



**HAL**  
open science

# Caractérisation à l'échelle micro/nanométrique par Force Feedback Microscope

Simon Carpentier

► **To cite this version:**

Simon Carpentier. Caractérisation à l'échelle micro/nanométrique par Force Feedback Microscope. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY082 . tel-01693740

**HAL Id: tel-01693740**

**<https://theses.hal.science/tel-01693740>**

Submitted on 26 Jan 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique/Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Simon CARPENTIER**

Thèse dirigée par **Joël CHEVRIER** et  
codirigée par **Elisabeth CHARLAIX**

préparée au sein du **CNRS Institut Néel**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

## Caractérisation à l'échelle micro/nanométrique par Force Feedback Microscope.

Thèse soutenue publiquement le **1<sup>er</sup> Décembre 2016**,  
devant le jury composé de :

**Mme. Elisabeth CHARLAIX**

Professeur, Examinatrice

**Mr. Joël CHEVRIER**

Professeur, Examineur

**M. Jérôme CRASSOUS**

Professeur, Rapporteur

**M. Christian FRETIGNY**

Directeur de recherche, examinateur

**M. Thierry ONDARÇUHU**

Directeur de recherche, examinateur

**M. Frédéric RESTAGNO**

Chargé de recherche, rapporteur

**M. Claude VERDIER**

Directeur de recherche, Président





# Résumé

La mesure quantitative de propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique en matière molle est un réel enjeu pour de nombreux domaines, en particulier en biologie. Cette thèse propose une technique de microscopie, appelée Force Feedback Microscopy (FFM), permettant de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$  (N/m) à une fréquence arbitraire à l'échelle nanométrique.

Cette technique utilise un microlevier AFM muni d'une pointe ou d'une sphère. Une contre-force, qui maintient en temps réel la position de la pointe constante, permet de maintenir le système mécaniquement stable et de mesurer la force statique. Dans cette configuration, le régime linéaire de l'oscillateur harmonique est obtenu grâce à de petites amplitudes d'oscillation. Dans le formalisme de la réponse linéaire, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  sont obtenues par une transformation linéaire de l'amplitude et de la phase.

Grâce à des cas d'école (couplage électrostatique et confinement hydrodynamique), les performances expérimentales sont démontrées.

Grâce au FFM, nous présentons les propriétés viscoélastiques mesurées d'un nanoménisque à partir de mesure à différentes fréquences. Nous mettons en évidence un régime hors-équilibre thermodynamique, où le nanoménisque oscille à volume constant avec une ligne de contact ancrée.

Une méthode de mesure sans contact direct en milieu liquide de propriétés mécaniques d'échantillon mince et mou à l'échelle nanométrique est présentée. Cette méthode, basée sur le travail E.Charlaix avec le SFA (le Surface Force Apparatus fût le premier instrument à mesurer les forces de Van der Waals), permet de s'affranchir des forces de surfaces qui dominent à faible indentation lors de mesure par contact direct. Le travail effectué pendant ma thèse permet de positionner le FFM comme un nano-SFA.

Afin de mettre cette méthode à disposition du plus grand nombre, le transfert technologique vers un AFM commercial est effectué.

**Mots clés** : Microscope à Force Atomique, Force Feedback Microscope, nanoménisque, ligne de contact, propriétés mécaniques, rhéologie, module d'Young.



**Characterization at the micro /  
nanoscale by Force Feedback  
Microscope.**



# Abstract

Quantitative measurement of mechanical properties of soft material at the nanoscale is a real challenge for many areas, particularly in biology. This thesis proposes a microscopy technique called Force Feedback Microscopy (FFM) for simultaneously measuring the static force, the stiffness  $G'$ (N / m) and the dissipation  $G''$ (N / m) at an arbitrary frequency at the nanoscale.

This technique uses an AFM cantilever with a tip or sphere. A feedback force, that maintains in real time the position of the tip constant, ensures the mechanical stability and measures the static force. In this configuration, the linear regime of the harmonic oscillator is obtained through small oscillation amplitudes. In formalism of the linear response, the stiffness  $G'$  and the dissipation  $G''$  are obtained by a linear transformation of the amplitude and phase.

Through case studies (electrostatic coupling and hydrodynamic confinement), experimental performances are demonstrated.

Thanks to the FFM, we present the measured viscoelastic properties of nanomeniscus for different measurement frequencies. We highlight a out of thermodynamic equilibrium, where the nanomeniscus oscillates at constant volume with a locked contact line.

A method for non-contact measurement in liquid medium of mechanical properties of thin and soft sample at the nanoscale is presented. This method, based on the work of E.Charlaix with SFA (the Surface Force Apparatus was the first instrument to measure the forces of Van der Waals), overcomes the forces of surfaces that dominate at low indentation during direct contact measurement. The work done during my PhD positions the FFM as a nano-SFA.

To put this method available to the greatest number, technology transfer to commercial AFM is performed.

**Keywords:** Atomic Force Microscope, Force Feedback Microscope, nanomeniscus, contact line, mechanical properties, rheology, Young modulus.





# Remerciements

Mon aventure dans l'Institut Néel a commencé il y a quatre ans grâce à mon beau-père à l'occasion d'une vilaine chute qui m'a privée d'un stage en Angleterre. Mais « privé » est un terme un peu violent puisque le vrai terme serait plutôt « sauvé ». Il a fallu trouver en urgence un stage de M1. Grâce à la solidarité du corps enseignant de mon école d'ingénieur PHELMA, notamment Clemens Winkelmann et Raphael Clerc, mon CV a circulé au sein de l'Institut Néel et a retenu l'attention de Samir Chelda et de Joël Chevrier. Et me voilà alors intégré au sein de l'équipe Champ Proche, dirigée à l'époque par Serge Huant, avec pour mission de développer une nouvelle fonctionnalité pour un microscope dans le cadre d'une start-up. Quoi de plus motivant ? Et bien je dirais qu'après un stage où j'ai découvert avec grand plaisir la recherche, la proposition de Joël de travailler sur le Force Feedback Microscope, un nouveau mode de microscopie pour un microscope à force atomique, était encore plus motivant. Moi qui avais « travaillé » sur les nanotechnologies durant le lycée et découvert LE MICROSCOPE à FORCE ATOMIQUE, j'avais enfin la possibilité de travailler et de développer un tel instrument. Que j'étais naïf à l'époque de croire d'un tel microscope devait occuper une salle entière. Je suis tombé de haut quand j'ai vu qu'il pouvait tenir dans le creux de la main lors d'une visite à Minatec durant mes années de lycée. Et il est venu le temps de ma formation à la recherche par de vrais passionnés : Luca Costa et Mario Rodrigues. Luca grâce à sa patience remarquable a su me transmettre avec un grand talent une partie de ses connaissances et m'éviter de nombreux pièges. J'ai eu la chance de passer trois mois merveilleux à Lisbonne, à travailler aux côtés de Mario. Sa vision des sciences et de la vie est indescriptible. En plus d'horaires de bureau un peu particulier, nous avons partagé énormément de bons moments ensemble, dont mon mariage. Nous ne remercierons jamais assez Mario et Tania d'avoir fait le déplacement pour pouvoir partager ensemble le plus beau jour de notre vie. Tout comme Joël, qui est venu partager ce moment avec nous et qui, hormis d'être un professeur remarquable, est aussi un grand homme. Il a fallu bien entendu s'adapter au mode de fonctionnement de Joël, mais il a aussi fait l'effort de s'adapter au mien. La liberté et l'autonomie qu'il a su me donner sont en grande partie responsable du bon déroulement de la thèse. Déroulement qui

n'aurait pas également eu lieu sans l'aide et la bonne humeur précieuse de Jean-Francois Motte. Toujours là pour dépanner et pour rigoler. Je remercie également Simon Le-denmat pour son aide précieuse, notamment sur la confection de sonde colloïdale. Merci à David Jegouso qui a été le plus courageux de l'institut pour avoir partagé son bureau avec moi pendant ces trois ans et fait face à mon bordel et à ma musique. Au cours de ma thèse j'ai également eu l'occasion de travailler dans différents laboratoires, notamment le LIPhy, où travaille Elisabeth. J'ai eu la chance de passer du temps avec elle à San Antonio, lors de l'APS March Meeting, où nous avons pu beaucoup échanger. Au LIPhy j'ai également eu l'occasion de retrouver un ancien professeur de licence, Benjamin Cross, qui je me demande toujours si c'est en bien ou en mal, se souvenait de moi comme élève. Nous avons eu notamment d'excellentes discussions pour l'interprétation des résultats obtenus sur le nanomérisque. Et bien sûr je n'oublie pas Chloé et Léo, qui ont été d'une aide précieuse pour comprendre de nombreux principes théoriques développés par Elisabeth et pour les échantillons de PDMS. J'ai également eu la chance de pouvoir travailler au Surface Science Lab de l'ESRF, où je remercie particulièrement Fabio Comin et Diego Pontoni de m'avoir permis de travailler sur le Cypher. Merci à Luca et Alain Panzarella de m'avoir accompagné sur ce projet. Ca a été un réel plaisir de travailler avec Alain qui a une approche de la science et une technicité exceptionnelle, notamment lors des beamtimes à l'ESRF. Du coup, j'en profite pour remercier sa femme, Claudia, pour ses délicieuses crêpes qui ont sues nous tenir éveillés et actifs. Merci à Chris de m'avoir « appris » à cultiver des cellules et à sa bonne humeur, mais pas pour sa musique discutable lors des beamtimes.

