanocylindres il a été vu que l'influence de l'angle est négligeable, la valeur moyenne de la raideur sera donc prise en compte. L'angle moyen de ces expériences étant  $\theta = 50^\circ$ , la valeur de la raideur correspondante sera tracée pour NADIS. Sur la Figure V-21 sont portées ces quatre points expérimentaux, un pour le lac « infini », deux pour les puits, et un pour NADIS. La valeur théorique (trait plein) de la raideur d'un ménisque contraint pour un angle de contact de  $50^\circ$  (équation E5.20) est également tracée.

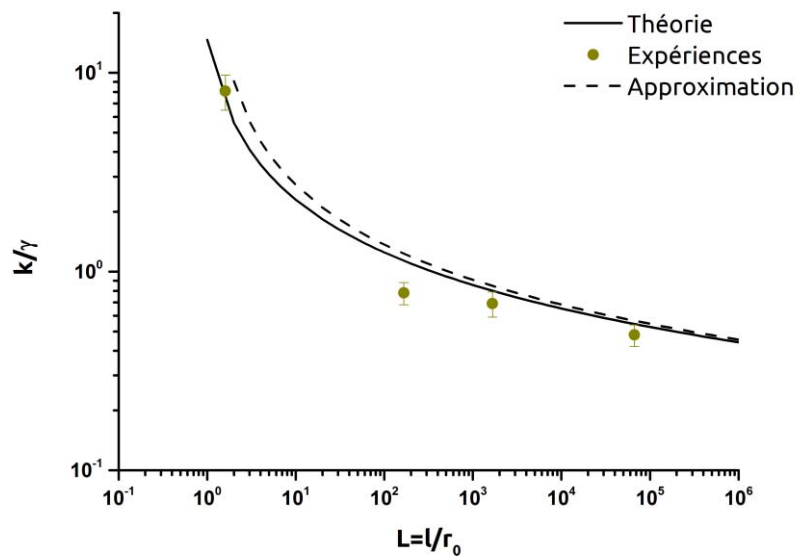


Figure V-21 Représentation de toutes nos données expérimentales sur un même graphique présentant la raideur réduite en fonction du rapport  $l/r_0$ . En trait plein est tracé la valeur théorique exacte pour  $\theta = 50^\circ$ , et en pointillé une équation simplifiée.

La Figure V-21 montre un assez bon accord avec la valeur théorique malgré une surestimation des valeurs expérimentales obtenues à partir d'un nanocylindre. Cependant la tendance observée est correcte. L'augmentation de raideur est bien décrite sur une gamme de confinement de ménisque s'étendant sur environ 5 ordres de grandeur (de  $L = 2$  à  $L = 10^5$ ).

L'équation E5.20 peut être simplifiée en ne prenant en compte au dénominateur que le terme logarithmique  $\ln l/r_0$ . Ainsi :

$$k_{m_{puits}} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{l}{r_0}\right) - \ln 1 + \sin\theta + \frac{1}{\sin\theta} - 0,307} \cong \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{l}{r_0}\right)} \quad (\text{E5.21})$$

Cette nouvelle équation théorique est tracée en pointillé sur la Figure V-21. Malgré une légère surestimation par rapport à l'équation exacte d'environ 10 % pour les faibles rapports  $l/r_0$ , l'équation simplifiée est en assez bon accord avec les données expérimentales.

L'augmentation de la raideur due à un confinement latéral  $l$  présente donc une dépendance en  $1 / \ln l$ . Cette dépendance est également prévue dans le cas de gouttes ou de bulles [175] alors que dans ces derniers cas il n'y a pas de ligne de contact, la force est donc due à des termes de pression. Il est à noter que le durcissement en fonction de l'extension du système est également observé pour des poutres solides encastées aux deux extrémités. En revanche dans ce cas, la dépendance est en  $1 / l$ .

## V.4 Conclusion

Le FM-AFM est un outil pertinent pour l'étude de l'interface liquide. La raideur du ménisque créé par un cylindre plongé dans un lac « infini » a été déterminée par deux méthodes différentes avec une bonne reproductibilité et a pu être interprétée par un modèle théorique. Pour ce faire le profil du ménisque a tout d'abord été modélisé puis observé au microscope électronique à l'aide d'un robot micromanipulateur afin de valider la pertinence de la théorie à l'échelle nanométrique. Il nous a également été possible de visualiser le nanoménisque tout en enregistrant la force capillaire exercée sur la pointe grâce à un capteur de force capacitif. Cependant un désaccord entre les mesures expérimentales et la force capillaire théorique demeure, des études complémentaires sont nécessaires pour trouver l'origine de ce désaccord. Un confinement latéral étant imposé par l'expérience, cette géométrie a également été modélisée et validée. Nos mesures expérimentales ( $l/r_0 = 10^5$ ) s'ajustent bien avec la théorie.

Des puits micrométriques ont été creusés à l'aide d'un FIB afin de confiner le liquide latéralement et de vérifier le modèle développé à cet effet. Excepté dans le cas d'un fort confinement latéral ( $l/r_0 = 160$ ), les mesures expérimentales ( $l/r_0 = 1600$ ) s'ajustent bien à la théorie. Des expériences réalisées pendant un dépôt de goutte submicrométrique à l'aide d'une pointe NADIS ont permis de confirmer le modèle développé pour un très fort confinement latéral ( $l/r_0 = 1,6$ ). Ce modèle prévoit une augmentation de la raideur avec le confinement en  $k \propto 1 / \ln l$ . Cette description en termes de raideur d'interface peut permettre une description simple de la réponse de milieux faisant intervenir des ménisques.

Cette étude de confinement montre que la raideur du ménisque est très sensible à la présence de conditions aux limites très éloignées de la sonde. Ainsi, alors que la hauteur du ménisque n'est que de quelques dizaines ou centaines de nanomètres, celui-ci ne répond pas de la même manière lorsqu'il est ancré à 100  $\mu\text{m}$  ou 2 mm. La conséquence est qu'il ne s'agit donc pas d'une mesure locale des propriétés de l'interface. Il serait toutefois intéressant d'utiliser cette expérience avec des interfaces structurées, par exemple par la présence de surfactants, afin de voir si dans ce cas une réponse plus locale peut être obtenue.





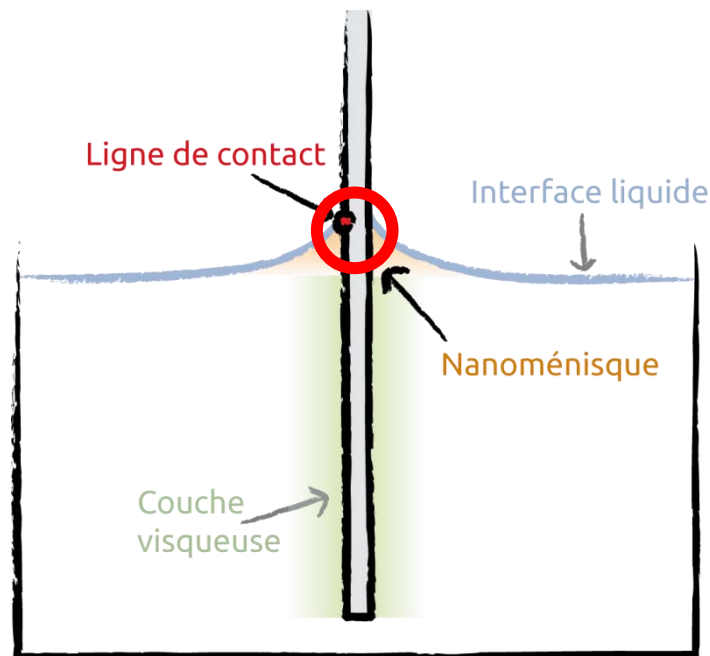
# Chapitre VI

## Étude de la ligne de contact

VI.1	Dissipation à la ligne de contact sur un défaut isolé.....	137
VI.1.1	Étude en statique.....	138
VI.1.2	Étude en dynamique.....	139
VI.2	Hystérésis de la ligne de contact.....	144
VI.2.1	Glissement partiel.....	144
VI.2.2	Glissement important.....	147
VI.2.3	Vitesse limite de démouillage sur la fibre.....	149
VI.3	Conclusion.....	150

Les chapitres précédents ont détaillé les interactions dues à la couche visqueuse et à l'interface liquide lorsque le ménisque reste ancré à la surface de la pointe. C'est-à-dire que la ligne de contact est immobile lors d'une petite oscillation du levier, mais parcourt bien entendu la pointe lors de l'approche-retrait.

Ici sont présentés des travaux préliminaires concernant la ligne de contact en mouvement sur le cylindre (Figure VI-1). La ligne de contact ne va plus être ancrée lors d'une oscillation du levier lorsque celle-ci est assez importante ou lorsque le rayon de la fibre est réduit en raison d'un plus faible nombre de défauts pouvant accrocher la ligne de contact. Les pointes CDP55 utilisées jusqu'à présent permettent d'obtenir un glissement de la ligne de contact mais en imposant une très forte amplitude d'excitation difficilement accessible avec notre électronique. Des pointes plus fines ont donc été utilisées afin d'avoir une gamme de variation d'amplitude accessible.



**Figure VI-1** Représentation schématique des différentes contributions observées lors de l'immersion du cylindre. Dans ce chapitre nous nous intéressons à la ligne de contact en rouge.

L'étude et la connaissance fine des mécanismes dissipatifs à la ligne de contact sont essentielles autant pour la compréhension de phénomènes naturels que pour des applications industrielles. En effet le mouillage d'une surface par un liquide est très couramment rencontré. Les processus dissipatifs à la ligne de contact sont depuis longtemps sujets à polémique du fait de leur présence à de multiples échelles. La description exhaustive de la dissipation de l'échelle moléculaire à l'échelle hydrodynamique (macroscopique) est en effet difficile. À l'heure actuelle aucun modèle général ne peut la décrire, mais deux modèles à deux échelles différentes ont été développés :

- La théorie hydrodynamique considère que l'énergie est dissipée par les forces visqueuses dans le coin de la goutte. Deux approches légèrement différentes ont été proposées : l'approche de de Gennes [39] et celle de Cox-Voinov [41, 176]. Dans tous les cas, la gravité est négligée et la vitesse est considérée parallèle au substrat en tout point (approximation de lubrification). Il peut être anticipé que l'énergie dissipée étant proportionnelle au gradient de la vitesse une singularité apparaît dans le coin du liquide quand la hauteur du liquide tend vers 0 (Figure VI-2). En partant de l'équation de Stokes une relation non linéaire de la hauteur du liquide  $h(x)$  est obtenue.

Pour la résoudre Cox-Voinov considèrent que l'angle de contact varie lentement en se raccordant à l'angle macroscopique en  $x = L$  et à un angle microscopique en  $x = l$ . Cette intégration permet d'oublier la singularité en  $x = 0$ .

Pour de Gennes l'interface est considérée droite, l'angle de contact ne varie donc pas et deux longueurs de coupure sont introduites : l'une microscopique proche de la ligne de contact qui permet d'éliminer la singularité et une autre macroscopique définie comme la taille de la goutte ou la longueur capillaire. Ainsi cette divergence qui théoriquement empêche tout mouvement du liquide est éliminée par une longueur de coupure qui peut être vue comme une longueur de glissement à l'échelle moléculaire.

Dans le cas de l'approche de de Gennes, la relation obtenue décrivant l'évolution de l'angle de contact  $\theta$  en fonction de l'angle d'équilibre  $\theta_e$ , de la vitesse  $U$ , de la viscosité  $\eta$ , de la tension de surface  $\gamma$ , et des longueurs de coupures est :

$$\theta^2 - \theta_e^2 = 6 \frac{U\eta}{\gamma} \ln \frac{L}{l} \quad (\text{E6.1})$$

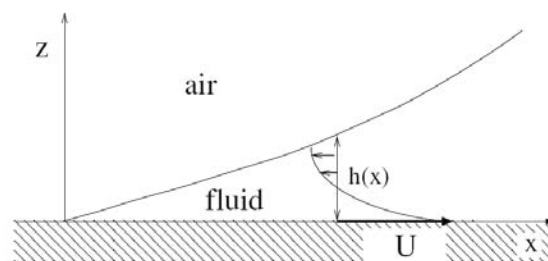
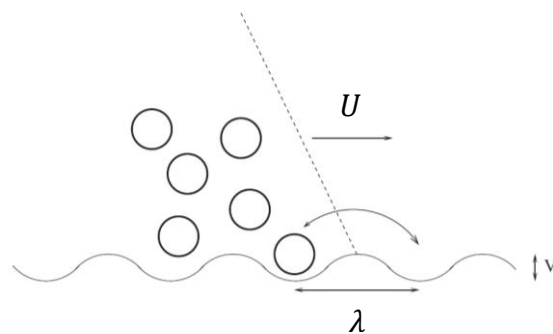


Figure VI-2 Schéma de la ligne de contact d'un fluide se déplaçant sur une surface à une vitesse  $U$  [40].

- La théorie de cinétique moléculaire (ou MKT) considère que l'énergie est dissipée par les sauts moléculaires au front de la ligne de contact lors de son déplacement (Figure VI-3). La probabilité de déplacement pour chaque molécule est estimée en fonction de l'énergie d'activation qui lui est fournie par l'énergie thermique. Cette approche équivaut à une

friction de ligne. Ici aucune longueur de coupure n'est introduite mais seule la dissipation à l'échelle moléculaire est prise en compte. La relation obtenue reliant l'angle de contact  $\theta$  à la vitesse  $U$ , à la fréquence de déplacement moléculaire moyenne  $K_0$ , à la longueur caractéristique du déplacement  $\lambda$ , au nombre de site par unité de surface du solide  $n$ , à la constante de Boltzman  $k_B$ , à la température  $T$ , et à la tension de surface  $\gamma$ , est la suivante :

$$\theta_c^2 - \theta^2 = 2 \frac{U n k_B T}{\gamma K_0 \lambda} \quad (\text{E6.2})$$



**Figure VI-3** Schéma du front de la ligne de contact se déplaçant par sauts successifs des molécules sur des minimums de potentiel [40].

Ces deux approches sont néanmoins complémentaires, l'une prenant en compte l'énergie dissipée par la viscosité mais en oubliant le bord de la ligne de contact, et l'autre considérant la dissipation due aux déplacements moléculaire en négligeant les effets visqueux. Suivant le type de fluide étudié (peu ou très visqueux) et l'échelle de temps considérée (temps long pour la théorie hydrodynamique et court pour la théorie cinétique moléculaire), l'une ou l'autre théorie s'applique. Lorsque l'on confronte des données expérimentales à ces deux modèles, l'ajustement peut être bon, cependant les paramètres libres qui en découlent (longueur de coupure pour la théorie hydrodynamique et longueur du saut moléculaire pour la théorie de cinétique moléculaire) ne sont pas toujours physiques.