J'en arrive maintenant aux à-côtés de la thèse et, notamment, au sport et à la salle de musculation. La salle, où je passais tous mes midis au lieu d'aller manger à la cafétéria. Le sport a été un élément clef du bon déroulement de cette thèse puisqu'il m'a permis de décompresser lors des temps difficiles, même, si il faut l'avouer, ils n'ont pas été nombreux. Merci à Patrick pour tous ses conseils précieux sur la musculation et à Laulau, Sofian, Paulo et j'en passe, pour tous ces moments de rigolade à la salle. Mais la personne que je souhaite particulièrement remercier c'est « copain Justin » pour m'avoir fait découvrir le Crossfit. Sans lui, je serai passé à côté de quelque chose de fabuleux et surtout à côté d'une superbe team, la BBC team, composée de plus ou moins vieux et de plus ou moins fort : Peter, Laeti, Alex, Justin, Remy et Guillaume (même s'il s'est remis à la musculation...). Quel bonheur de les connaître. En plus d'être excellents au sport, ils ont tous de grandes valeurs dans la vie. Merci pour ces WODs de l'espace et de tous ces conseils. Mon seul regret est de ne pas avoir connu Ju avant et qu'il partage avec moi cette fabuleuse journée qu'a été notre mariage. Ce qui me permet d'en venir à ma merveilleuse femme, Mélanie ou Mémé pour les intimes. On a su grandir ensemble et on partage au quotidien les mêmes valeurs de vie et les mêmes objectifs. Je ne te remercierai

---

jamais assez de m'avoir supporté, dans tous les sens du terme, durant ma thèse et même au-delà. Je suis très fier de ce que tu es et de l'investissement que tu mets dans ce si beau métier que tu exerces. Bientôt un nouveau départ professionnel pour nous deux. Même si cela me stress un peu, il faut l'avouer, je sais que tu seras toujours à mes côtés. Il ne reste plus qu'à faire un mini-nous qui nous comblera de bonheur, tout comme nos parents. Mes parents, qui ont su se sacrifier pour m'offrir mes études et celles de mon frère, ce que je n'oublierai jamais. Mon frerot avec qui on a tant partagé étant jeune, est passionné par la biologie et entame sa dernière année de master qu'il, j'en suis persuadé, survolera avec aisance pour attaquer par la suite une thèse où il pourra exprimer tout son talent. Mais, je remercie surtout mes parents de m'avoir donné la meilleure des éducations possibles et des valeurs de vie qui me seront d'une grande aide. Et merci à mon père pour son implication dans cette thèse pour sa relecture très efficace et très bénéfique pour moi. Mes parents ont toujours été là pour moi et le seront toujours je le sais. Tout comme mes beaux-parents que je ne considère pas du tout comme des beaux-parents, dont les weekends, chez eux, sont un calvaire, mais plutôt comme mes deuxièmes parents avec, en plus, une nouvelle soeur : Céline. Céline, qui ira très loin dans sa vie grâce à son caractère. J'ai donc maintenant une très grande famille, je ne peux pas, bien entendu, tous les nommer, mais je les remercie d'être ce qu'ils sont. Je n'oublie pas mes copains de Phelma, avec qui je partage toujours d'excellents moments, même si la distance nous éloigne un peu. Je n'oublie surtout pas toutes ces grandes discussions que nous avons eues avec Vincent pour savoir qui avait raison sur les notions de physique abordées en classe. Je ne cache pas que la majorité du temps, c'est moi qui avait raison. Mes copains qui me voyaient bien finir comme Maître de Conférence, mais dont la perspective d'avenir m'a refroidi. Ce sera finalement en tant qu'ingénieur que j'exercerai le savoir-faire que j'ai acquis durant ces trois ans. Merci à tous ceux qui ont été impliqués, de près ou de loin, dans cette thèse.



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Remerciements</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Le Force Feedback Microscope, un AFM linéaire</b>	<b>13</b>
1.1 Description du montage . . . . .	14
1.1.1 L'interféromètre à fibre optique . . . . .	18
1.1.1.1 Calibration . . . . .	19
1.1.1.2 Performance du système de détection . . . . .	21
1.1.2 Dispositif de positionnement et de déplacement à l'échelle nanométrique . . . . .	23
1.1.2.1 Positionnement grossier . . . . .	24
1.1.2.2 Scanner et approche fine . . . . .	24
1.1.2.3 Calibration des moteurs . . . . .	26
1.2 Mode statique . . . . .	26
1.2.1 Mesure de la force statique . . . . .	26
1.2.2 La suppression des instabilités mécaniques : une comparai- son AFM vs FFM . . . . .	29
1.2.2.1 En milieu liquide : DLVO . . . . .	30
1.2.2.2 En milieu gazeux : Condensation capillaire . . . . .	31
1.2.3 Conclusion partielle . . . . .	32
1.3 Mode dynamique . . . . .	33
1.3.1 Mesure de la raideur $G'$ et de la dissipation $G''$ à une fré- quence arbitraire . . . . .	33

1.3.2	Calibration . . . . .	36
1.3.2.1	En milieu gazeux . . . . .	36
1.3.2.2	En milieu liquide . . . . .	37
1.4	Validation de la méthode de mesure . . . . .	39
1.4.1	Couplage électrostatique dans l'air entre une pointe AFM en silicium et un échantillon plat . . . . .	39
1.4.2	Effet de proximité sur les interactions hydrodynamiques entre un échantillon plat et une sphère oscillante en milieu liquide . . . . .	47
1.5	Conclusion . . . . .	52

**Nanoménisque d'eau 53**

**2 Propriétés dynamiques d'un nanoménisque d'eau sondées à différentes échelles de temps par Force Feedback Microscopie 55**

2.1	Le nanoménisque d'eau . . . . .	56
2.1.1	Condensation capillaire du nanoménisque d'eau . . . . .	56
2.1.2	Mise à l'équilibre thermodynamique du nanoménisque d'eau . . . . .	60
2.2	Le nanoménisque d'eau dans le cas de l'AFM . . . . .	64
2.2.1	Modélisation d'un ménisque d'eau entre une pointe AFM et un substrat plat . . . . .	65
2.2.2	Force statique exercée par un nanoménisque sur une pointe AFM . . . . .	65
2.2.3	Réponse statique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat . . . . .	67
2.3	Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat . . . . .	70
2.3.1	Etude « classique » à la résonance du levier . . . . .	71
2.3.1.1	Modulation de la fréquence, FM-AFM . . . . .	75
2.3.1.2	Modulation de l'amplitude, AM-AFM . . . . .	78
2.3.1.3	Comparaison et discussion des résultats . . . . .	80
2.3.2	Mesure par Force Feedback Microscopie avec l'utilisation d'un levier unique . . . . .	81
2.3.3	Analyse théorique des résultats expérimentaux . . . . .	85
2.4	Conclusion . . . . .	88

<b>Mesure de propriétés mécaniques sans contact direct</b>	<b>91</b>
<b>3 Mesure sans contact direct de films mous et minces à l'échelle micro/nanométrique</b>	<b>93</b>
3.1 Motivation de l'utilisation d'une mesure sans contact direct . . . . .	97
3.1.1 Conclusion partielle . . . . .	104
3.2 La mesure sans contact direct : outils théorique . . . . .	105
3.2.1 Caractéristique de l'écoulement avec des parois infiniment rigides . . . . .	106
3.2.2 Caractéristique de l'écoulement avec des parois souples . . . . .	109
3.2.2.1 A grandes distances, régime visqueux . . . . .	110
3.2.2.2 A courtes distances, régime élastique . . . . .	112
3.2.3 Conclusion partielle . . . . .	113
3.3 Test sur PDMS réticulé . . . . .	114
3.3.1 Comparaison aux mesures par contact direct . . . . .	122
3.4 Conclusion . . . . .	127
<b>4 Mesure sans contact direct avec un AFM commercial</b>	<b>129</b>
4.1 Pourquoi le Cypher . . . . .	132
4.2 Validation et détection d'erreur dans les mesures . . . . .	134
4.2.1 Excitation photothermique : limitations . . . . .	134
4.2.1.1 Effet de la position du BlueDrive sur la réponse dynamique de l'écoulement . . . . .	137
4.2.2 Effet électrostatique . . . . .	139
4.2.3 Limitation du rayon de la sphère . . . . .	141
4.3 Mesure sans contact avec le Cypher . . . . .	143
4.4 Conclusion . . . . .	149
<b>Conclusion</b>	<b>151</b>
<b>Perspectives</b>	<b>153</b>
<b>Annexes</b>	<b>159</b>
<b>A Précision sur le FFM</b>	<b>161</b>
A.1 Fonctionnement de la boucle de contre réaction . . . . .	161
A.2 Le contrôleur PID du point de vue de l'électronique . . . . .	161
A.3 Lien entre l'électronique et le système physique . . . . .	164



*TABLE DES MATIÈRES*

---

<b>B Précision sur les sondes colloïdale</b>	<b>167</b>
B.1 Fabrication des sondes colloïdales . . . . .	167
<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>
<b>Liste des algorithmes</b>	<b>179</b>
<b>Articles déjà parus</b>	<b>181</b>

# Introduction

## Mesure d'interaction à l'échelle nanométrique

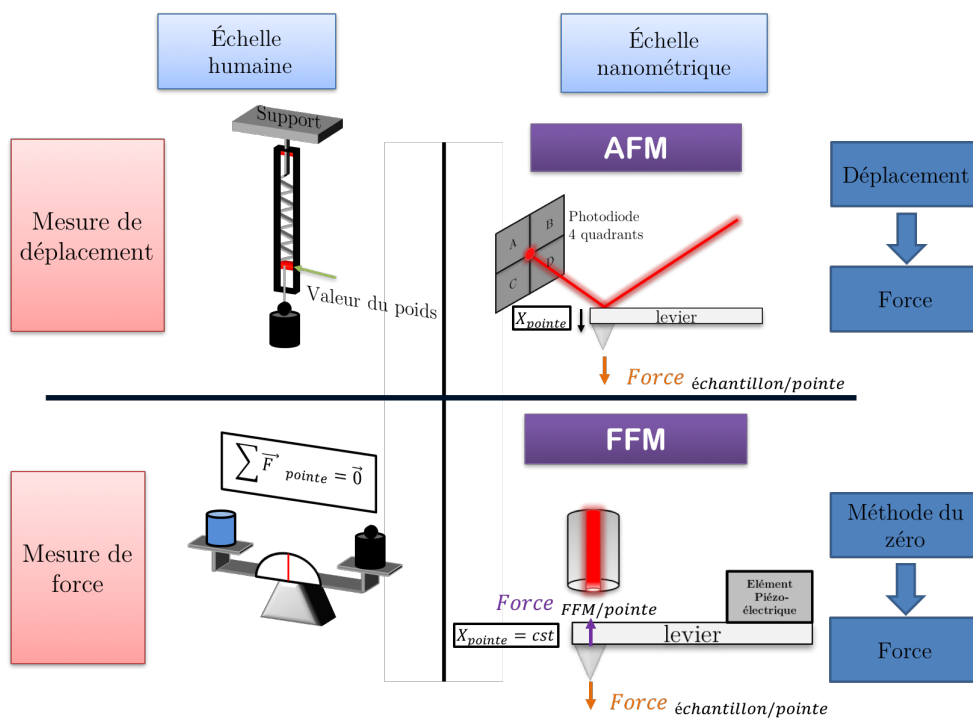


FIGURE 0.0.1 – Comparaison des différentes stratégies de mesure de force à l'échelle humaine et nanométrique

Le Microscope à Force Atomique (AFM) permet de mesurer les interactions à l'échelle nanométrique avec une résolution latérale de l'ordre du nanomètre. La stratégie de mesure statique de l'AFM peut être comparée à la mesure du poids à notre échelle avec un dynamomètre, comme illustré dans la Figure.0.0.1. La force  $F_{éch/pointe}$  subite par la pointe défléchit le levier. Tel un dynamomètre, la connaissance de la déformation du capteur et de sa raideur  $k$  permet de connaître la force

en action. Cette stratégie de mesure présente un désavantage. La mesure statique peut être affectée par des instabilités mécaniques. Elles sont dues à un gradient de force trop important comparé à la raideur du levier utilisé[1, 2], c'est-à-dire quand  $k \leq \frac{\delta F_{\text{éch}/\text{pointe}}}{\delta z}$ . Dès lors le système pointe-levier se déplace jusqu'à la prochaine position d'équilibre mécanique qui est généralement la surface de l'échantillon. Ces instabilités mécaniques rendent la mesure statique et dynamique difficile voire impossible. Dans le but d'éviter ces instabilités, de très grandes oscillations sont utilisées, de l'ordre de 10nm. L'introduction d'une oscillation sinusoïdale permet d'avoir accès aux propriétés mécaniques de l'échantillon : c'est-à-dire sa capacité à stocker de l'énergie, donnée par la raideur  $G'$  (N/m), et à la dissiper, donnée par la dissipation  $G''$  (N/m). Même si la réponse de l'oscillateur n'est plus linéaire avec de telles oscillations, la mesure des propriétés dynamiques de l'interaction est possible mais est limitée à quelques fréquences bien définies : les modes propres du levier[3, 4]. A la résonance, le système bénéficie d'un effet « d'amplification mécanique » (à la résonance  $X = \frac{Q}{k}F$  où  $Q$  est le facteur de qualité de l'oscillateur). La raideur du cantilever  $k$  varie de 40N/m à 0.01N/m et la masse  $m$  mise en jeu est de l'ordre de  $10^{-10}$ kg. Les fréquences de résonance associées et donc de mesure,  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ , sont de l'ordre de 10-100kHz.

L'Appareil à Force de Surface (SFA) quant à lui peut mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires. Il peut alors utiliser des oscillations sub-nanométriques et ainsi rester dans le régime linéaire du système. Cependant, l'utilisation d'une sonde millimétrique, et donc d'une masse importante, limite la bande passante de mesure dynamique à quelques centaines de Hertz. La sonde millimétrique limite également la résolution latérale. Dans le cas du SFA le ressort est un bilame, de raideur  $k=5000$ N/m, et la masse est constituée essentiellement d'une sphère millimétrique qui joue le rôle de pointe, de l'ordre de  $10^{-2}$ kg. Les fréquences de résonance du SFA sont alors de l'ordre de la centaine de Hertz.

Dans cette thèse nous présenterons une technique de microscopie qui se définira comme un nano-SFA : il reprendra tous les avantages d'un SFA, mais possédera un capteur de force nano/micrométrique, ce qui lui procurera une bande passante plus importante et une résolution spatiale bien meilleure que celle du SFA. Cette technique de microscopie, appelé Force Feedback Microscopy [5] (FFM), s'appuie sur un système AFM. Comme l'évoque le nom de la technique, la méthode de mesure du FFM est basée sur l'application d'une contre-force qui maintient la position de la pointe constante dans le référentiel du laboratoire. Cette technique est basé sur une méthode de zéro tel que c'est le cas à notre échelle pour la mesure de poids avec une balance de Roberval, comme illustré dans la Figure.0.0.1. Grâce à cette stratégie de mesure, le FFM peut mesurer simultanément la courbe complète d'interaction la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à une fréquence arbitraire,

en utilisant de petites amplitudes d'oscillation de manière à rester dans le régime linéaire de l'oscillateur harmonique.

Un tableau récapitulatif des différentes techniques est proposé dans le Tableau.0.1. Le FFM arrive à concilier les avantages de l'AFM et du SFA. Le FFM permet alors une mesure quantitative de propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique sur des interactions ou des échantillons délicats.