D'autre part ces théories ne prennent pas en compte les défauts chimiques ou topographiques présents sur une surface. Ces défauts induisent une hystérésis de l'angle de contact qui est par exemple visible lorsqu'une goutte de pluie reste accrochée sur une vitre verticale ou pendant le dépôt d'une goutte sur une surface (Figure VI-4). Lors de l'injection le volume de la goutte augmente mais la ligne de contact reste ancrée sur les défauts. L'angle augmente jusqu'à une valeur limite, l'angle d'avancée, au-delà duquel la ligne de contact avance. Lorsque le liquide est

aspiré la ligne de contact reste ancrée jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne une valeur limite inférieure dite de reculée pour laquelle la ligne de contact commence à reculer.

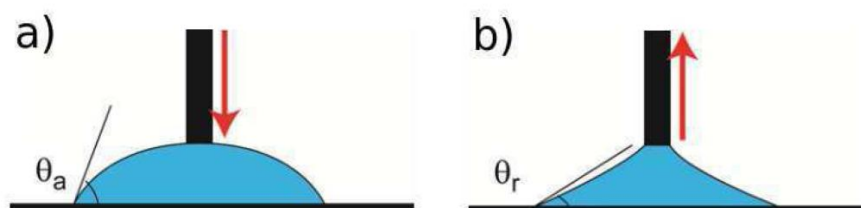


Figure VI-4 Évolution de l'angle de contact lorsque la seringue injecte du liquide (a) et lorsqu'elle en aspire (b). Les angles de contact d'avancée et reculée sont ainsi mis en évidence.

À l'heure actuelle il n'y a pas de modèle dynamique expliquant ce phénomène. Cependant, il a été suggéré que la théorie cinétique peut être appliquée au cas d'une ligne de contact parcourant une surface en considérant non plus des sauts moléculaires mais des sauts de la ligne de contact sur des défauts nano ou mésoscopiques de la surface [177, 178]. Les processus thermiquement activés ne sont alors plus liés au saut du potentiel de la molécule, mais au saut de la ligne de contact sur les défauts. Ceci pourrait expliquer les longueurs de sauts de quelques dizaines de nanomètres obtenues lorsqu'on ajuste des données expérimentales par la théorie MKT. Cette approche est intéressante car elle donne une origine commune à la dissipation à la ligne de contact et à l'hystérésis, en considérant les défauts de surface.

Afin de sonder ces effets, des pointes fines et propres (nanotubes de carbone) sont utilisées pour étudier la dynamique de la ligne de contact sur une zone sans défaut et son ancrage sur un défaut isolé. Le contrôle de l'oscillation de la pointe permet d'étudier l'énergie dissipée à la ligne de contact en fonction de l'amplitude d'oscillation. De la même manière des pointes cylindriques d'un diamètre plus important sont immergées dans le but d'observer l'effet de plusieurs défauts en parallèle sur le comportement de la ligne de contact, jusqu'à atteindre le cas d'une surface macroscopique réelle présentant un grand nombre de défauts le long de la ligne de contact.

## VI.1 Dissipation à la ligne de contact sur un défaut isolé

L'étude de la dynamique d'une ligne de contact sur un défaut isolé est difficile à réaliser expérimentalement car cela implique une surface parfaite ne présentant pas d'hystérésis autour du défaut étudié. Sur une surface macroscopique cela est impossible à réaliser, un nanotube de carbone a donc été utilisé. Outre le fait que sa surface soit très propre, l'avantage principal est la dimension nanométrique de la ligne de contact. Lors de l'immersion elle ne va rencontrer qu'un

défaut de temps à autre, ou un petit nombre de défaut en parallèle, et parcourir des portions parfaites de quelques nanomètres sans hystérésis.

### VI.1.1 Étude en statique

Des études ont déjà été menées sur des défauts isolés étudiés en immergeant un nanotube dans un liquide [44]. L'AFM est utilisé en mode « contact », seule la déflexion, donc la courbe de force, est enregistrée en fonction de la profondeur d'enfoncement.

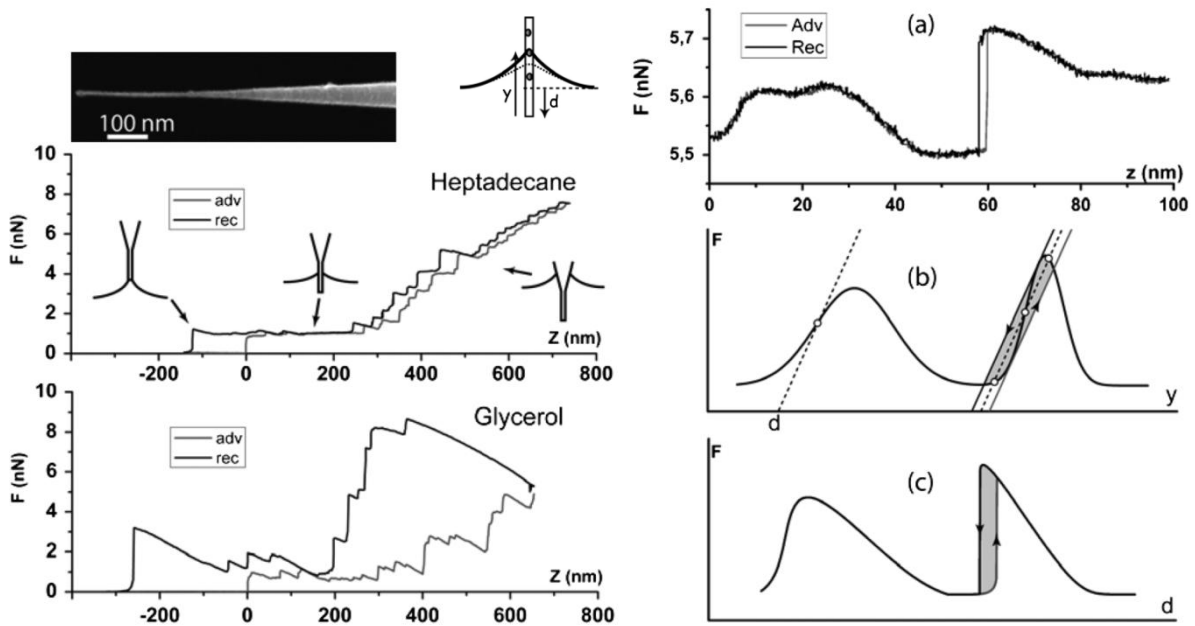


Figure VI-5 Courbes de forces issues d'une expérience d'immersion d'un nanotube dans différents liquides [44]. À gauche les courbes de forces complètes d'un même nanotube immergé dans de l'heptadécane (en haut) et du glycérol (en bas). À droite zoom sur deux défauts pendant l'immersion dans l'heptadécane : (a) mesure expérimentale, (b) représentation de la force dans le référentiel du défaut, (c) représentation de la force dans le référentiel de la pointe.

Les courbes montrent une hystérésis plus ou moins forte entre l'approche et le retrait. Cette hystérésis est due aux défauts qui accrochent la ligne de contact. Comme on peut le voir sur le zoom à droite (Figure VI-5) tous les défauts ne provoquent pas une hystérésis. Le défaut (double) pour  $z < 50$  nm est en effet parcouru de manière identique à l'aller et au retour. L'angle de contact sur le défaut est modifié lors du passage sur le défaut, de manière réversible. Au contraire le défaut à  $z = 60$  nm fait apparaître un cycle d'hystérésis localisé. Pour interpréter ce résultat la raideur de la ligne de contact est représentée en trait pointillé ( $k = dF/dz$ ) sur la Figure VI-5 et son intersection avec la courbe de la force du défaut (supposé gaussien, en trait plein) correspond à la force d'équilibre de la ligne de contact en fonction de sa position (courbe (b)  $F(y)$ ). Lorsque la ligne de contact passe le premier défaut, une seule solution est possible, à l'aller comme au retour,

il n'y a donc pas d'hystérésis, le défaut est dit faible. Le second défaut présente une pente supérieure à celle de la ligne de contact, plusieurs solutions sont possibles. À l'aller la ligne de contact va garder sa position d'équilibre basse jusqu'à qu'elle ne soit plus vérifiée et donc sauter directement sur la position haute sans passer par le maximum de force, alors qu'au retour elle va garder la position d'équilibre haute en passant par le maximum puis directement sauter à sa position d'équilibre basse. Une hystérésis apparaît donc entre l'approche et le retrait, et celle-ci est d'autant plus grande que le défaut est fort ou que le liquide est visqueux (cf. courbe du bas sur la Figure VI-5 pour le glycérol).

Suite à cette étude en statique, nous avons utilisé le FM-AFM afin de sonder le comportement de la ligne de contact au voisinage de défauts isolés en dynamique.

### VI.1.2 Étude en dynamique

Une expérience d'immersion d'un nanotube de carbone élaboré au CEMES (cf. chapitre II section II.2.2) dans un liquide ionique est présentée ici. Malheureusement la raideur du levier n'est pas connue précisément car le nanotube présent au bout de la pointe fausse la courbe d'approche-retrait effectuée sur une surface dure nécessaire à la détermination de la raideur par la méthode du bruit thermique. Il n'est donc pas possible de mesurer la raideur par la méthode du bruit thermique, ni par la méthode de Sader (cf. chapitre II) car l'attache du nanotube au bout du levier nécessite un point de colle important qui perturbe l'analyse par sa masse. Le développement d'une nouvelle technique de calibration est nécessaire afin d'obtenir des données quantitatives et précises. Les résultats présentés ci-dessous ne sont pas quantitatifs.

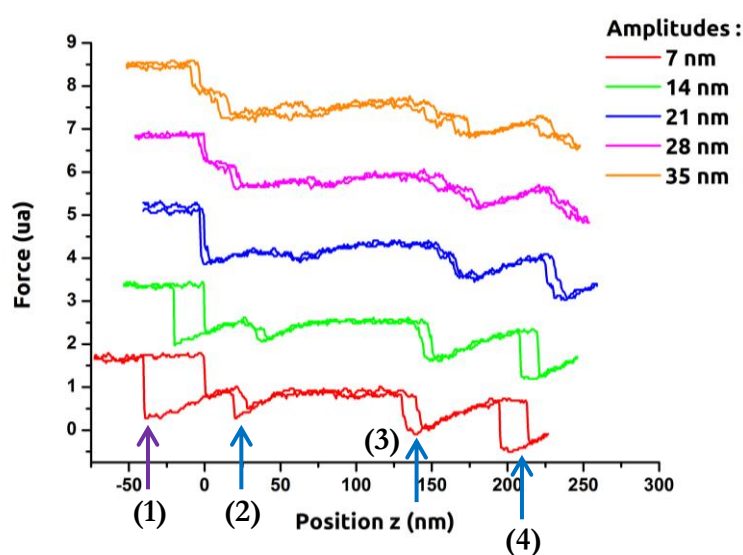


Figure VI-6 Courbes de forces obtenues pendant l'immersion d'un nanotube dans le liquide ionique IL1, réalisées pour 4 amplitudes différentes. Les courbes sont décalées une à une verticalement afin de faciliter l'observation.



Les cinq courbes de la Figure VI-5 correspondent à la même immersion effectuée à cinq amplitudes d'oscillation différentes : 7 nm pour la rouge, 14 nm pour la verte, 21 nm pour la bleue, 28 nm pour la magenta, et 35 nm pour la orange. Elles sont artificiellement décalées afin de les distinguer. Ces courbes montrent 3 défauts ((2), (3), et (4)) de tailles différentes au long de l'enfoncement (flèches bleues). La forme observée des défauts à faible amplitude (7 nm) correspond à celle déjà observée dans l'étude en statique [44] (Figure VI-5). L'interprétation est similaire : l'hystérésis correspond à des défauts forts, c'est-à-dire dont la pente de sa force est supérieure à celle du ménisque, provoquant ainsi un ancrage. La rupture du ménisque ((1), flèche violette) peut également être considérée comme un défaut. Lorsque l'amplitude augmente, l'hystérésis diminue puis n'est quasiment plus visible.

L'amplitude d'excitation normalisée est enregistrée. On peut en déduire l'énergie dissipée par cycle qui est égale à :

$$\langle E_{dissipée} \rangle_T = \frac{\pi k A^2}{Q} \left( \frac{A_{ex}}{A_0} - 1 \right) \quad (E6.3)$$

L'énergie dissipée est tracée pour chaque amplitude  $A$ , le facteur de qualité  $Q$  est mesuré, et la constante de raideur  $k$  du levier est estimée.

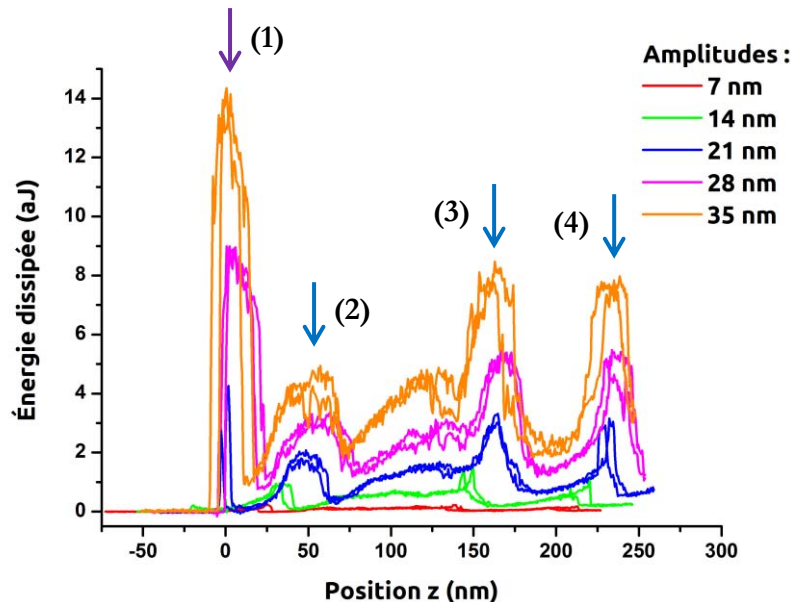


Figure VI-7 Mesures de l'énergie dissipée obtenues pendant l'immersion d'un nanotube dans le liquide ionique IL1, réalisées pour 5 amplitudes différentes.