	AFM	SFA	FFM
Taille de pointe	micro/nanométrique	millimétrique	micro/nanométrique
Bande passante	10kHz-100kHz	100Hz	300Hz-100kHz
Stabilité mécanique	non	oui si rétro-action	oui
Force statique	Dans certain cas	oui	oui
Dynamique	fréquences des modes propres	fréquences arbitraires	fréquences arbitraires
Mesure simultanée	non	oui	oui

TABLE 0.1 – Comparaison des différentes techniques de microscopie

### **Difficultés de la mesure de propriétés mécaniques : la raideur $G'$ et la dissipation $G''$**

Dans cette thèse nous nous intéressons à la mesure de propriétés mécaniques. La mesure quantitative de propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique est un réel enjeu pour de nombreux domaines. Un premier point clef de la mesure de propriétés mécaniques implique que le système soit mécaniquement stable pour pouvoir sonder toute la portée de l'interaction et mesurer simultanément les propriétés mécaniques. Dans le cas d'instabilités mécaniques, la pointe passe d'une position d'équilibre à une autre. Ce qui rend la mesure de forces et de propriétés mécaniques entre ces deux positions impossible. Dans le domaine de la microscopie, un phénomène est responsable de la plupart des instabilités mécaniques lors de mesures en conditions ambiantes : la condensation d'un nanoménisque d'eau entre la sonde et l'échantillon à étudier. Lorsque deux surfaces sont séparées de quelques nanomètres en condition ambiante il y a généralement nucléation d'un ménisque d'eau par condensation capillaire. La nucléation d'un ménisque entre les deux surfaces mène à l'apparition d'une très grande force attractive qui généralement entraîne une instabilité mécanique du capteur de force. Ce qui rend la mesure de son interaction statique et dynamique impossible. La condensation capillaire est présente dans de nombreux domaines comme les milieux granulaires[6, 7, 8], la friction [9, 10, 11], les expériences de microscopie et les nanotechnologies[12, 13, 14] ainsi que le vieillissement des matériaux[15, 16]. Malgré son importance pour de nombreux domaines, les propriétés mécaniques d'un nanoménisque d'eau ont été peu

étudiées à l'échelle nanométrique. Le manque d'étude est notamment dû à l'instabilité lors de la nucléation du nanoménisque. De nombreuses études ont été menées grâce au SFA, qui peut éviter les instabilités mécaniques, mais sont limités à des ménisques d'eau non nanométrique dans la dimension latérale [17, 18, 19, 20, 21]. Les instabilités mécaniques pouvant être évitées avec le FFM, nous nous intéresserons dans cette thèse à l'interaction statique et dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un échantillon plat. Notamment à la courbe complète d'interaction statique et les propriétés mécaniques du nanoménisque entre une pointe AFM et un échantillon plat à différentes fréquences d'excitation.

Un deuxième problème associé à la mesure de propriétés mécaniques, qui sont une réponse volumique de l'échantillon, est constitué par les forces de surfaces qui peuvent venir fausser, voire rendre impossible à mesurer les propriétés mécaniques d'intérêt. La méthode classique de mesure de propriétés mécaniques en matières molles à l'échelle nanométrique implique généralement un contact mécanique pour venir déformer l'échantillon. La déformation associée à la contrainte appliquée par ce contact permet de connaître les propriétés mécaniques. Lors de ce contact, les forces volumiques et surfaciques sont alors mesurées simultanément et il est quasiment impossible de les dissocier. Les forces surfaciques vont être également dominantes pour des échantillons minces et/mous. Il sera alors impossible de mesurer les forces volumiques d'intérêts, à moins de déformer de façon importante l'échantillon. Dans le cas d'échantillons délicats, tel que c'est le cas en biologie, une déformation peut endommager de façon irréversible le spécimen. Un moyen d'éviter les forces de surfaces serait tout simplement de venir déformer de façon contrôlée l'échantillon sans le toucher. L'utilisation d'un liquide médiateur pour l'indentation d'un échantillon peut alors enlever les limitations imposées lorsque l'adhésion est présente. L'écoulement d'un liquide créé par un confinement, dans notre cas la sonde et l'échantillon, induit un champ de pression inversement proportionnel à la distance de confinement. A une certaine distance, ce champ de pression sera tel que l'échantillon se déformera de manière très locale et très faible. Malgré une indentation très faible il est possible à travers la mesure de la réponse dynamique de l'écoulement, dont la théorie a été établie par S.Leroy [22], de connaître avec grande précision et robustesse les propriétés mécaniques de l'échantillon. Dans cette thèse, nous nous intéresserons à la mise en place de la mesure sans contact développée par E.Charlaix à l'échelle micrométrique à l'aide du FFM et à son transfert technologique vers un AFM commercial. La mesure quantitative de propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique en matière molle est un enjeu de première importance pour de nombreux domaines tels qu'en biologie [23, 24, 25, 26], en médecine [27, 28], dans les nanotechnologies [29, 30] et dans l'industrie [31, 32, 33]. La mesure à des fréquences arbitraires des propriétés mécaniques offerte par le FFM est alors un atout indéniable pour de tels échantillons viscoélastiques. De fait, les proprié-

---

tés mécaniques peuvent dépendre fortement du temps de sollicitation[34, 35, 36] : prenons l'exemple de l'eau à notre échelle. Sur un temps long lorsque l'on interagit avec l'eau elle apparaît visqueuse et ne paraît pas être élastique. C'est le cas lorsque nous prenons un bain par exemple. Sur des temps plus court, comme, par exemple, lorsque l'on fait du ski nautique, l'eau apparaît être rigide. Pourtant, il ne s'agit toujours que d'eau à notre échelle. La mesure des propriétés mécaniques en matières molles doit alors pouvoir être effectuée à différentes fréquences dans n'importe quels milieux.

## Structure de la thèse

Une première partie sera consacrée à la mise place de la technique instrumentale : le FFM. Nous décrirons succinctement le montage expérimental, puis nous expliquerons la technique de contre-réaction. Nous démontrerons qu'elle permet de mesurer des interactions dont le gradient mènerait à une instabilité mécanique lors d'une mesure sans contre-réaction. Une fois la stabilité mécanique procurée par le FFM démontrée, nous expliquerons le principe de mesure de la réponse dynamique à des fréquences arbitraires. La technique FFM sera validée de façon expérimentale par les mesures d'interactions bien connues : avec le couplage électrostatique entre une sonde colloïdale conductrice et un échantillon conducteur et avec la réponse hydrodynamique d'un liquide confiné entre une sphère oscillante et une surface plane. Les démonstrations expérimentales illustreront les capacités instrumentales du microscope.

Une seconde partie sera dédiée à l'étude de la réponse statique et dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un échantillon plat. Dans le but d'établir des explications théoriques sur les résultats obtenus sur un nanoménisque d'eau, nous passerons un peu de temps sur la description du nanoménisque d'eau : de son apparition par condensation capillaire à sa modélisation dans le cas d'une pointe AFM. Dans cette thèse, nous présenterons, grâce au FFM, la première mesure de la courbe complète d'interaction d'un nanoménisque entre une pointe AFM et un échantillon. Nous la comparerons à celle mesurée par le SFA avec une sonde millimétrique. Nous présenterons également, pour la première fois, la réponse mécanique d'un nanoménisque d'eau lorsque celui-ci est sollicité à différentes fréquences, de 300Hz à 110kHz avec un levier unique. Nous verrons que le nanoménisque d'eau présentera des comportements surprenants à hautes fréquences. Nous démontrerons que grâce aux avantages du FFM, il sera possible d'expliquer théoriquement les résultats obtenus.

Dans un troisième temps, nous nous intéresserons à la mesure de propriétés mécaniques de matières molles. Nous évoquerons les difficultés et les limites liées à la mesure par indentation classique à l'échelle nanométrique sur des échantillons

mous et délicats. Cela nous permettra de comprendre l'intérêt de l'utilisation d'un liquide médiateur pour indenter en douceur un échantillon délicat. Nous rappellerons également comment, à travers la réponse hydrodynamique d'un fluide confiné entre une sphère et un échantillon compliant, il est possible de quantifier les propriétés mécaniques de cet échantillon. Nous aborderons le concept de mesure sans contact direct à l'échelle micrométrique au moyen du FFM avec la mesure des propriétés mécaniques d'un échantillon de PDMS (Polydiméthylsiloxane). Les résultats obtenus avec le FFM seront comparés à ceux mesurés par la même technique effectuée avec le SFA et par une méthode d'indentation classique.