L'énergie dissipée à grande amplitude fait clairement apparaître les quatre défauts recensés sur les courbes de force précédentes. À faible amplitude (7 nm) aucune dissipation n'est enregistrée au

long de l'immersion du nanotube, alors qu'à partir d'une amplitude d'excitation de 14 nm un pic de dissipation apparaît pour les défauts (2) et (3), et pour tous les défauts à partir de 21 nm. De plus la largeur des pics de dissipation augmente également avec l'amplitude d'excitation.

### VI.1.2.a Interprétation qualitative

Un défaut fort est représenté sur ce schéma par l'interaction entre celui-ci et la ligne de contact tracée en fonction de la distance pointe-surface.

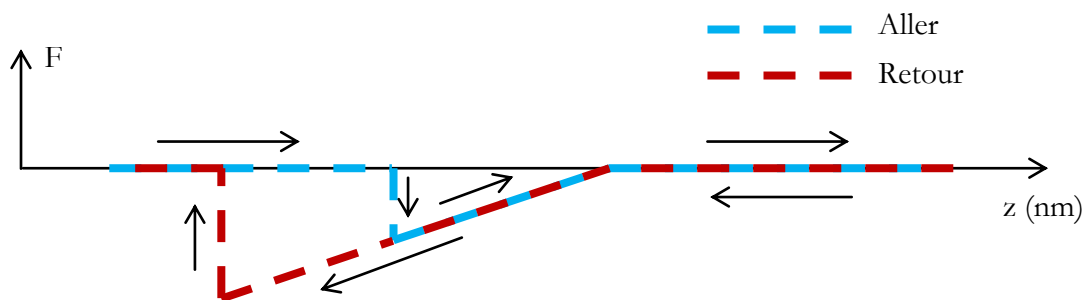


Figure VI-8 Représentation schématique de la force à la ligne de contact en statique sur un défaut isolé.

En statique l'évolution observée est décrite pour un approche-retrait (Figure VI-8). À l'aller quand la ligne de contact rencontre le défaut la force augmente brusquement et la ligne de contact saute sur le défaut. Au fur à mesure que l'on continue d'avancer la ligne de contact retrouve sa position au repos et la force redevient nulle. Au retour la ligne de contact parcourt le défaut et la force augmente et dépasse la position initiale de l'aller. Lorsque la force atteint la valeur limite imposée par le défaut la ligne de contact saute brusquement à sa position initiale : c'est la rupture.

En dynamique la pointe oscille autour de sa position moyenne avec une amplitude égale à  $2A$ .

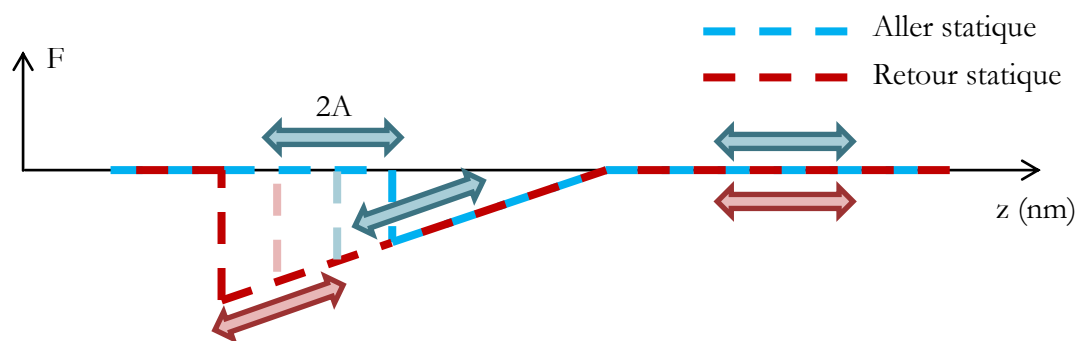


Figure VI-9 Représentation schématique de la force à la ligne de contact en dynamique sur un défaut isolé.

Du moment que l'amplitude totale de la pointe ( $2A$ ) est inférieure à la largeur de l'hystérésis (Figure VI-9) le cycle parcouru est similaire : tout au long de l'approche-retrait la ligne de contact

reste ancrée soit sur la branche bleue à l'aller, soit sur la rouge au retour. On attend donc toujours un cycle d'hystérésis. Seule la largeur de l'hystérésis va diminuer : à l'aller la ligne de contact saute sur le défaut dès que l'extrémité de l'oscillation de la pointe atteint la position limite statique, soit  $A$  nm plus tôt. De même au retour la ligne de contact revient à sa position d'origine avec une avance de  $A$  nm. Le seul effet induit par l'oscillation est donc la diminution du cycle d'hystérésis de  $2A$  ce qui est clairement observée sur la Figure VI-5 entre les courbes  $A = 7$  nm et  $A = 14$  nm. De plus, tant que l'amplitude d'oscillation est inférieure à la taille du cycle d'hystérésis en statique aucune énergie n'est dissipée.

Le défaut (4) est bien visible sur la courbe de force à faible amplitude. La largeur de son hystérésis peut être estimée en mesurant sa largeur effective puis en rajoutant deux fois l'amplitude d'oscillation. La taille de l'hystérésis mesurée est de 19 nm pour une oscillation de 7 nm, soit une taille du cycle d'hystérésis en statique de 33 nm.

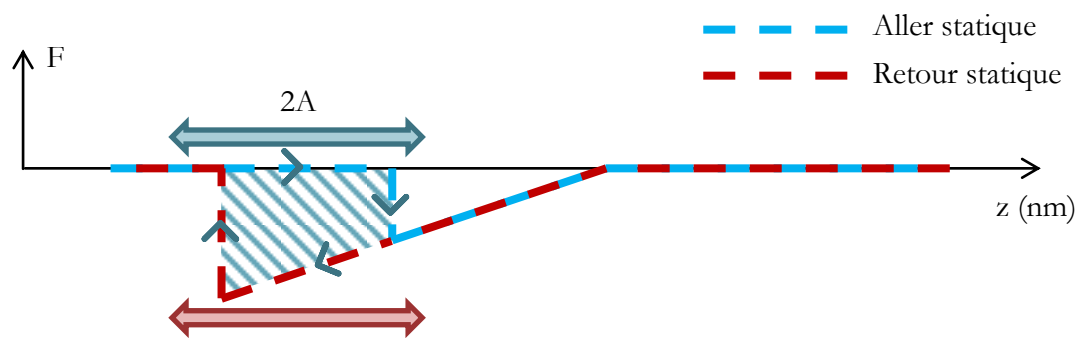


Figure VI-10 Représentation schématique de la force à la ligne de contact en dynamique sur un défaut isolé.

Lorsque l'amplitude d'excitation  $2A$  atteint la largeur du cycle d'hystérésis, la ligne de contact ne reste plus ancrée sur une branche mais se décroche et s'accroche à chaque oscillation et parcourt ainsi tout le cycle (Figure VI-10). Cela induit une forme différente pour les courbes de forces dont le cycle d'hystérésis doit s'atténuer quand l'amplitude augmente car à l'aller comme au retour on parcourt le cycle d'hystérésis de la même manière. De plus, le fait de parcourir le cycle d'hystérésis dissipe de l'énergie. Cette dissipation prend en compte :

- l'énergie dissipée liée aux effets thermodynamiques qui est égale à l'aire du cycle et donc constante ;
- l'énergie dissipée par des effets dynamiques.

L'apparition d'un pic d'énergie dissipée est observée sur la Figure VI-7 dès que l'amplitude d'excitation devient supérieure à la demi-largeur du cycle d'hystérésis en statique : à partir de  $A =$

21 nm pour les défauts (1) et (4), et à partir de  $A = 14$  nm pour les défauts (2) et (3). Ce pic va ensuite s'élargir proportionnellement à l'amplitude d'excitation car le cycle est atteint plus tôt par la ligne de contact comparativement à la position moyenne de la pointe. En reprenant l'exemple du défaut (4) dont la taille du cycle d'hystérésis en statique estimée est 33 nm, il est logique qu'aucune dissipation ne soit enregistrée pour  $2A = 14$  nm ou  $2A = 28$  nm, et qu'un pic d'énergie dissipée apparaisse pour  $2A = 42$  nm  $>$  33 nm.

La hauteur des pics de dissipation varie en fonction de l'amplitude ce qui implique que l'énergie dissipée n'est pas seulement due au cycle d'hystérésis parcouru (qui ne dépend pas de l'amplitude) mais également à des effets dynamiques. En effet, en faisant varier l'amplitude, à fréquence constante, on change la vitesse à laquelle la ligne de contact passe sur le défaut.

### VI.1.2.b Études quantitatives préliminaires

Bien que les courbes de l'énergie dissipée ne soient pas vraiment quantitatives (car la raideur est non connue), l'énergie dissipée est mesurée en fonction de l'amplitude d'oscillation. L'énergie dissipée par chaque défaut est ici tracée en fonction de l'amplitude d'excitation (Figure VI-11). La hauteur maximale du pic par rapport à la valeur juste avant le défaut (et non pas 0 lorsque la pointe est hors du liquide) a été mesurée pour chaque défaut à chaque amplitude.

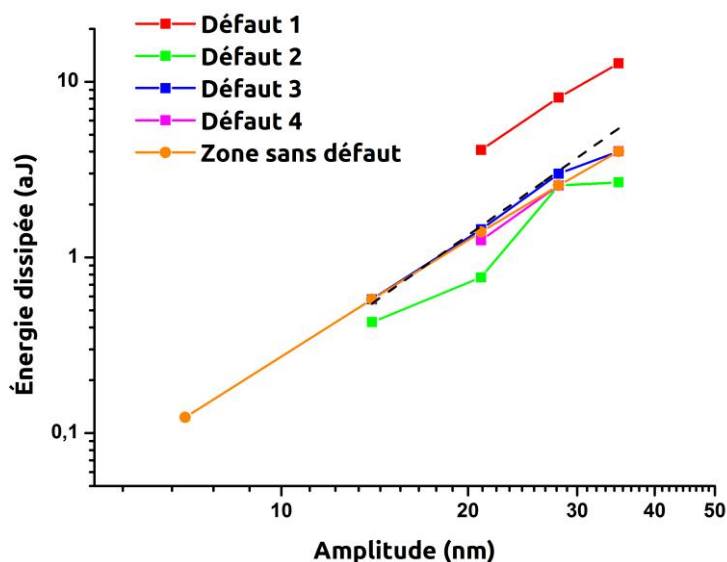


Figure VI-11 Énergie dissipée par les différents défauts présents sur le nanotube en fonction de l'amplitude d'oscillation. L'énergie dissipée par la ligne de contact seule est également portée en orange.

Tous les défauts présentent, en coordonnées logarithmiques, une pente similaire pour l'énergie dissipée en fonction de l'amplitude d'excitation. L'énergie dissipée suit donc une loi de puissance  $E_{diss} \propto A^{2,5 \pm 0,3}$ .

Un modèle développé par E. Raphaël et P.G. de Gennes [179] sur la dynamique du mouillage d'un défaut isolé prédit deux cas différents : celui où la ligne de contact avance avec une vitesse constante, et celui où elle avance avec une force constante. Dans le cas d'une vitesse fixée le modèle prévoit que la dissipation est proportionnelle à l'amplitude au carré (soit une pente de 2), et dans le cas d'une force fixée la dissipation est proportionnelle à l'amplitude à la puissance 2/3.

Les conditions expérimentales sont une vitesse imposée, mais pas constante car le pointe oscille. La vitesse moyenne est donc constante, mais pas la vitesse instantanée de la ligne de contact sur le défaut. Notre expérience (exposant 2,5) se rapproche donc du cas vitesse fixée où l'exposant de la loi de puissance devrait être égal à 2. La différence pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse n'est pas constante pendant l'oscillation. La géométrie cylindrique 3D, non prise en compte dans le modèle théorique, pourrait également jouer un rôle. Des études plus systématiques sur une série de liquides et différentes pointes sont nécessaires pour analyser en détail ces lois de puissance.

La zone intermédiaire (entre les défauts 2 et 3) peut également être étudiée afin de mesurer la dissipation de la ligne de contact sur une surface sans défaut. Les points expérimentaux sont portés sur la Figure VI-11 en orange et la pente mesurée est similaire à celle des défauts. Une étude plus quantitative implique de prendre en compte la dissipation dans la couche visqueuse autour du cylindre étudiée au chapitre IV, ce qui nécessite une étude plus complète.

## VI.2 Hystérésis de la ligne de contact

L'étude de l'énergie dissipée par plusieurs défauts en parallèle est très intéressante car elle permet de tendre vers le cas de surface réelle macroscopiques où une infinité de défauts sont parcourus par la ligne de contact en chaque instant.

### VI.2.1 Glissement partiel

La première expérience présentée ici a été effectuée avec une pointe NugaNeedles se terminant par un cylindre 60 nanomètre de diamètre. Ce cylindre est plus large et moins propre que les nanotubes utilisés précédemment, une multitude de défauts seront donc rencontrés par la ligne de

contact au long de l'immersion. Les courbes de déflexion sont tracées sur la Figure VI-12 pour 6 amplitudes d'excitations différentes (1, 14, 21, 42, 70, et 91 nm).

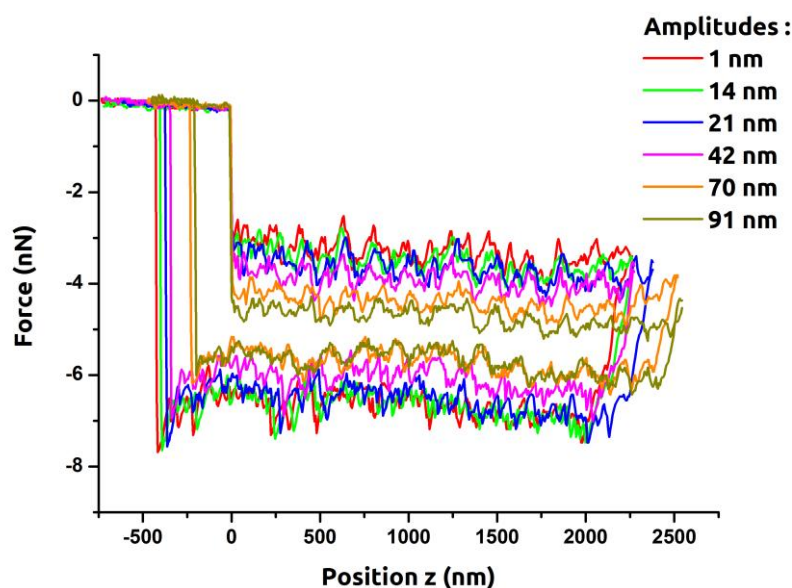


Figure VI-12 Courbes de forces obtenues pendant l'immersion et le retrait d'une pointe NaugeNeedles dans le liquide ionique IL22, réalisées pour 6 amplitudes différentes.

Au long de l'immersion les défauts rencontrés ancrent la ligne de contact et produisent les pics observés. Le grand nombre de défaut fait que la ligne de contact passe d'un défaut à l'autre sans retrouver sa position d'équilibre. Certains groupements de défauts sont visibles à l'aller et au retour. On obtient alors un cycle d'hystérésis identique à celui observé macroscopiquement avec une balance de Wilhelmy. Contrairement au cas des nanotubes on peut ici définir des angles d'avancée et de reculée. Quand l'amplitude augmente de 1 à 42 nm aucun changement particulier n'est observé. Au-delà de 42 nm l'hystérésis entre l'angle de contact d'avancée et de reculée commence à se réduire.

L'amplitude  $A = 42$  nm correspondrait à la taille moyenne des petits défauts en surface dont on commence à parcourir le cycle (cf. section précédente). Quand l'amplitude augmente la ligne de contact est de moins en moins ancrée aux défauts et l'angle de contact tend vers sa valeur à l'équilibre sur une surface propre. Dans le cas extrême où l'amplitude d'excitation serait supérieure à la taille du cycle d'hystérésis de tous les défauts, la déflexion enregistrée serait identique à l'aller et au retour.

La taille d'un défaut  $d$  peut-être estimée à partir de la force mesurée  $F$ , de la tension de surface du liquide  $\gamma$ , de l'angle de contact  $\theta$ , et de la pente maximale du défaut  $\phi$  [180] :

$$F = -\gamma d \sin \theta \sin \phi \quad (\text{E6.4})$$

Le défaut est considéré comme très fort la valeur de sa pente est prise maximale ( $\sin \phi = 1$ ), dans notre cas la taille caractéristique calculée des défauts est de  $20 \text{ nm}$ . Cette valeur est cohérente avec l'observation de l'effet de l'amplitude sur les courbes de forces.

Le décalage en fréquence est également mesuré et reporté sur la Figure VI-13 pour 6 amplitudes différentes (1, 14, 21, 42, 70, et 91 nm).

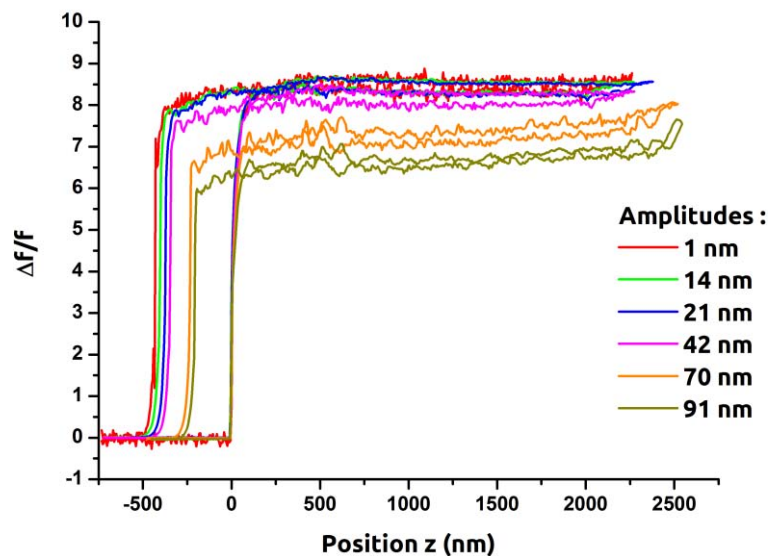


Figure VI-13 Décalage en fréquence obtenue pendant l'immersion et le retrait d'une pointe NaugaNeedles dans le liquide ionique IL22. Les différentes courbes ont été réalisées pour 6 amplitudes différentes.

Lorsque l'amplitude augmente le décalage en fréquence reste d'abord stable puis il commence à décroître quand l'amplitude d'oscillation atteint 42 nm. Le décalage en fréquence étant directement relié à la raideur du ménisque (cf. chapitre III et V) cette diminution est interprétée de la même manière que précédemment : quand la ligne de contact commence à glisser sur le tube et parcourir les cycles d'hystérésis, elle s'accroche moins bien à la surface du cylindre. La raideur ressentie par la pointe va donc diminuer progressivement, la raideur étant nulle lorsque la ligne glisse.

L'énergie dissipée est mesurée dans le même temps et tracée sur la Figure VI-14 pour 6 amplitudes d'excitation différentes (1, 14, 21, 42, 70, et 91 nm). Les données sont représentées par le coefficient de friction pour comparer les différents cas en s'affranchissant des effets d'amplitude. En effet si l'on trace l'énergie dissipée celle-ci varie en  $A^2$  et les effets à faible amplitude ne sont pas visibles.

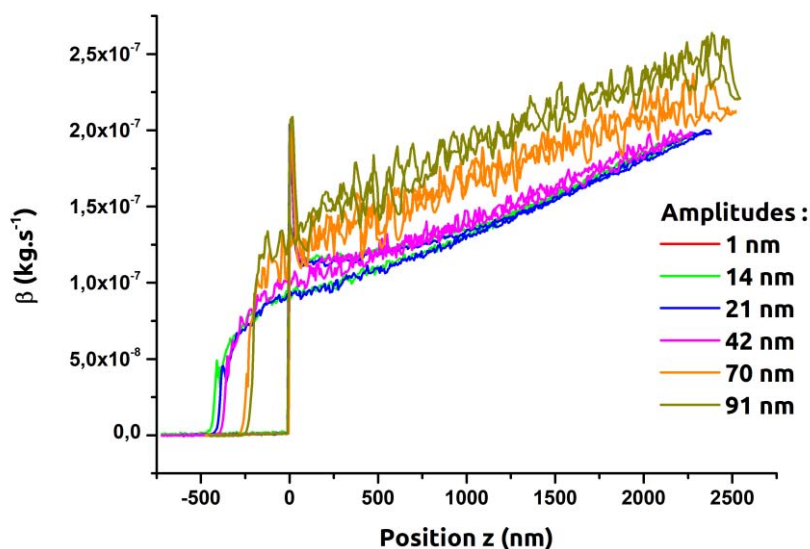


Figure VI-14 Coefficient de friction mesurée pendant l'immersion et le retrait d'une pointe NaugeNeedles dans le liquide ionique IL22. Les différentes courbes ont été réalisées pour 6 amplitudes différentes.

L'effet de l'augmentation de l'amplitude d'excitation est le même que précédemment, à partir de  $A = 42$  nm une dissipation supplémentaire se rajoute à celle engendrée par la couche visqueuse et la courbe n'est plus lisse. Cet effet peut être rapproché de celui observé sur la Figure VI-7 dans le cas de défauts isolés. Lorsque la ligne de contact commence à parcourir les défauts dont la taille des cycles d'hystérésis est inférieure à  $2A$  de l'énergie  $\gamma$  est dissipée. Plus l'amplitude augmente plus la ligne de contact parcourt de défauts et plus la dissipation augmente.

Il sera intéressant ici aussi de réaliser des études systématiques pour quantifier l'énergie dissipée lors du déplacement de la ligne de contact sur la surface, et de la corrélérer à la taille et densité des défauts qui peut être estimée à partir de la courbe de force.

### VI.2.2 Glissement important

La deuxième expérience reportée ici a été réalisée avec une pointe CDP35 dont le diamètre du cylindre vaut 30 nm. Le diamètre inférieur au cas précédent permet d'avoir une ligne de contact plus petite qui va donc parcourir moins de défaut à la fois. Le glissement de la ligne de contact sera potentiel plus facilement atteint. Les courbes de forces enregistrées sont tracées sur la Figure VI-15 pour 3 amplitudes différentes (7, 21, et 49 nm).



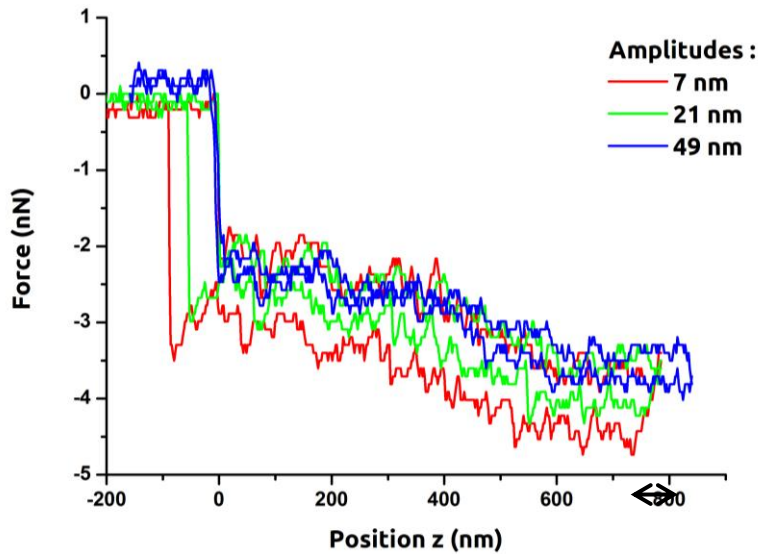


Figure VI-15 Dissipation normalisée mesurée pendant l'immersion et le retrait d'une pointe CDP35 dans le liquide ionique IL1. Les différentes courbes ont été réalisées pour 3 amplitudes différentes.

La forme de la courbe est similaire à la précédente (Figure VI-12) même si on atteint ici les limites de résolution de la mesure, car les forces mises en jeu sont beaucoup plus faibles. À faible amplitude les groupements de défauts sont bien visibles et quand l'amplitude augmente l'hystérésis de la valeur de la force entre l'aller et le retour se réduit. On obtient même que le cycle d'hystérésis se referme complètement pour  $A = 49$  nm. L'hystérésis de la force entre aller et retour en statique est mesurée (double flèche noire sur la Figure VI-15) et vaut 44 nm, il est donc logique que pour  $A = 49$  nm tous les défauts soient parcourus à chaque oscillation par la ligne de contact.

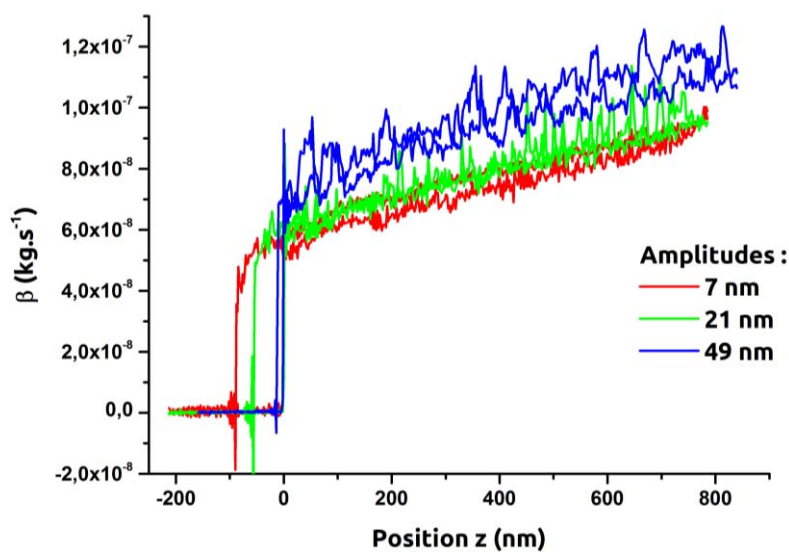


Figure VI-16 Courbes de forces obtenues pendant l'immersion et le retrait d'une pointe CDP35 dans le liquide ionique IL1, réalisées pour 3 amplitudes différentes.

La dissipation tracée sur la Figure VI-16 présente le même comportement que précédemment (augmentation progressive de la valeur avec l'amplitude et courbe dentelée) mais apparaît pour une valeur beaucoup faible de A.

Ces différentes expériences démontrent les possibilités d'études de la dynamique de la ligne de contact sur des défauts via l'utilisation de pointes différentes. En réduisant progressivement le rayon des pointes, le nombre de défaut diminue permettant de passer continument du cas d'un défaut isolé à celui d'une multitude défauts en parallèle, cas couramment rencontré macroscopiquement.

### VI.2.3 Vitesse limite de démouillage sur la fibre

Une dernière expérience présentée ici a été réalisée avec la même pointe NaugeNeedles de 60 nm de diamètre que celle utilisée dans la section VI.2.1 . Elle a été immergée dans le liquide IL29 ( $\eta = 0,5 \text{ Pa. s}$ ) 14 fois plus visqueux que celui utilisé Figure VI-12. Les courbes de forces enregistrées pour différentes amplitudes sont reportées sur la Figure VI-17.

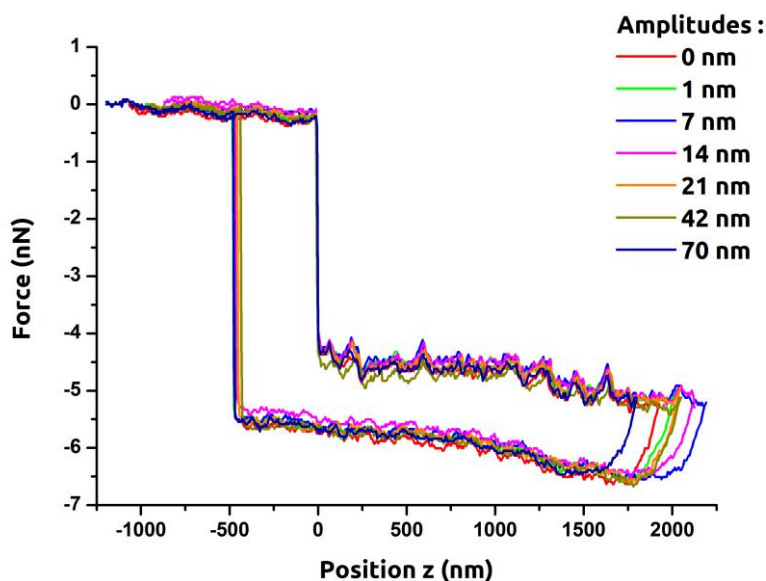


Figure VI-17 Courbes de forces obtenues pendant l'immersion et le retrait d'une pointe NaugeNeedles dans le liquide ionique IL29, réalisées pour 6 amplitudes différentes.

Contrairement à la Figure VI-12, les courbes de forces sont plus lisses et l'augmentation de l'amplitude n'a pas d'effet sur la valeur de la force. Il en va de même pour le décalage en fréquence et la dissipation qui ne sont pas reportés ici.