Enfin dans un dernier temps, nous transférerons le concept de mesure sans contact direct jusqu'alors utilisé sur des machines dites « fait maison » sur un AFM commercial. Nous verrons quels sont les critères auxquels doit répondre le microscope pour pouvoir utiliser ce concept. Et donc quel instrument commercial nous avons retenu. Nous démontrerons expérimentalement que la sonde fluide peut être utilisée avec ce microscope et tout microscope qui répond à ces critères. Nous démontrerons qu'il est expérimentalement possible de mesurer les propriétés mécaniques de l'échantillon, c'est-à-dire, la raideur  $G'$ , partie réactive de la réponse viscoélastique, et la dissipation  $G''$ , la partie dissipative de cette même réponse, avec un AFM commercial à des fréquences autres que les modes propres des leviers.

---



## Résultats clefs

### Chapitre 1 Le Force Feedback Microscope, un AFM linéaire

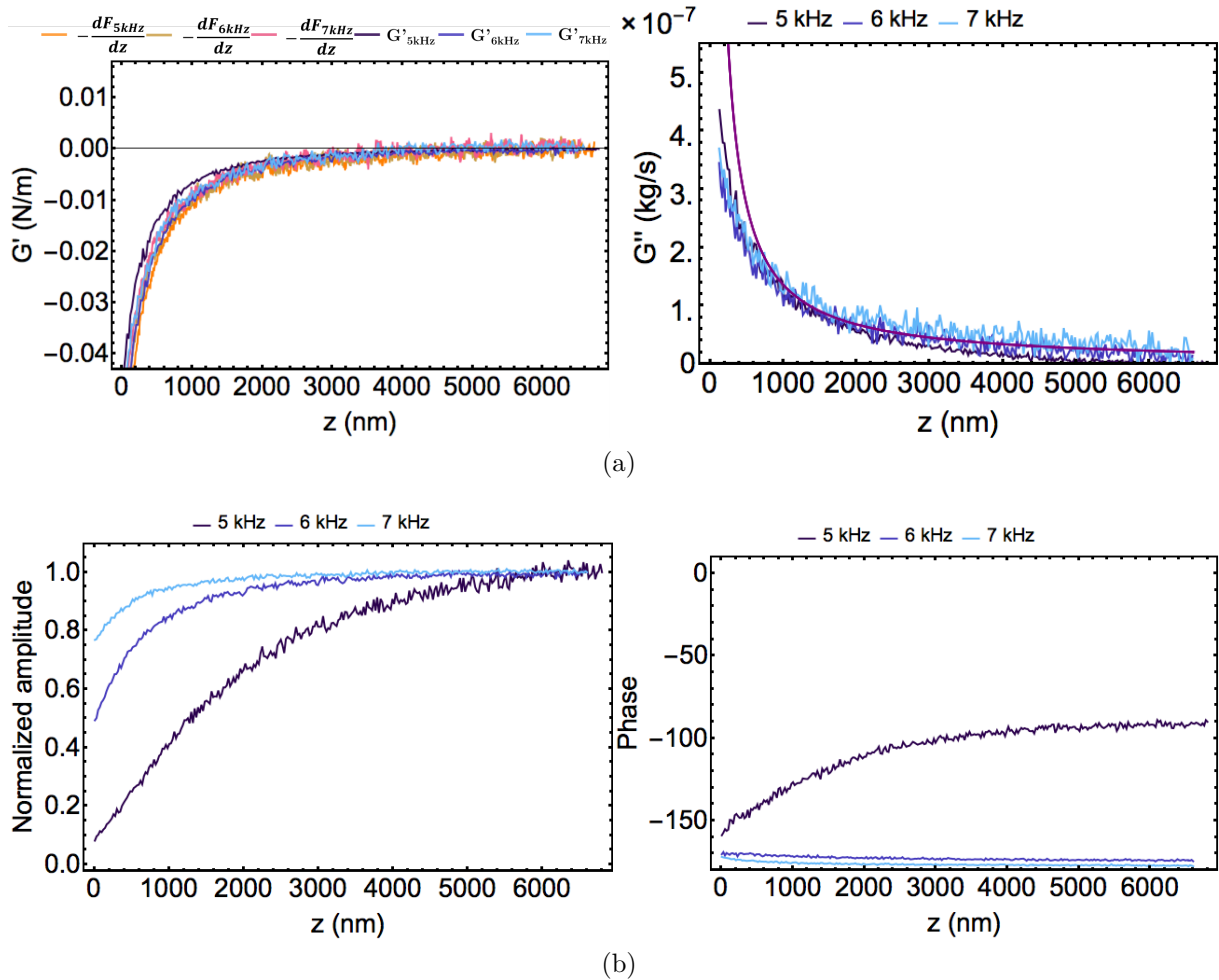


FIGURE 0.0.2 – La figure présente un des résultats fondamentaux de la démonstration expérimentale de la stratégie de mesure du FFM avec la mesure l'interaction d'un couplage électrostatique entre une pointe colloïdale et un échantillon conducteur. Elle compare le négatif du gradient calculé à partir de la mesure de la force statique  $-\frac{dF}{dZ}$  et la raideur  $G'$  (N/m) mesurée à différentes fréquences avec un levier unique. La dissipation  $G''$  (kg/s) de l'écoulement de l'air entre la pointe oscillante et l'échantillon est mesurée et comparée à la théorie.  $G'$  et  $G''$  sont obtenues grâce à une transformation linéaire de l'amplitude normalisée et de la phase mesurée à travers une calibration.

## Chapitre 2 Propriétés dynamiques d'un nanoménisque d'eau sondés à différentes échelles de temps par Force Feedback Microscopie

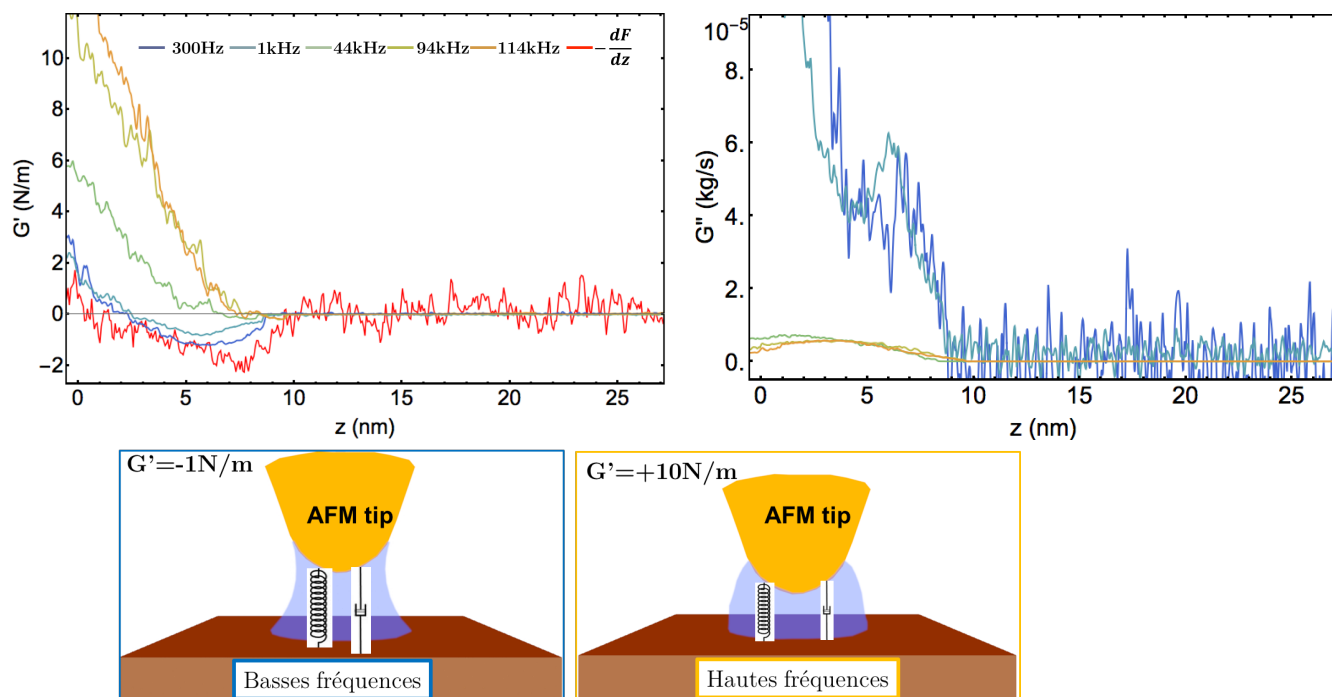


FIGURE 0.0.3 – Comportement de la raideur  $G'$ (N/m) et de la dissipation d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat lorsqu'il est sollicité à différentes fréquences avec un levier unique. A hautes fréquences, le nanoménisque oscille hors-équilibre thermodynamique à volume constant avec une ligne de contact ancrée. A basses fréquences, le nanoménisque est à l'équilibre thermodynamique. Il adapte ses rayons de courbures pour obéir à la loi de Laplace.