Une limite semble avoir été atteinte car l'amplitude (donc la vitesse) n'a plus d'effet. Macroscopiquement lorsqu'un liquide se retire d'une surface, il existe une vitesse limite au-delà de laquelle un film mince est laissé par le liquide. Cette vitesse limite peut être estimée [181] :

$$V_{lim} = \frac{1}{9\sqrt{3}l\eta} \gamma \theta^3 \quad (\text{E6.5})$$

Avec  $l$  une constante valant 15 que nous ne détaillerons pas ici et  $\theta$  l'angle de contact.

Pour nos conditions expérimentales la vitesse limite théorique est :  $V_{lim} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ m. s}^{-1}$ .

Si on prend en compte les effets de courbure [182], pour le rayon de la fibre utilisée la vitesse limite est augmentée d'un facteur 10 par rapport au cas plan. Elle est donc égale à :

$$V_{lim} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ m. s}^{-1} \quad (\text{E6.6})$$

La vitesse moyenne expérimentale pendant une oscillation de 7 nm est égale à :

$$V_{exp} = A\omega = 3,3 \times 10^{-3} \text{ m. s}^{-1} \quad (\text{E6.7})$$

La vitesse expérimentale, pour la plus petite oscillation, est légèrement supérieure à la vitesse limite au-delà de laquelle un film est entraîné lors du retrait d'un liquide. Cela peut expliquer que la force ou la dissipation ne dépendent plus de l'amplitude d'oscillation. En effet, la vitesse de la fibre est telle que la ligne de contact ne peut pas glisser dessus, et reste donc ancrée.

Notre dispositif expérimental permet d'atteindre la vitesse limite de démouillage sur une fibre. Une question intéressante serait de mesurer l'épaisseur du film entraîné par la nanofibre.

## VI.3 Conclusion

Une première expérience a permis d'étudier qualitativement la dissipation à la ligne de contact engendrée par des défauts isolés tout en faisant varier l'amplitude d'oscillation de la pointe. Afin de comparer les valeurs expérimentales aux modèles théoriques, des données plus quantitatives et une analyse plus précise sont nécessaires. D'autres expériences préliminaires ont été réalisées avec différentes pointes cylindriques dont le diamètre varie et ont montré que la ligne de contact pouvait être sondée continument du cas réel où la ligne de contact parcourt un grand nombre de défauts en même temps, au cas d'étude de l'ancrage sur un défaut isolé.

Les études préliminaires présentées dans ce chapitre démontrent que le FM-AFM couplé à l'utilisation de pointes particulières (nanotubes de carbones, pointes cylindriques très fines, etc.) permet de sonder expérimentalement des questions ouvertes jusqu'alors difficilement accessibles. Les processus dissipatifs à la ligne de contact gouvernant le mouillage d'un liquide sur une surface font encore débat, ce type d'expérience pourra à terme apporter des données quantitatives permettant de valider et d'affiner les modèles théoriques. Pour cela, les mesures de déflexion sont également précieuses car elles permettent d'estimer la taille et la densité des défauts sur le tube et de les corrélés aux mesures de dissipation.



# Conclusion

Ces travaux de recherche ont montré que des techniques avancées de microscopies couplées à l'utilisation de nanosondes non conventionnelles (nanocylindres, nanotubes de carbone) permettent de faire des mesures précises de nanorhéologie passives ou actives, de sonder quantitativement l'interface liquide, et d'aborder expérimentalement des problèmes ouverts de la physique du mouillage à la ligne de contact.

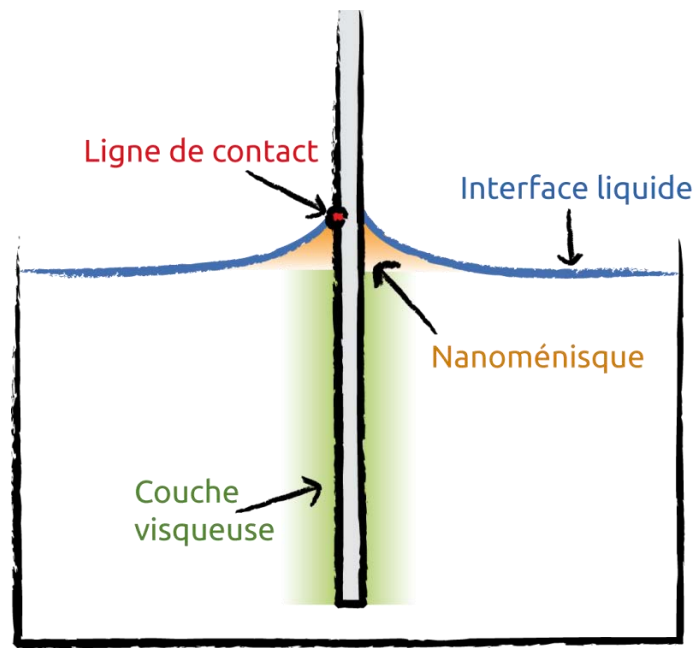


Figure B-1 Représentation schématique de l'expérience et des différentes contributions étudiées lors de l'immersion du cylindre.

Dans un premier temps, la couche visqueuse mise en mouvement par l'oscillation de la fibre (mesure active) a été sondée et ses propriétés rhéologiques étudiées. Une dépendance nette en fonction de la viscosité du liquide a été observée et un modèle théorique prenant en compte la géométrie cylindrique du nanocylindre a été développé. Tous nos résultats, obtenus à la fois par des mesures de masse ajoutée et de coefficient de friction, aussi bien pour le mode fondamental du levier que pour son second mode de résonance, sont bien décrits par le modèle. De plus, les résultats d'une expérience réalisée à l'ENS Lyon utilisant une microfibre et sondant la couche visqueuse à l'aide du bruit thermique (mesure passive) confortent l'utilisation de ce modèle sur une grande gamme de mesure. Le modèle permet également d'estimer l'épaisseur de la couche visqueuse qui dans le cas de sondes nanométriques est fortement diminuée par les effets de courbure. Un écart par rapport au modèle théorique est toutefois mis en évidence. Il peut s'interpréter en introduisant un glissement à la paroi, qui pourrait être dû à la structure particulière des liquides étudiés. Dans l'état actuel, la précision des mesures FM-AFM n'est pas suffisante pour les exploiter dans le but de mesurer des longueurs de glissement. Des mesures complémentaires sont en cours, sur certains liquides ioniques, sur une machine à surface de force

à l'Institut Lumière Matière à Lyon, groupe qui possède une grande expertise dans la mesure de longueurs de glissement. La confrontation de ces résultats à nos mesures permettra d'évaluer la pertinence du FM-AFM pour étudier le glissement.

L'effet du confinement a été étudié en immergeant les cylindres dans des puits micrométriques. Les résultats obtenus sont cohérents mais restent à affiner par des expériences plus systématiques. Le FM-AFM est donc un outil très pertinent et quantitatif pour sonder les propriétés rhéologiques à l'échelle du micromètre.

Le développement de l'AFM au service de la microrhéologie pourrait permettre l'étude de liquides complexes (polymères, colloïdes, etc.), et avec le développement des sondes à très hautes fréquences, permettant ainsi de réduire l'épaisseur de la couche visqueuse mise en mouvement, la rhéologie des liquides pourra être étudiée à l'échelle du nanomètre.

L'interface liquide, déformée par le ménisque créé lors de l'immersion de la fibre, a été étudiée et sa raideur déterminée de façon cohérente par deux mesures différentes du FM-AFM. Une dépendance en fonction de la tension de surface du liquide a été mise en évidence et interprétée quantitativement par un modèle théorique. L'utilisation de puits micrométriques a permis de sonder la raideur de l'interface en fonction de son confinement. L'augmentation de la raideur lorsque l'extension latérale  $l$  du ménisque décroît peut être décrite par une loi en  $1/\ln l$  sur 5 ordres de grandeur. Cet effet est observé à longue distance, une fibre de quelques nanomètres est capable de sentir un ancrage de son interface à plusieurs centaines de micromètres, ce qui montre bien la prédominance des forces capillaires à cette échelle. Il serait intéressant d'appliquer cette technique à l'étude d'interfaces complexes, par exemple en présence de surfactants, pour y sonder localement ses propriétés surfaciques. L'étude d'interfaces liquide/liquide est également envisageable en immergeant complètement le levier (AFM en milieu liquide) et en venant sonder une interface, par exemple une paroi cellulaire.

Si l'on combine les résultats sur la mécanique de l'interface et ceux présentés au chapitre précédent, il apparaît que le FM-AFM peut permettre de mesurer simultanément, par une expérience relativement simple à effectuer, la tension superficielle (à partir du décalage en fréquence) et la viscosité d'un liquide (à partir de la dissipation). Il n'existe à notre connaissance qu'une méthode basée sur la diffusion superficielle de la lumière permettant d'acquérir ces deux informations simultanément [183]. La mesure par FM-AFM est cependant beaucoup plus simple à mettre en œuvre et peut, de plus, être appliquée sur de très petits volumes de liquides. Il reste toutefois à améliorer la précision de la mesure qui, dans l'état, est bien moins bonne que celle



obtenue par des viscosimètres et tensiomètres commerciaux. Avec les leviers utilisés dans cette étude, la gamme de viscosité accessible à la mesure couvre 3 ordres de grandeur allant de 1 mPa.s à 1 Pa.s. L'utilisation de leviers plus raides devrait permettre aisément d'étendre la gamme vers les liquides plus visqueux.

La microscopie électronique, couplée à l'utilisation de robots micromanipulateurs permettant une précision de positionnement nanométrique a permis de visualiser des nanoménisques et de valider la forme de leur profil par un modèle théorique. Il s'agit d'un apport important par rapport aux mesures AFM pour lesquelles il est nécessaire de faire des hypothèses sur la forme du ménisque pour interpréter les données. En parallèle de la visualisation du ménisque, la force capillaire peut être enregistrée avec une bonne précision à l'aide de cellules de force capacitives. Des développements récents en microscopie électronique donnent accès à l'étude de liquides ordinaires sous vide (nano-aquarium [116]). Ainsi l'utilisation de liquides ioniques résistant au vide n'est plus nécessaire et nous pourrions peut-être nous affranchir des artefacts observés comme le changement de comportement de ces liquides sous le faisceau électronique. Le couplage de ces méthodes de visualisation avec l'utilisation de nanomanipulateurs et capteurs ouvre la voie à une nouvelle méthode expérimentale de caractérisation de l'interface liquide jusqu'à la ligne de contact.

Enfin des études préliminaires ont montré l'étendue des possibilités de l'utilisation du FM-AFM à dessein de la compréhension de la physique de la ligne de contact. La description théorique de l'énergie dissipée dans le coin du liquide est sujette à discussion et peu de méthodes expérimentales donnent accès à une mesure quantitative de cette énergie. La physique de la ligne de contact est pourtant prédominante dans les phénomènes de mouillage. L'utilisation de nanotube comme sonde a permis de mesurer la dissipation à la ligne de contact sur une surface sans défaut et celle engendrée par un défaut unique. D'autres nanocylindres de tailles et compositions différentes permettent de sonder la dissipation du cas d'école d'un défaut isolé jusqu'au cas réel d'une multitude de défauts parcourus simultanément par la ligne de contact. Les mesures de forces donnent accès à la caractérisation des défauts (taille et densité) rendant possible leur corrélation avec la dissipation enregistrée. Des études systématiques et quantitatives sont nécessaires pour mesurer précisément l'énergie dissipée à la ligne de contact et ainsi mieux décrire et comprendre le mouillage d'un liquide sur une surface.

La question que tout un chacun se pose en regardant distraitemment la pluie glisser sur la vitre du TGV, se demandant pourquoi les gouttes ne vont pas à la vitesse du train, pourrait alors obtenir quelques éléments de réponse.

# Annexe 1

Programme Matlab permettant d'extraire le profil du ménisque à partir d'une image MEB et de l'ajuster à l'aide d'une fonction chaînette.

```
clear all;
close all;

%Ouverture de l'image en matrice
[f,p]=uigetfile('*.','Choisissez l'image à traiter');
A=imread([p,f]);
%L'utilisateur clique pour définir l'échelle.
[h_ech,l_ech,p_ech]=size(A);
imagesc(A(h_ech-100:h_ech,l_ech-600:l_ech))
text(10,50,{'Marquez par 2 traits verticaux la barre
d''échelle.'},'FontWeight','bold','BackgroundColor',[1 1 1])
b=ginput(2);
e=inputdlg('Entrez la valeur en µm :','Barre d''échelle',[1 25]);
e0=str2num(e{1});
e=e0/(abs(b(2)-b(1))); %Facteur de conversion en µm/pixel

imagesc(A)
%Choix de l'orientation de la pointe
list_orientation={'--> Vers la droite','.| Vers le bas','<-- Vers la
gauche','`|Vers le haut'};
orient=listdlg('liststring',list_orientation,'Name','Direction','promptstri
ng','Vers quelle direction est orientée la pointe ?','listsize',[300
160],'SelectionMode','single');

%Si vers la gauche
if orient==3
    for i=1:l_ech
        B(:,i,:)=A(:,l_ech-i+1,:);
    end
    A=B;
end
%Si vers le bas
if orient==2
```

```

    for i=1:h_ech
        B(:,i,:)=A(i,:,:);
    end
    A=B;
end
%Si vers le haut
if orient==4
    for i=1:h_ech
        B(:,i,:)=A(h_ech-i+1,:,:);
    end
    A=B;
end

clear B;
%L'utilisateur clique pour "enlever" la partie haute de la pointe.
imagesc(A)
text(10,50,{'Marquez par le trait vertical la zone à supprimer à gauche'
'(partie gauche de la pointe qui ne trempe pas).'}, 'FontWeight', 'bold', 'BackgroundColor', [1 1 1])
b=ginput(1);
bh=round(b(1)); %Bord Haut
%L'utilisateur clique sur les bords de la pointe (gauche (ou bas) et droit (ou haut)).
imagesc(A)
text(10,22, 'Marquez par le trait horizontal les deux jonctions
pointe/ménisque.', 'FontWeight', 'bold', 'BackgroundColor', [1 1 1])
b=ginput(2);
bd=round(min(b(3),b(4))); %Bord Droit
bg=round(max(b(3),b(4))); %Bord Gauche

A=double(A); %Conversion en double pour pouvoir travailler dessus

button=questdlg('Voulez-vous chercher le seuil optimal [0 255] ?', 'Seuil
optimal ?', 'Oui', 'Non', 'Au revoir', 'Non');

while button=='Oui'
    seuil=inputdlg({'Seuil initial :', 'Seuil final :', 'Incrément
:'}, 'Recherchez le seuil de détection [0 255]', [1 20], {'20', '80', '10'});
    s1=str2num(seuil{1});
    s2=str2num(seuil{2});
    s3=str2num(seuil{3});
    n=0; %Sert aux subplot
    for s=s1:s3:s2
        h=size(A,1)-39; %Retourne le ménisque horizontalement en coupant la
légende
        for i=1:h %On boucle les lignes
            for j=bh:size(A,2) %On boucle chaque point de la ligne
                k=j-1;
                if ((A(i,j)-A(i,k)))>s
                    B(h)=j; %Vecteur 1D final
                    break
                end
            end
            h=h-1;
        end
        B=size(A,2)-B; %On remet le ménisque vers le haut
        %Affiche 4 plot par 4 plots
        % n=n+1;
        % if n==5
        %     n=1;
        %     pause
    end
end

```

```

        % end
        % subplot(2,2,n)
        %Afficher tous les plots en meme temps
        n=n+1;
        q=(ceil(sqrt((s2-s1)/s3+1)));
        subplot(q,q,n)
        plot(B)
        title(s)
    end
    pause
    bouton=questdlg('Voulez-vous continuer à optimiser le seuil ?', 'Seuil
    optimal ?', 'Oui', 'Non', 'Au revoir', 'Non');
end

s=inputdlg('Seuil :','Définissez le seuil de détection [0 255]',[1
10],{'50'});
s=str2num(s{1});
%Partie droite du ménisque (haute).
h=bd; %Retourne le ménisque horizontalement
for i=1:h %On boucle les lignes
    for j=bh:size(A,2) %On boucle chaque point de la ligne
        k=j-1;
        if ((A(i,j)-A(i,k)))>s
            Bd(h)=j; %Vecteur 1D final
            break
        end
    end
    h=h-1;
end
%Partie gauche du ménisque (basse).
h=1;
for i=bg:size(A,1)-39 %On boucle les lignes en coupant la légende
    for j=bh:size(A,2) %On boucle chaque point de la ligne
        k=j-1;
        if ((A(i,j)-A(i,k)))>s
            Bg(h)=j; %Vecteur 1D final
            break
        end
    end
    h=h+1;
end
Bd=size(A,2)-Bd; %On remet les ménisques vers le haut
Bg=size(A,2)-Bg;
clf
subplot(1,2,1)
plot(Bg)
title([f, ' - Ménisque gauche'])
subplot(1,2,2)
plot(Bd)
title([f, ' - Ménisque droit'])

%Soustraction
boutonS=questdlg('Voulez-vous soustraire ?', 'Soustraire
?', 'Oui', 'Non', 'Oui');
if boutonS=='Oui'
    %Ouverture de l'image en matrice
    [fS,pS]=uigetfile('*.','Choisissez l'image à soustraire');
    AS=imread([pS,fS]);

    %Orientation de l'image à soustraire

```

```

%Si vers la gauche
if orient==3
    for i=1:l_ech
        BS(:,i,:)=AS(:,l_ech-i+1,:);
    end
    AS=BS;
end
%Si vers le bas
if orient==2
    for i=1:h_ech
        BS(:,i,:)=AS(i,:,:);
    end
    AS=BS;
end
%Si vers le haut
if orient==4
    for i=1:h_ech
        BS(:,i,:)=AS(h_ech-i+1,:,:);
    end
    AS=BS;
end

clear BS;

AS=double(AS); %Conversion en double pour pouvoir travailler dessus
%Partie droite du ménisque (haute).
h=bd; %Retourne le ménisque horizontalement
for i=1:h %On boucle les lignes
    for j=bh:size(AS,2) %On boucle chaque point de la ligne
        k=j-1;
        if ((AS(i,j)-AS(i,k)))>s
            BdS(h)=j; %Vecteur 1D final
            break
        end
    end
    h=h-1;
end
%Partie gauche du ménisque (basse).
h=1;
for i=bg:size(AS,1)-39 %On boucle les lignes en coupant la légende
    for j=bh:size(AS,2) %On boucle chaque point de la ligne
        k=j-1;
        if ((AS(i,j)-AS(i,k)))>s
            BgS(h)=j; %Vecteur 1D final
            break
        end
    end
    h=h+1;
end
BdS=size(AS,2)-BdS; %On remet les ménisques vers le haut
BgS=size(AS,2)-BgS;
%On Soustraie pour obtenir le profil des Ménisques
Md=Bd-BdS;
Mg=Bg-BgS;
%On plot
figure
subplot(1,2,1)
plot(Mg)
title([f, ' - Ménisque gauche'])
subplot(1,2,2)
plot(Md)

```

```

title([f, ' - Ménisque droit'])

else
    Md=Bd;
    Mg=Bg;
end

%%!%% %Fit
buttonF=questdlg('Quel ménisque voulez-vous fitez ?', 'Fit', 'Le droit', 'Le gauche', 'Les deux mon capitaine', 'Le droit');

if buttonF=='Le droit'
    hm=max(Md);
    b=round(abs(bg-bd)/2); %Rayon de la pointe
    m=length(Md);
    Md(b:m+b-1)=Md(1:m);
    Md(1:b-1)=0; %On décale la courbe pour faire apparaître le rayon de la pointe.
    r=[0:1:m+b-2];
    msgbox('Calcul en cours, veuillez patienter...', '', 'help')
    %%!%%
    for h=hm-50:1:hm+100 %%ICI !%%
        for c=1:1:b+5 %%ET ICI !%%
            z=-c*acosh(r/c)+h;
            if c<=b
                W(h,c)=sum((z(b:m+b-1)-Md(b:m+b-1)).^2);
            else
                W(h,c)=sum((z(c:m+b-1)-Md(c:m+b-1)).^2);
            end
            Z(h,c,:)=z;
        end
    end
    W(W==0)=99999999; %On remplit toutes les autres valeurs de h et c qui n'ont pas été calculées
    [vh,h]=min(min(W,[],2)) %On trouve la valeur minimale et on extraie h
    [vc,c]=min(min(W,[],1)) %puis c
    for i=1:1:length(z)
        zf(i)=Z(h,c,i); %On extraie la courbe du fit optimal
    end

    %Conversion en µm
    figure
    hold on
    b=b*e;
    h=h*e;
    c=c*e;
    r=r*e;
    Md=Md*e;
    zf=zf*e;
    plot(r,Md, '.')
    plot(r,zf, 'r')
    title([f, ' - Profil du ménisque droit'])
    xlabel('Distance du centre de la pointe (µm)')
    ylabel('Hauteur (µm)')
    legend('Expérimental', 'Modèle ajusté')

```

```

    msgbox('Et voilà :) Les valeurs s''affichent dans la fenêtre de
commande. Si le fit n''est pas bon, veuillez changer les paramètres des
boucles de h et de c dans le programme.', '', 'help')
    ['Le rayon de la pointe mesuré est égal à ', num2str(b), '
µm', char(10), 'Le moindre écart au carré est égal à
', num2str(vh), char(10), 'Le paramètre h (hauteur) est égal à ', num2str(h), '
µm', char(10), 'Le paramètre c (rayon à angle nul) est égal à ', num2str(c), '
µm']

end
if buttonF=='Le gauche '
    hm=max(Mg);
    b=round(abs(bg-bd)/2); %Rayon de la pointe
    m=length(Mg);
    Mg(b:m+b-1)=Mg(1:m);
    Mg(1:b-1)=0; %On décale la courbe pour faire apparaître le rayon de la
pointe.
    r=[0:1:m+b-2];
    msgbox('Calcul en cours, veuillez patienter...', '', 'help')
    %%!%%
    for h=hm-10:1:hm+100 %%ICI !%%
        for c=1:1:b+5 %%ET ICI !%%
            z=-c*acosh(r/c)+h;
            if c<=b
                W(h,c)=sum((z(b:m+b-1)-Mg(b:m+b-1)).^2);
            else
                W(h,c)=sum((z(c:m+b-1)-Mg(c:m+b-1)).^2);
            end
            Z(h,c,:)=z;
        end
    end
    end
    W(W==0)=99999999; %On remplit toutes les autres valeurs de h et c qui
n'ont pas été calculées
    [vh,h]=min(min(W,[],2)) %On trouve la valeur minimale et on extraie h
    [vc,c]=min(min(W,[],1)) %puis c
    for i=1:1:length(z)
        zf(i)=Z(h,c,i); %On extraie la courbe du fit optimal
    end

    %Conversion en µm
    figure
    hold on
    b=b*e;
    h=h*e;
    c=c*e;
    r=r*e;
    Mg=Mg*e;
    zf=zf*e;
    plot(r,Mg, '.')
    plot(r,zf, 'r')
    title([' - Profil du ménisque gauche'])
    xlabel('Distance du centre de la pointe (µm)')
    ylabel('Hauteur (µm)')
    legend('Expérimental', 'Modèle ajusté')

    msgbox('Et voilà :) Les valeurs s''affichent dans la fenêtre de
commande. Si le fit n''est pas bon, veuillez changer les paramètres des
boucles de h et de c dans le programme.', '', 'help')
    ['Le rayon de la pointe mesuré est égal à ', num2str(b), '
µm', char(10), 'Le moindre écart au carré est égal à

```

```

', num2str(vh), char(10), 'Le paramètre h (hauteur) est égal à ', num2str(h), '
µm', char(10), 'Le paramètre c (rayon à angle nul) est égal à ', num2str(c), '
µm']

end

if buttonF=='Les deux mon capitaine'

    %Le droit
    hmd=max(Md);
    b=round(abs(bg-bd)/2); %Rayon de la pointe
    md=length(Md);
    Md(b:md+b-1)=Md(1:md);
    Md(1:b-1)=0; %On décale la courbe pour faire apparaitre le rayon de la
    pointe.
    rd=[0:1:md+b-2];
    msgbox('Calcul en cours pour le ménisque droit, veuillez
    patienter...', '', 'help')
    %%!%%
    for h=1:1:(hmd+100)*2 %%ICI !%%
        for c=1:1:(b+10)*2 %%ET ICI !%%
            z=-c/2*acosh(rd/c*2)+h/2;
            if c/2<=b
                Wd(h,c)=sum((z(b:md+b-1)-Md(b:md+b-1)).^2);
            else
                Wd(h,c)=sum((z(c:md+b-1)-Md(c:md+b-1)).^2);
            end
            Zd(h,c,:)=z;
        end
    end
    Wd(Wd==0)=99999999; %On remplit toutes les autres valeurs de h et c qui
    n'ont pas été calculées
    [vh,hd]=min(min(Wd,[],2)) %On trouve la valeur minimale et on extraie h
    [vc,cd]=min(min(Wd,[],1)) %puis c
    for i=1:1:length(z)
        zfd(i)=Zd(hd,cd,i); %On extraie la courbe du fit optimal
    end

    %Conversion en µm
    figure
    hold on
    b=b*e;
    hd=hd*e/2;
    cd=cd*e/2;
    rd=rd*e;
    Md=Md*e;
    zfd=zfd*e;
    plot(rd,Md, '.')
    plot(rd,zfd, 'r')
    title([f, ' - Profil du ménisque droit'])
    xlabel('Distance du centre de la pointe (µm)')
    ylabel('Hauteur (µm)')
    legend('Expérimental', 'Modèle ajusté')

    msgbox('Et voilà pour le droit :) Les valeurs s'affichent dans la
    fenêtre de commande. Si le fit n'est pas bon, veuillez changer les
    paramètres des boucles de h et de c dans le programme.', '', 'help')
    ['[Droit] Le rayon de la pointe mesuré est égal à ', num2str(b), '
    µm', char(10), '[Droit] Le moindre écart au carré est égal à ',
    num2str(vh), char(10), '[Droit] Le paramètre h (hauteur) est égal à ',

```



```

num2str(hd), ' µm', char(10), '[Droit] Le paramètre c (rayon à angle nul) est
égal à ', num2str(cd), ' µm']

%Le gauche
hmg=max(Mg);
b=round(abs(bg-bd)/2); %Rayon de la pointe
mg=length(Mg);
Mg(b:mg+b-1)=Mg(1:mg);
Mg(1:b-1)=0; %On décale la courbe pour faire apparaître le rayon de la
pointe.
rg=[0:1:mg+b-2];
msgbox('Calcul en cours pour le ménisque gauche, veuillez
patienter...', '', 'help')
%%!%%
for h=1:1:hmg+100 %%ICI !%%
    for c=1:1:b+10 %%ET ICI !%%
        z=-c*acosh(rg/c)+h;
        if c<=b
            Wg(h,c)=sum((z(b:mg+b-1)-Mg(b:mg+b-1)).^2);
        else
            Wg(h,c)=sum((z(c:mg+b-1)-Mg(c:mg+b-1)).^2);
        end
        Zg(h,c,:)=z;
    end
end
Wg(Wg==0)=99999999; %On remplit toutes les autres valeurs de h et c qui
n'ont pas été calculées
[vh,hg]=min(min(Wg,[],2)) %On trouve la valeur minimale et on extraie h
[vc,cg]=min(min(Wg,[],1)) %puis c
for i=1:1:length(z)
    zfg(i)=Zg(hg,cg,i); %On extrait la courbe du fit optimal
end

%Conversion en µm
figure
hold on
b=b*e;
hg=hg*e;
cg=cg*e;
rg=rg*e;
Mg=Mg*e;
zfg=zfg*e;
plot(rg,Mg, '.')
plot(rg,zfg, 'r')
title([f, ' - Profil du ménisque gauche'])
xlabel('Distance du centre de la pointe (µm)')
ylabel('Hauteur (µm)')
legend('Expérimental', 'Modèle ajusté')

msgbox('Et voilà pour le gauche :) Les valeurs s'affichent dans la
fenêtre de commande. Si le fit n'est pas bon, veuillez changer les
paramètres des boucles de h et de c dans le programme.', '', 'help')
['[Gauche] Le rayon de la pointe mesuré est égal à ', num2str(b), '
µm', char(10), '[Gauche] Le moindre écart au carré est égal à ',
num2str(vh), char(10), '[Gauche] Le paramètre h (hauteur) est égal à ',
num2str(hg), ' µm', char(10), '[Gauche] Le paramètre c (rayon à angle nul) est
égal à ', num2str(cg), ' µm']

end