### Chapitre 3 Mesure sans contact direct avec le FFM

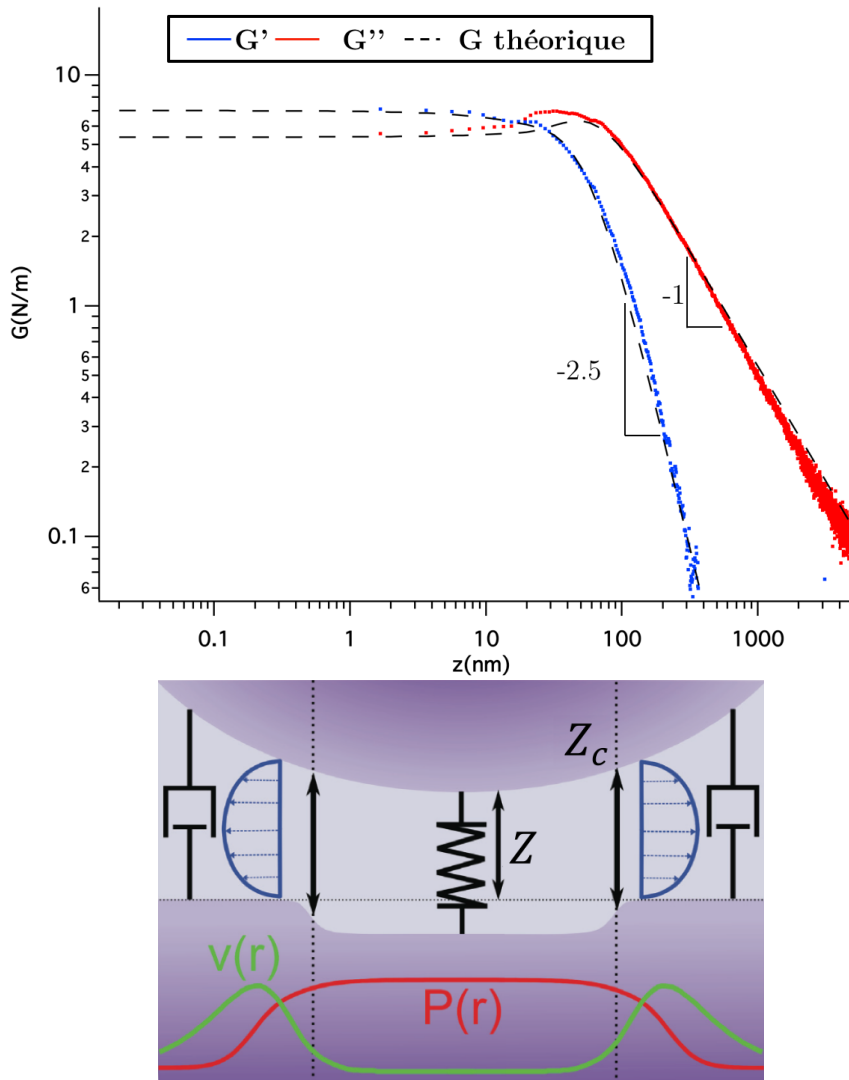


FIGURE 0.0.4 – Ces courbes montrent les variations de  $G'(z)$  et de  $G''(z)$  qui traduisent les variations de la dynamique du levier en présence du liquide confiné entre une sphère oscillante et une paroi « molle » de PDMS. En utilisant la description théorique de Leroy/Charlaix de cette situation, nous pouvons obtenir le module d'Young  $E$  du PDMS. Le schéma représente graphiquement le comportement du liquide confiné, avec le champ de pression et la vitesse d'écoulement. Ce résultat est présenté dans le Chapitre 3.

---

## Chapitre 4 Mesure sans contact direct avec le Cypher

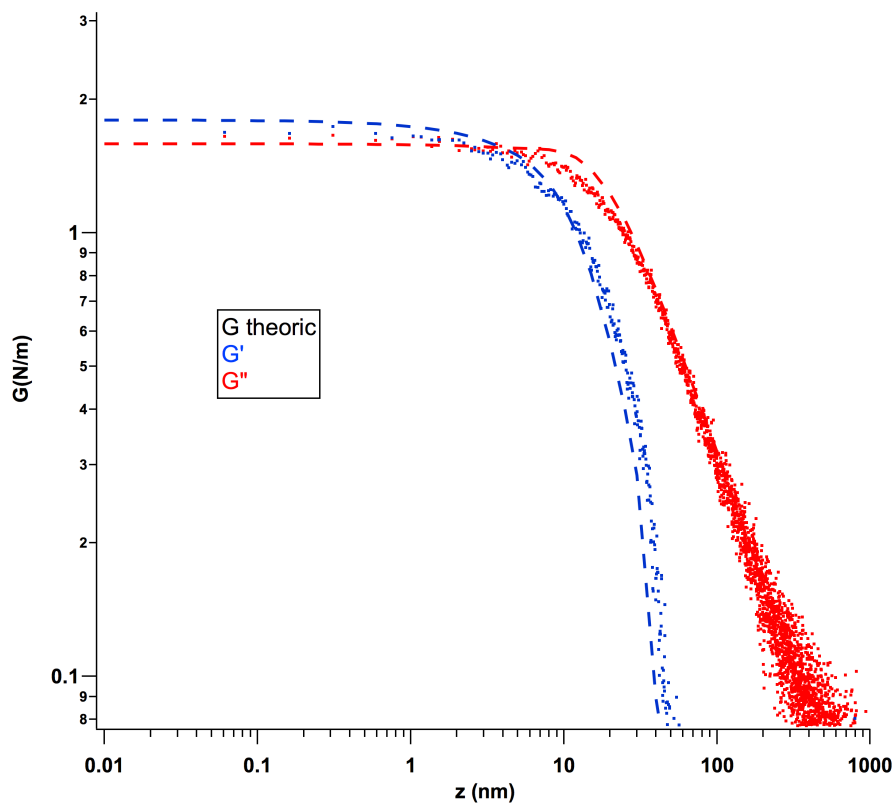


FIGURE 0.0.5 – La figure présente une mesure sans contact direct réalisée avec un AFM commercial à une fréquence autre que les modes propres du levier. Ce microscope commercial utilise un système de détection « beam deflection » et une excitation photothermique qui permet de maintenir la base du levier immobile. Ce résultat est présenté dans le Chapitre 4.