```

# Bibliographie

- [1] P. Lambert, "Surface Tension Effects in Microsystems: Engineering Below the Capillary Length," *Microtechnology and MEMS*, 2013.
- [2] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature*, vol. 442, pp. 368-373, Jul 2006.
- [3] T. M. Squires and S. R. Quake, "Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale," *Reviews of Modern Physics*, vol. 77, pp. 977-1026, Jul 2005.
- [4] H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari, "Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 36, pp. 381-411, 2004.
- [5] P. S. Dittrich and A. Manz, "Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery," *Nature Reviews Drug Discovery*, vol. 5, pp. 210-218, Mar 2006.
- [6] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, "Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions," *Annual Review of Fluid Mechanics, Vol 45*, vol. 45, pp. 269-292, 2013 2013.
- [7] F. K. Balagadde, L. C. You, C. L. Hansen, F. H. Arnold, and S. R. Quake, "Long-term monitoring of bacteria undergoing programmed population control in a microchemostat," *Science*, vol. 309, pp. 137-140, Jul 1 2005.
- [8] F. C. MacKintosh and C. F. Schmidt, "Microrheology," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 4, pp. 300-307, Aug 1999.
- [9] T. A. Waigh, "Microrheology of complex fluids," *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, pp. 685-742, Mar 2005.
- [10] R. Brown, "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general

- existence of active molecules in organic and inorganic bodies.," vol. 4, ed: Philosophical Magazine, 1828, pp. 161-173.
- [11] T. M. Squires and T. G. Mason, "Fluid Mechanics of Microrheology," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 42, pp. 413-438, 2010 2010.
- [12] D. DeVecchio and B. Bhushan, "Localized surface elasticity measurements using an atomic force microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, pp. 4498-4505, Dec 1997.
- [13] J. P. Aime, Z. Elkaakour, C. Odin, T. Bouhacina, D. Michel, J. Curely, *et al.*, "Comments on the use of the force mode in atomic-force microscopy for polymer-films" *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 754-762, Jul 15 1994.
- [14] R. E. Mahaffy, C. K. Shih, F. C. MacKintosh, and J. Kas, "Scanning probe-based frequency-dependent microrheology of polymer gels and biological cells," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 880-883, Jul 24 2000.
- [15] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. vanZanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo, "Particle tracking microrheology of complex fluids," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 3282-3285, Oct 27 1997.
- [16] Y. Tseng, T. P. Kole, and D. Wirtz, "Micromechanical mapping of live cells by multiple-particle-tracking microrheology," *Biophysical Journal*, vol. 83, pp. 3162-3176, Dec 2002.
- [17] J. L. Harden and V. Viasnoff, "Recent advances in DWS-based micro-rheology," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 438-445, Nov 2001.
- [18] T. Gisler and D. A. Weitz, "Tracer microrheology in complex fluids," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 3, pp. 586-592, Dec 1998.
- [19] B. Schnurr, F. Gittes, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt, "Determining microscopic viscoelasticity in flexible and semiflexible polymer networks from thermal fluctuations," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 7781-7792, Dec 15 1997.
- [20] X. M. Xiong, S. O. Guo, Z. L. Xu, P. Sheng, and P. Tong, "Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology," *Physical Review E*, vol. 80, p. 8, Dec 2009.
- [21] C. Devailly, J. Laurent, A. Steinberger, L. Bellon, and S. Ciliberto, "Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe," *Epl*, vol. 106, Jun 2014.
- [22] T. R. Strick, M. N. Dessinges, G. Charvin, N. H. Dekker, J. F. Allemand, D. Bensimon, *et al.*, "Stretching of macromolecules and proteins," *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, pp. 1-45, Jan 2003.
- [23] F. G. Schmidt, F. Ziemann, and E. Sackmann, "Shear field mapping in actin networks by using magnetic tweezers," *European Biophysics Journal with Biophysics Letters*, vol. 24, pp. 348-353, 1996 1996.
- [24] K. Svoboda and S. M. Block, "Biological applications of optical forces," *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, vol. 23, pp. 247-285, 1994 1994.

- [25] C. Hansen and S. R. Quake, "Microfluidics in structural biology: smaller, faster... better," *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 13, pp. 538-544, Oct 2003.
- [26] S. P. Jarvis, T. Ishida, T. Uchihashi, Y. Nakayama, and H. Tokumoto, "Frequency modulation detection atomic force microscopy in the liquid environment," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 72, pp. S129-S132, Mar 2001.
- [27] T. Fukuma, "Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, p. 18, Jun 2010.
- [28] C. M., "Oscillations tournantes d'un solide de révolution en contact avec un fluide de révolution en contact avec un fluide visqueux," vol. 105, ed: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1887, pp. 1064-1067.
- [29] P. Cicuta and A. M. Donald, "Microrheology: a review of the method and applications," *Soft Matter*, vol. 3, pp. 1449-1455, 2007 2007.
- [30] D. Tabor and R. Winterton, "The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 312, pp. 435-450, 1969.
- [31] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces," 1992.
- [32] J. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, *et al.*, "Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, p. 16, Mar 2010.
- [33] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, "Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 4, Feb 2005.
- [34] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 930-933, Mar 3 1986.
- [35] N. Garti and A. Aserin, "Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 65, pp. 37-69, May 1996.
- [36] M. Sickert and F. Rondelez, "Shear viscosity of Langmuir monolayers in the low-density limit," *Physical Review Letters*, vol. 90, Mar 2003.
- [37] M. Sickert, F. Rondelez, and H. A. Stone, "Single-particle Brownian dynamics for characterizing the rheology of fluid Langmuir monolayers," *Epl*, vol. 79, 2007.
- [38] A. Tay, C. Thibierge, D. Fournier, C. Fretigny, F. Lequeux, C. Monteux, *et al.*, "Probing thermal waves on the free surface of various media: Surface fluctuation specular reflection spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, Oct 2008.
- [39] P. G. de Gennes, "Wetting - Statics and dynamics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, pp. 827-863, 1985 1985.
- [40] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, "Wetting and spreading," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 739-805, Apr-Jun 2009.

- [41] R. G. Cox, "The dynamics of the spreading of liquids on a solid-surface .1. viscous-flow," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 168, pp. 169-194, Jul 1986.
- [42] T. D. Blake and J. M. Haynes, "KINETICS OF LIQUID/LIQUID DISPLACEMENT," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 30, pp. 421-&, 1969.
- [43] N. A. Patankar, "Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars," *Langmuir*, vol. 20, pp. 8209-8213, Sep 2004.
- [44] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarcuhu, "Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale," *Physical Review Letters*, vol. 106, Mar 29 2011.
- [45] P. Paolino, F. A. A. Sandoval, and L. Bellonb, "Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, Sep 2013.
- [46] F. J. Giessibl, "High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 3956-3958, Dec 28 1998.
- [47] F. J. Giessibl and B. M. Trafas, "Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh-vacuum," *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, pp. 1923-1929, Jun 1994.
- [48] T. Goddenhenrich, H. Lemke, U. Hartmann, and C. Heiden, "FORCE MICROSCOPE WITH CAPACITIVE DISPLACEMENT DETECTION," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 8, pp. 383-387, Jan-Feb 1990.
- [49] R. Garcia and R. Perez, "Dynamic atomic force microscopy methods," *Surface Science Reports*, vol. 47, pp. 197-301, 2002.
- [50] V. Shahin, Y. Ludwig, C. Schafer, D. Nikova, and H. Oberleithner, "Glucocorticoids remodel nuclear envelope structure and permeability," *Journal of Cell Science*, vol. 118, pp. 2881-2889, Jul 1 2005.
- [51] W. Thomson, vol. 7, ed: *Proc. R. Soc. Edinburgh*, 1870, pp. 63-68.
- [52] L. R. Fisher, R. A. Gamble, and J. Middlehurst, "The kelvin equation and the capillary condensation of water," *Nature*, vol. 290, pp. 575-576, 1981 1981.
- [53] A. P. Bowles, Y. T. Hsia, P. M. Jones, L. R. White, and J. W. Schneider, "Quasi-Equilibrium AFM Measurement of Disjoining Pressure in Lubricant Nanofilms II: Effect of Substrate Materials," *Langmuir*, vol. 25, pp. 2101-2106, Feb 2009.
- [54] D. L. Malotky and M. K. Chaudhury, "Investigation of capillary forces using atomic force microscopy," *Langmuir*, vol. 17, pp. 7823-7829, Dec 2001.
- [55] L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto, and J. Crassous, "Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation," *Nature*, vol. 396, pp. 735-737, Dec 1998.
- [56] S. K. Chilamakuri and B. Bhushan, "A comprehensive kinetic meniscus model for prediction of long-term static friction," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 4649-4656, Oct 1999.

- [57] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surface Science Reports*, vol. 59, pp. 1-152, Oct 2005.
- [58] H. J. Butt and M. Kappl, "Normal capillary forces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 146, pp. 48-60, Feb 2009.
- [59] T. Thundat, X. Y. Zheng, G. Y. Chen, S. L. Sharp, R. J. Warmack, and L. J. Schowalter, "Characterization of atomic-force microscope tips by adhesion force measurements," *Applied Physics Letters*, vol. 63, pp. 2150-2152, Oct 1993.
- [60] M. Y. He, A. S. Blum, D. E. Aston, C. Buenviaje, R. M. Overney, and R. Luginbuhl, "Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 1355-1360, Jan 2001.
- [61] A. A. Feiler, J. Stiernstedt, K. Theander, P. Jenkins, and M. W. Rutland, "Effect of capillary condensation on friction force and adhesion," *Langmuir*, vol. 23, pp. 517-522, Jan 2007.
- [62] M. Farshchi-Tabrizi, M. Kappl, and H. J. Butt, "Influence of humidity on adhesion: An atomic force microscope study," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, pp. 181-203, 2008.
- [63] D. B. Asay and S. H. Kim, "Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 5, May 2006.
- [64] E. Sahagun, P. Garcia-Mochales, G. M. Sacha, and J. J. Saenz, "Energy dissipation due to capillary interactions: Hydrophobicity maps in force microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 4, Apr 2007.
- [65] X. D. Xiao and L. M. Qian, "Investigation of humidity-dependent capillary force," *Langmuir*, vol. 16, pp. 8153-8158, Oct 2000.
- [66] M. Kober, E. Sahagun, P. Garcia-Mochales, F. Briones, M. Luna, and J. J. Saenz, "Nanogeometry Matters: Unexpected Decrease of Capillary Adhesion Forces with Increasing Relative Humidity," *Small*, vol. 6, pp. 2725-2730, Dec 2010.
- [67] L. Fabie, H. Durou, and T. Ondarcuhu, "Capillary Forces during Liquid Nanodispensing," *Langmuir*, vol. 26, pp. 1870-1878, Feb 2 2010.
- [68] M. M. Yazdanpanah, M. Hosseini, S. Pabba, S. M. Berry, V. V. Dobrokhotov, A. Safir, *et al.*, "Micro-Wilhelmy and Related Liquid Property Measurements Using Constant-Diameter Nanoneedle-Tipped Atomic Force Microscope Probes," *Langmuir*, vol. 24, pp. 13753-13764, Dec 2 2008.
- [69] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, "Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 4, May 2004.
- [70] P. Paolino and L. Bellon, "Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement," *Nanotechnology*, vol. 20, Oct 7 2009.
- [71] P. Paolino, B. Tiribilli, and L. Bellon, "Direct measurement of spatial modes of a microcantilever from thermal noise," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, Nov 1 2009.

- [72] C. Devailly, J. Laurent, A. Steinberger, L. Bellon, and S. Ciliberto, "Microrheology measurements with a hanging-fiber AFM probe," 2013/11/09 2013.
- [73] J. Buchoux, L. Bellon, S. Marsaudon, and J. P. Aime, "Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy," *European Physical Journal B*, vol. 84, pp. 69-77, Nov 2011.
- [74] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, "Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100-Å scale," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, pp. 4723-4729, May 15 1987.
- [75] S. N. Magonov, V. Elings, and M. H. Whangbo, "Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy," *Surface Science*, vol. 375, pp. L385-L391, Apr 1 1997.
- [76] J. Tamayo and R. Garcia, "Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2394-2396, Oct 1997.
- [77] R. Garcia, J. Tamayo, M. Calleja, and F. Garcia, "Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 66, pp. S309-S312, Mar 1998.
- [78] A. Noy, C. H. Sanders, D. V. Vezenov, S. S. Wong, and C. M. Lieber, "Chemically-sensitive imaging in tapping mode by chemical force microscopy: Relationship between phase lag and adhesion," *Langmuir*, vol. 14, pp. 1508-1511, Mar 31 1998.
- [79] F. Dubourg, S. Kopp-Marsaudon, P. Leclere, R. Lazzaroni, and J. P. Aime, "Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip," *European Physical Journal E*, vol. 6, pp. 387-397, Dec 2001.
- [80] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings, "Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 2613-2615, May 1998.
- [81] L. Zitzler, S. Herminghaus, and F. Mugele, "Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy," *Physical Review B*, vol. 66, Oct 15 2002.
- [82] S. Gomez-Monivas, J. J. Saenz, M. Calleja, and R. Garcia, "Field-induced formation of nanometer-sized water bridges," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 4, Aug 2003.
- [83] A. Maali, T. Cohen-Bouhacina, G. Couturier, and J. P. Aime, "Oscillatory dissipation of a simple confined liquid," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 4, Mar 2006.
- [84] S. de Beer, D. van den Ende, and F. Mugele, "Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy," *Nanotechnology*, vol. 21, Aug 13 2010.
- [85] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, and D. Rugar, "Frequency-modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp. 668-673, Jan 15 1991.
- [86] F. J. Giessibl, "Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 16010-16015, Dec 15 1997.

- [87] F. J. Giessibl, "Advances in atomic force microscopy," *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, pp. 949-983, Jul 2003.
- [88] F. J. Giessibl, "Atomic-resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic-force microscopy," *Science*, vol. 267, pp. 68-71, Jan 6 1995.
- [89] P. Martin, S. Marsaudon, L. Thomas, B. Desbat, J. P. Aime, and B. Bennetau, "Liquid mechanical behavior of mixed monolayers of amino and alkyl silanes by atomic force microscopy," *Langmuir*, vol. 21, pp. 6934-6943, Jul 19 2005.
- [90] C. Jai, J. P. Aime, D. Mariolle, R. Boisgard, and F. Bertin, "Wetting an oscillating nanoneedle to image an air-liquid interface at the nanometer scale: Dynamical behavior of a nanomeniscus," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2554-2560, Nov 2006.
- [91] H. Busch, "Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen," vol. 386, ed: Felde. *Ann. Phys.*, 1926, pp. 974-993.
- [92] E. R. M. Knoll, "Das Elektronenmikroskop," vol. 78, ed: *Zeitschrift für Physik*, 1935, pp. 318-339.
- [93] M. v. Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 109, pp. 553-572, 1938.
- [94] G. D. Danilatos, "Foundations of environmental scanning electron-microscopy," *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 71, pp. 109-250, 1988 1988.
- [95] A. M. Donald, "The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials," *Nature Materials*, vol. 2, pp. 511-516, Aug 2003.
- [96] A. Mendez-Vilas, A. Belen Jodar-Reyes, and M. Luisa Gonzalez-Martin, "Ultrasmall Liquid Droplets on Solid Surfaces: Production, Imaging, and Relevance for Current Wetting Research," *Small*, vol. 5, pp. 1366-1390, Jun 19 2009.
- [97] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging," *Micron*, vol. 38, pp. 390-401, 2007 2007.
- [98] N. M. Thomson, K. Channon, N. A. Mokhtar, L. Staniewicz, R. Rai, I. Roy, *et al.*, "Imaging Internal Features of Whole, Unfixed Bacteria," *Scanning*, vol. 33, pp. 59-68, Mar-Apr 2011.
- [99] M. Schenk, M. Futing, and R. Reichelt, "Direct visualization of the dynamic behavior of a water meniscus by scanning electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4880-4884, Nov 1 1998.
- [100] B. L. Weeks, M. W. Vaughn, and J. J. DeYoreo, "Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy," *Langmuir*, vol. 21, pp. 8096-8098, Aug 30 2005.
- [101] B. L. Weeks and J. J. DeYoreo, "Dynamic meniscus growth at a scanning probe tip in contact with a gold substrate," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 10231-10233, Jun 1 2006.