## Perspectives

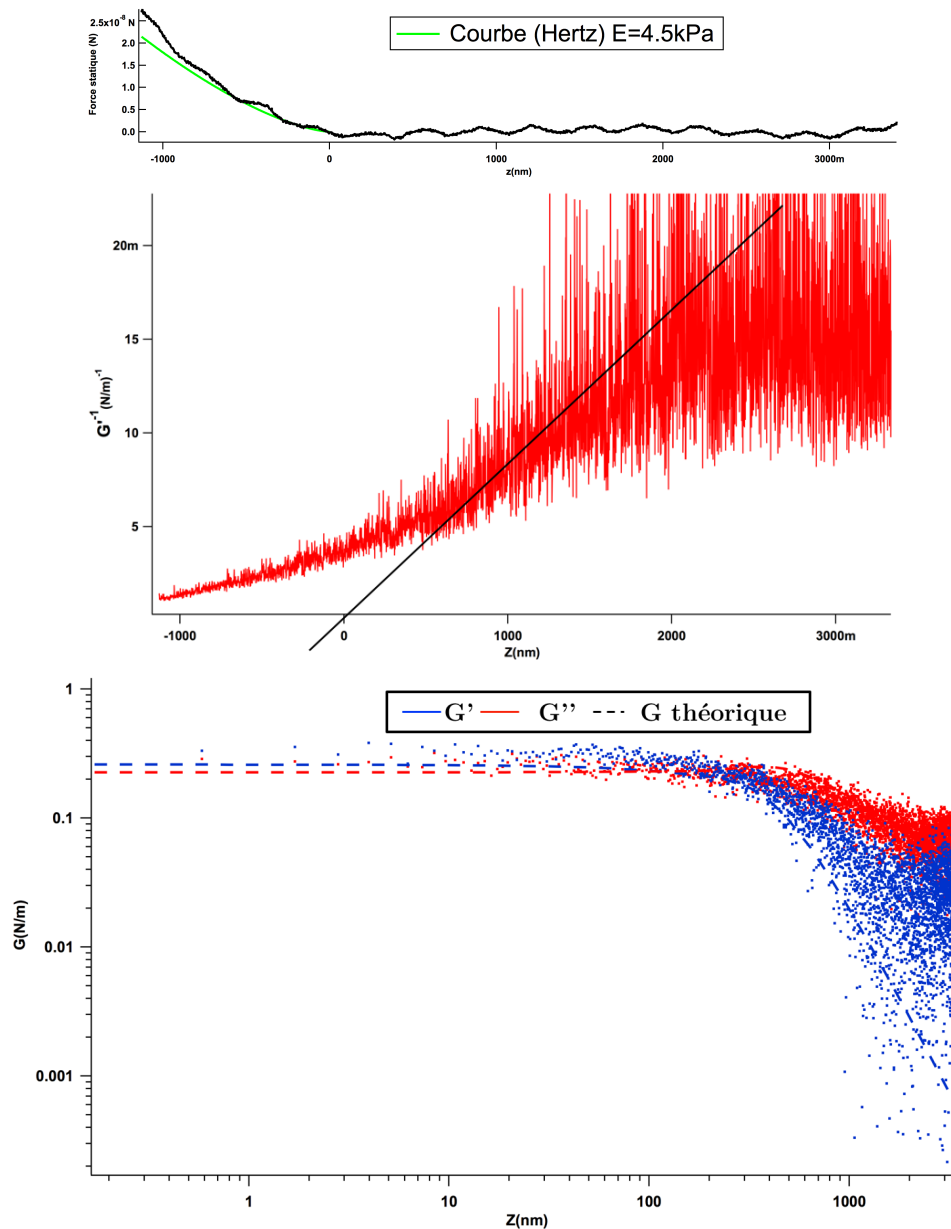


FIGURE 0.0.6 – La figure présente une mesure sans contact direct réalisée avec un AFM commercial à une fréquence autre que les modes propres du levier sur des cellules vivantes. Le module d'Young statique est de 4.5kPa alors que le module d'Young extrait de la mesure sans contact à 54kHz est de 40kPa.

# Chapitre 1

## Le Force Feedback Microscope, un AFM linéaire

Le Force Feedback Microscope (FFM) est basé sur une configuration de microscope à force atomique (AFM) standard. C'est-à-dire qu'il y a un cantilever qui se termine avec une pointe à la perpendiculaire (le capteur de force), un système d'excitation, un système de détection et un système de déplacement. Dans notre cas, le système de détection est une fibre optique clivée que l'on place au-dessus du levier, d'une distance d'environ  $50\mu\text{m}$ , par laquelle nous envoyons un faisceau laser afin de créer une cavité Fabry-Perot[37]. Cependant, la méthode de mesure de la partie statique et dynamique de l'interaction diffère fortement de l'AFM classique. La force du FFM est que nous pouvons simultanément, et à la même place mesurer la partie statique et dynamique. La partie dynamique, la raideur  $G'$ (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s), peut être obtenue à des fréquences arbitraires qui ne sont pas limitées aux modes propres du cantilever. Ce qui n'est pas le cas des AFM. Nous allons voir comment cela est mis en place dans les sections suivantes. Dans un premier temps nous allons décrire le montage expérimental. Puis nous basculerons sur le fonctionnement du mode statique du Force Feedback Microscope et donc de la mesure de la force statique. Nous verrons grâce à deux exemples en quoi le FFM diffère d'un AFM standard pour la mesure de la force statique[38]. Et quelles sont les avantages fournis par le FFM en comparant des mesures effectuées par FFM et AFM. Nous verrons par la suite comment mesurer la raideur  $G'$ (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) d'une interaction à une fréquence arbitraire. Et nous finirons par la démonstration des capacités dynamiques du FFM en mesurant des interactions bien connues : une interaction électrostatique entre la pointe AFM et un échantillon conducteur[39] et l'interaction hydrodynamique d'un liquide confiné entre un échantillon plan et une sphère oscillante[40]. Nous montrerons, par une analyse sans paramètre ajustable, que nous pouvons faire des mesures quantitatives de  $G'$

et  $G''$  à différentes distances pointes échantillon et à différentes fréquences. Elles seront les preuves expérimentales des performances du microscope.

## 1.1 Description du montage

La Figure.1.1.1 donne une vue d'ensemble du microscope. Il est constitué d'un cadre (1) usiné en aluminium monobloc afin d'obtenir un support rigide. Le levier et des éléments piézoélectriques (2) sont montés sur un porte pointe (3), situé à mi hauteur sur le cadre. Deux tours de micro/nanodéplacement (4) et (5) assurent respectivement les positionnements XYZ de la surface de l'échantillon (6) par rapport à la pointe et de l'extrémité clivée de la fibre optique (7) au-dessus du microlevier.

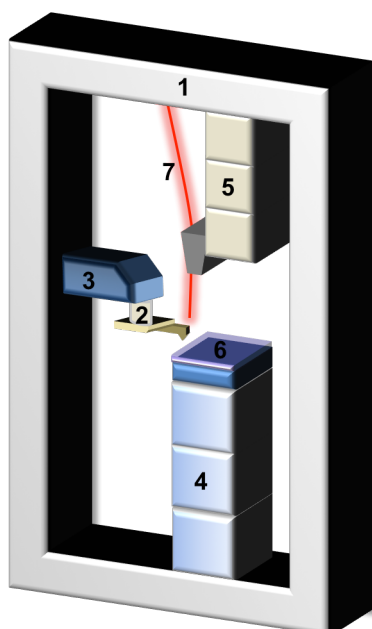


FIGURE 1.1.1 – Montage expérimental

Le coeur du microscope est le cantilever : il permet de transformer la force exercée sur la pointe (en Newton N) en une grandeur mesurable, ici la position de l'extrémité libre du levier (en mètre m). Une des difficultés expérimentales réside alors dans le fait de mesurer cette position avec la plus grande précision possible.

Afin de décrire le système de détection, nous allons partir de la description de la Figure.1.1.2.

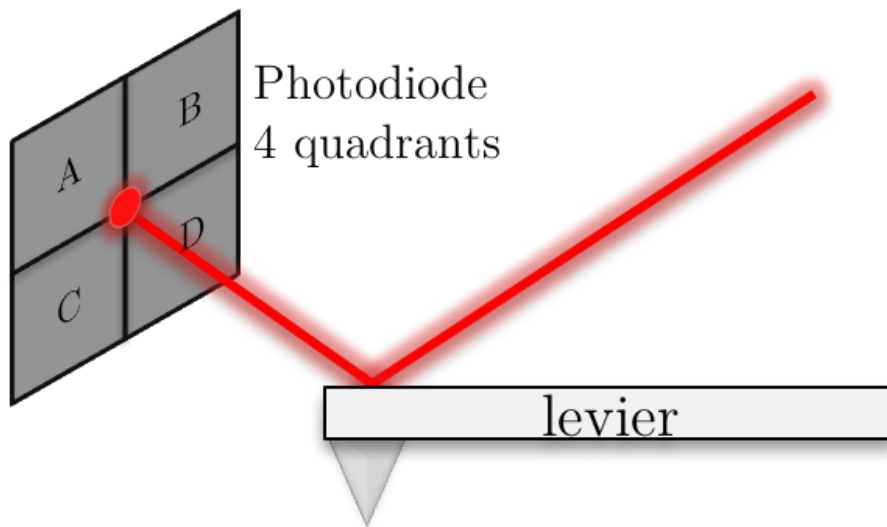


FIGURE 1.1.2 – Principe de fonctionnement du système de détection « beam deflection ». Un laser est focalisé sur l'extrémité du levier où il se réfléchit et vient éclairer une photodiode quatre quadrants. La déflexion est mesurée en sommant la tension des quatre quadrants de la façon suivante :  $(A+B)-(C+D)$ . Ce système de détection est uniquement sensible à l'angle du levier et nécessite d'amener le levier en contact avec l'échantillon pour le calibrer.

Cette figure décrit le principe de détection utilisé dans la plupart des AFM commerciaux, appelé « beam deflection ». Un faisceau laser est envoyé sur le dos du cantilever, au niveau de l'extrémité libre. Le faisceau y est réfléchi et renvoyé sur une photodiode quatre quadrants. Lorsqu'une force est appliquée sur la pointe, le levier va se défléchir et le spot laser se déplacer sur la photodiode. Ce système est alors sensible à un angle. La déflexion est mesurée en sommant la tension des quatre quadrants de la façon suivante :  $(A+B)-(C+D)$  (cf Figure.1.1.2).