- [102] A. T. Paxson and K. K. Varanasi, "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces," *Nature Communications*, vol. 4, Feb 2013.
- [103] U. M. Mirsaidov, H. M. Zheng, D. Bhattacharya, Y. Casana, and P. Matsudaira, "Direct observation of stick-slip movements of water nanodroplets induced by an electron beam," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 109, pp. 7187-7190, May 2012.
- [104] D. Mattia, M. P. Rossi, H. Ye, and Y. Gogotsi, "In situ fluid studies in carbon nanotubes with diameters ranging from 1 to 500 nm," *Proceedings of the 5th IASME/WSEAS International Conference on Fluid Mechanics and Aerodynamics (FMA '07)*, pp. 297-299, 2007 2007.
- [106] A. L. Yarin, A. G. Yazicioglu, C. M. Megaridis, M. P. Rossi, and Y. Gogotsi, "Theoretical and experimental investigation of aqueous liquids contained in carbon nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, Jun 15 2005.
- [107] R. Z. Ma, Y. Bando, T. Sato, and K. Kurashima, "Thin boron nitride nanotubes with unusual large inner diameters," *Chemical Physics Letters*, vol. 350, pp. 434-440, Dec 28 2001.
- [108] D. Mattia and Y. Gogotsi, "Review: static and dynamic behavior of liquids inside carbon nanotubes," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 5, pp. 289-305, Sep 2008.
- [109] M. Whitby and N. Quirke, "Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 87-94, Feb 2007.
- [110] H. J. Shah, A. K. Fontecchio, M. P. Rossi, D. Mattia, and Y. Gogotsi, "Imaging of liquid crystals confined in carbon nanopipes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, Jul 24 2006.
- [111] P. Kim, H.-Y. Kim, J. K. Kim, G. Reiter, and K. Y. Suh, "Multi-curvature liquid meniscus in a nanochannel: Evidence of interplay between intermolecular and surface forces," *Lab on a Chip*, vol. 9, pp. 3255-3260, 2009 2009.
- [112] A. Siria, P. Poncharal, A. L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, *et al.*, "Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube," *Nature*, vol. 494, pp. 455-458, Feb 2013.
- [113] J. Maria Alonso, F. Tatti, A. Chuvilin, K. Mam, T. Ondarcuhu, and A. M. Bittner, "The Condensation of Water on Adsorbed Viruses," *Langmuir*, vol. 29, pp. 14580-14587, Nov 26 2013.
- [114] J. M. Grogan and H. H. Bau, "The Nanoaquarium: A Platform for In Situ Transmission Electron Microscopy in Liquid Media," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, pp. 885-894, Aug 2010.
- [115] N. de Jonge and F. M. Ross, "Electron microscopy of specimens in liquid," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 695-704, Nov 2011.
- [116] J. M. Grogan, N. M. Schneider, F. M. Ross, and H. H. Bau, "The Nanoaquarium: A New Paradigm in Electron Microscopy," *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 92, pp. 295-308, 2012.
- [117] M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, *et al.*, "The distillation and volatility of ionic liquids," *Nature*, vol. 439, pp. 831-834, Feb 16 2006.

- [118] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, *et al.*, "Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 7303-7306, Jun 8 2006.
- [119] L. M. N. B. F. Santos, J. N. C. Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperanca, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, *et al.*, "Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 284-285, Jan 17 2007.
- [120] S. Chen, K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Miyata, and H. Shinohara, "Direct HRTEM Observation of Ultrathin Freestanding Ionic Liquid Film on Carbon Nanotube Grid," *Acs Nano*, vol. 5, pp. 4902-4908, Jun 2011.
- [121] J. Y. Huang, Y.-C. Lo, J. J. Niu, A. Kushima, X. Qian, L. Zhong, *et al.*, "Nanowire liquid pumps," *Nature nanotechnology*, vol. 8, pp. 277-81, 2013 Apr (Epub 2013 Mar 2013).
- [122] R. Dufour, M. Harnois, V. Thomy, R. Boukherroub, and V. Senez, "Contact angle hysteresis origins: Investigation on super-omniphobic surfaces," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 9380-9387, 2011 2011.
- [123] M. Legros, "In situ mechanical TEM: Seeing and measuring under stress with electrons," *Comptes Rendus Physique*, vol. 15, pp. 224-240, Feb-Mar 2014.
- [124] M. Legros, D. S. Gianola, and K. J. Hemker, "In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 3380-3393, Aug 2008.
- [125] D. S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, and K. J. Hemker, "Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 2253-2263, May 2006.
- [126] O. Kraft, P. A. Gruber, R. Moenig, and D. Weygand, "Plasticity in Confined Dimensions," *Annual Review of Materials Research, Vol 40*, vol. 40, pp. 293-317, 2010 2010.
- [127] L. de Knoop and M. Legros, "Absorption of crystal/amorphous interfacial dislocations during in situ TEM nanoindentation of an Al thin film on Si," *Scripta Materialia*, vol. 74, pp. 44-47, Mar 2014.
- [128] N. Schwarzer, T. Chudoba, and F. Richter, "Investigation of ultra thin coatings using nanoindentation," *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5566-5580, May 8 2006.
- [129] J. M. Wheeler and J. Michler, "Elevated temperature, nano-mechanical testing in situ in the scanning electron microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, Apr 2013.
- [130] R. M. Barrer, "The viscosity of pure liquids. II. Polymerised ionic melts," vol. 39, ed: Transactions of the Faraday Society, 1943, pp. 59-67.
- [131] T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 2071-2083, Aug 1999.
- [132] M. J. Earle and K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, pp. 1391-1398, Jul 2000.

- [133] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Green Chemistry*, vol. 5, pp. 361-363, 2003 2003.
- [134] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 621-629, Aug 2009.
- [135] C. S. Santos and S. Baldelli, "Gas-liquid interface of room-temperature ionic liquids," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 2136-2145, 2010.
- [136] J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker, "Boundary tension by pendant drops," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 42, pp. 1001-1019, Nov 1938.
- [137] F. K. Hansen and G. Rodsrud, "Surface-tension by pendant drop .1. a fast standard instrument using computer image-analysis," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 141, pp. 1-9, Jan 1991.
- [138] C. M., "Oscillations tournantes d'un solide de révolution en contact avec un fluide de révolution en contact avec un fluide visqueux," vol. 105, ed: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1887, pp. 1064-1067.
- [139] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, and X. Chen, "Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis," *Aiche Journal*, vol. 58, pp. 2885-2899, Sep 2012.
- [140] C. Han, G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana, and X. Chen, "Data and QSPR study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 300, pp. 95-104, Jan 25 2011.
- [141] A. P. Froeba, H. Kremer, and A. Leipertz, "Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids EMIM EtSO<sub>4</sub> , EMIM NTf<sub>2</sub> , EMIM N(CN)<sub>2</sub> , and OMA NTf<sub>2</sub> in dependence on temperature at atmospheric pressure," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 12420-12430, Oct 2 2008.
- [142] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, and V. Majer, "Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 172-180, Feb 2006.
- [143] H. Allouche and M. Monthieux, "Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 2. Texture and structure," *Carbon*, vol. 43, pp. 1265-1278, May 2005.
- [144] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, pp. 3967-3969, Oct 1999.
- [145] R. Levy and M. Maaloum, "Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: thermal fluctuations and other methods," *Nanotechnology*, vol. 13, pp. 33-37, Feb 2002.
- [146] J. L. Hutter and J. Bechhoefer, "Calibration of atomic-force microscope tips," *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, pp. 1868-1873, Jul 1993.
- [147] H. Frentrup and M. S. Allen, "Error in dynamic spring constant calibration of atomic force microscope probes due to nonuniform cantilevers," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 9, Jul 2011.

- [148] P. J. Cumpson, J. Hedley, and P. Zhdan, "Accurate force measurement in the atomic force microscope: a microfabricated array of reference springs for easy cantilever calibration," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 918-924, Aug 2003.
- [149] J. Bowen, D. Cheneler, D. Walliman, S. G. Arkless, Z. B. Zhang, M. C. L. Ward, *et al.*, "On the calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers modified by particle attachment and lamination," *Measurement Science & Technology*, vol. 21, p. 9, Nov 2010.
- [150] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, "A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, pp. 403-405, Feb 1993.
- [151] H. J. Butt and M. Jaschke, "Calculation of thermal noise in atomic-force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 6, pp. 1-7, Jan 1995.
- [152] H. de Bellescize, *La reception synchrone*: E. Chiron, 1932.
- [153] S. Bennett, *A history of control engineering, 1930-1955*: IET, 1993.
- [154] J. Ziegler and N. Nichols, "Optimum settings for automatic controllers," *trans. ASME*, vol. 64, 1942.
- [155] (2015). *Atomic World - Transmission electron microscope - Principle of TEM*. Available: [http://www.hk-phy.org/atomic\\_world/tem/tem02\\_e.html](http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html)
- [156] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*: Springer, 2007.
- [157] *Everhart-Thornley detector with a positive bias, drawn by fr:Utilisateur:Steff {GFDL} {CC-BY-SA}*. Available: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:EVT%2B.svg>
- [158] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics S)*: Butterworth-Heinemann, 1987.
- [159] J.-P. Pérez, *Mécanique. Fondements et applications, 6ème édition*, 2001.
- [160] G. Loget and A. Kuhn, "Propulsion of Microobjects by Dynamic Bipolar Self-Regeneration," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 15918-15919, Nov 2010.
- [161] I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert, and L. Bocquet, "Dynamic Clustering in Active Colloidal Suspensions with Chemical Signaling," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 5, Jun 2012.
- [162] G. Batchelor, "The skin friction on infinite cylinders moving parallel to their length," *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, vol. 7, pp. 179-192, 1954.
- [163] G. Riccardi and E. De Bernardis, "Extended Stokes' flows in cylindrical geometries," *International Journal of Non-Linear Mechanics*, vol. 55, pp. 186-208, Oct 2013.
- [164] R. Rajagopalan, "Atomic force and optical force microscopy: applications to interfacial microhydrodynamics," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 174, pp. 253-267, Nov 15 2000.

- [165] L. Bocquet and E. Charlaix, "Nanofluidics, from bulk to interfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 1073-1095, 2010 2010.
- [166] M. Sega, M. Sbragaglia, L. Biferale, and S. Succi, "Regularization of the slip length divergence in water nanoflows by inhomogeneities at the Angstrom scale," *Soft Matter*, vol. 9, pp. 8526-8531, 2013 2013.
- [167] A. M. Smith, K. R. J. Lovelock, N. N. Gosvami, P. Licence, A. Dolan, T. Welton, *et al.*, "Monolayer to Bilayer Structural Transition in Confined Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 378-382, Feb 7 2013.
- [168] B. Legrand, D. Ducatteau, D. Theron, B. Walter, and H. Tanbakuchi, "Detecting response of microelectromechanical resonators by microwave reflectometry," *Applied Physics Letters*, vol. 103, Jul 29 2013.
- [169] B. Walter, M. Faucher, E. Algre, B. Legrand, R. Boisgard, J. P. Aime, *et al.*, "Design and operation of a silicon ring resonator for force sensing applications above 1 MHz," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, Nov 2009.
- [170] D. F. James, "The meniscus on the outside of a small circular cylinder," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 63, pp. 657-664, 1974.
- [171] C. Clanet and D. Quere, "Onset of menisci," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 460, pp. 131-149, Jun 2002.
- [172] (2015). *Nanoprobing SEM Solution Package | Imina Technologies SA*. Available: <http://www.imina.ch/products/Nanoprobing-SEM-Solution-Package>
- [173] (2015). *FT-S Microforce Sensing Probe*. Available: <http://www.femtotools.com/products/accessories/ft-s-microforce-sensing-probe/>
- [174] A. P. Fang, E. Dujardin, and T. Ondarcuhu, "Control of droplet size in liquid nanodispensing," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2368-2374, Oct 2006.
- [175] P. Attard and S. J. Miklavcic, "Effective spring constant of bubbles and droplets," *Langmuir*, vol. 17, pp. 8217-8223, Dec 2001.
- [177] A. Prevost, E. Rolley, and C. Guthmann, "Thermally activated motion of the contact line of a liquid He-4 meniscus on a cesium substrate," *Physical Review Letters*, vol. 83, pp. 348-351, Jul 1999.
- [178] K. Davitt, M. S. Pettersen, and E. Rolley, "Thermally Activated Wetting Dynamics in the Presence of Surface Roughness," *Langmuir*, vol. 29, pp. 6884-6894, Jun 2013.
- [179] E. Raphael and P. G. Degennes, "Dynamics of wetting with nonideal surfaces - the single defect problem," *Journal of Chemical Physics*, vol. 90, pp. 7577-7584, Jun 1989.
- [180] S. M. M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub, and M. Toulemonde, "Wetting on nanorough surfaces," *Physical Review E*, vol. 67, p. 6, Mar 2003.
- [181] D. Quere, "On the minimal velocity of forced spreading in partial wetting," *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii*, vol. 313, pp. 313-318, Aug 1991.

- [182] T. S. Chan, T. Gueudre, and J. H. Snoeijer, "Maximum speed of dewetting on a fiber," *Physics of Fluids*, vol. 23, p. 9, Nov 2011.
- [183] F. Andreas and L. Alfred, "Procédé et dispositif pour déterminer de façon simultanée la viscosité cinématique et la tension superficielle de fluides par examen de la dispersion de lumière superficielle," ed: Google Patents, 2002.