L'excitation du levier est généralement effectuée par le déplacement de la base du levier. La trajectoire de la pointe dans le référentiel du laboratoire est alors une somme de translation, dû à l'excitation, et de rotation, due aux interactions de la pointe avec son environnement. Le système de détection « beam deflection » ne permet pas de mesurer la trajectoire et la position exacte de la pointe. Notamment hors-résonance, où l'on ne bénéficie plus du phénomène d'amplification. Ce système de détection ne nous permet pas de mettre en place notre stratégie de mesure basée sur une méthode de zéro.

Une détection fibrée, présentée dans la Figure.1.1.3, permet de mesurer la trajectoire de la pointe dans le référentiel du laboratoire et donc d'appliquer notre stratégie de mesure. Pour cela une fibre optique monomode clivée à son extrémité



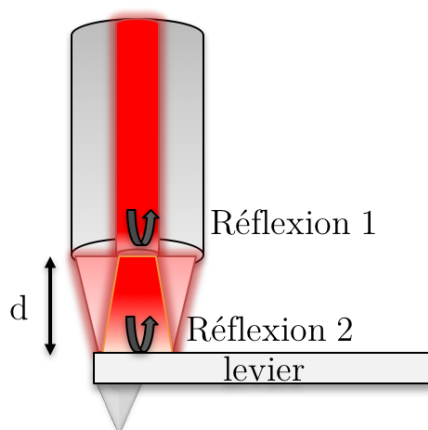


FIGURE 1.1.3 – Schéma des réflexions se produisant aux interfaces fibre optique clivée/air et air/levier.

est approché vers le dos du cantilever, espacée d'une distance de  $50\mu\text{m}$  environ, afin de créer une cavité Fabry-Perrot. Le positionnement de la fibre optique et de l'échantillon est assuré par des moteurs dit « stick and slip ». Le fonctionnement de ces moteurs est décrit dans la section 1.1.2. Un faisceau laser, dont la longueur d'onde est  $661\text{nm}$ , est envoyé dans la fibre optique. Arrivé à l'extrémité clivée, une partie du faisceau, environ 4%, est réfléchi à l'interface silice/air (Réflexion 1 dans la Figure.1.1.3) et repart en sens inverse dans la fibre optique. La partie du faisceau transmise est réfléchi sur le dos du cantilever, environ 90% (Réflexion 2 dans la Figure.1.1.3). Une partie du faisceau réfléchi sur le levier est transmise dans la fibre optique et se recombine à la partie du faisceau réfléchi lors de la première réflexion pour former des interférences. L'intensité en retour dans la fibre optique est modulée par la distance fibre-levier. Afin de mesurer cette intensité lumineuse, le faisceau est dirigé, grâce à un coupleur de faisceau, vers une photodiode qui permet de convertir l'intensité lumineuse en courant avec une sensibilité de l'ordre de  $0.4\frac{\text{A}}{\text{W}}$ . Le courant en sortie de la photodiode est d'environ de  $10^{-5}\text{A}$ . Ce courant est alors amplifié et converti avec des gains de l'ordre de  $10^4\frac{\text{V}}{\text{A}}$  ou  $10^5\frac{\text{V}}{\text{A}}$ . La détection fibrée a été utilisée par de nombreux groupes de recherche[41, 42]. Notamment dans notre propre groupe de recherche pour l'étude du transfert thermique à l'échelle nanométrique [43] et de la force de Casimir[44]. Elle est détaillée dans la section 1.1.1. La position de la pointe étant parfaitement mesurée grâce à la détection fibrée, la méthode de zéro implique donc de la stabiliser en temps réel.

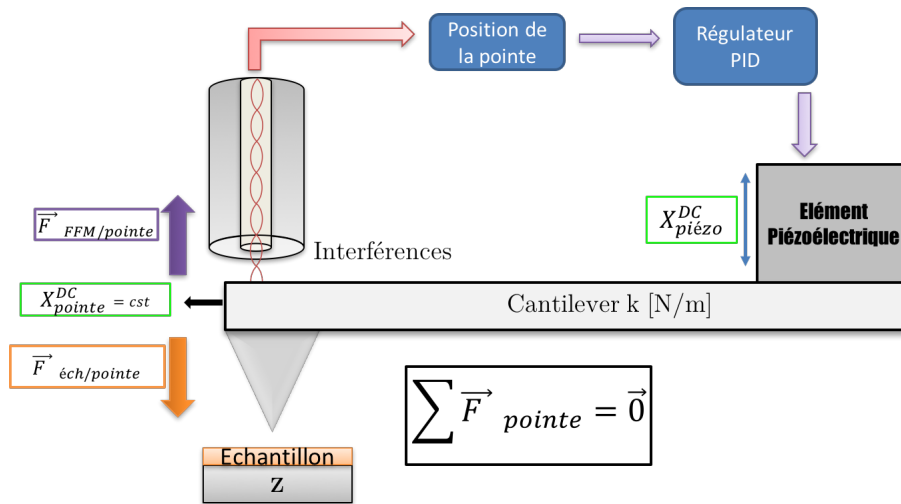


FIGURE 1.1.4 – Description de bloc de la mesure de la force statique et de l'application de la contre-force.

Pour cela une boucle de contre-réaction asservie en temps réel la distance fibre-levier en appliquant une contre-force sur la pointe. Le principe est schématisé dans la Figure.1.1.4. La contre-force est appliquée en déplaçant la base du levier et annule les forces en action sur la pointe en temps réel. La force totale appliquée à la pointe est alors égale à zéro et la pointe reste immobile. Pour appliquer cette force en temps réel, un élément piézoélectrique change la position DC de la base du levier. Ce déplacement multiplié par la raideur du levier  $k$  donne la force statique en action sur la pointe. La boucle de contre-réaction est constituée d'un élément piézoélectrique et d'un régulateur PID<sup>1</sup>(SRS SIM960). La mesure de la force statique est présentée dans la section 1.2. Les performances instrumentales seront discutées dans ce chapitre grâce à l'étude d'interactions bien connus. Le contrôleur PID est décrit dans l'Annexe A.

Cette stratégie de mesure permet donc durant les spectroscopies<sup>2</sup> de mesurer la force statique complète de l'interaction. La Figure.1.1.5 représente la méthode d'acquisition de la partie dynamique de l'interaction.

1. Proportionnel Intégral Dérivée

2. La spectroscopie en  $Z$  consiste à changer la distance pointe-échantillon et d'enregistrer les signaux qui nous intéressent.

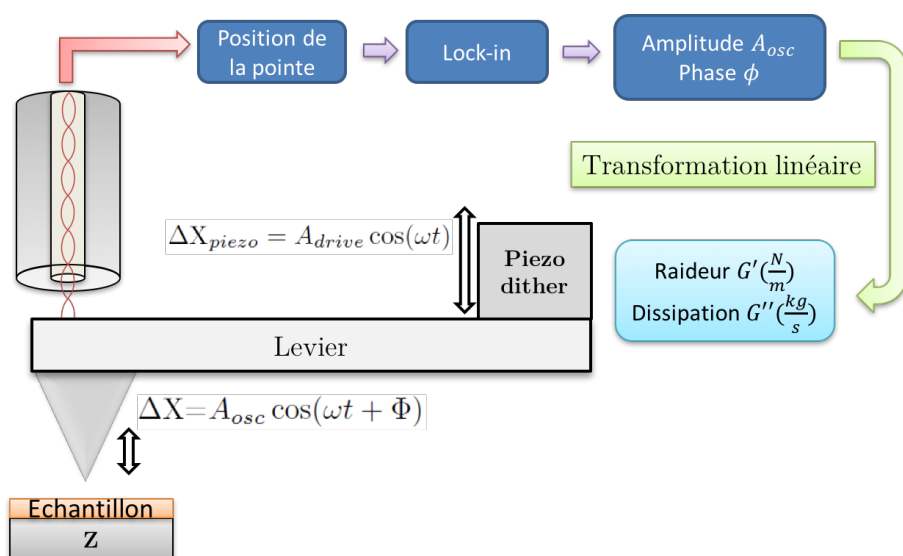


FIGURE 1.1.5 – Description de bloc de la mesure de l'amplitude et de la phase et de la méthode d'excitation à une fréquence donnée.

La partie dynamique de l'interaction est obtenue en excitant de façon sinusoïdale le levier à une fréquence arbitraire  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ . L'excitation est effectuée de façon mécanique en déplaçant de façon sinusoïdale la base du levier. La raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$  (kg/s) sont obtenues grâce à la transformation linéaire de l'amplitude et de la phase. L'amplitude d'oscillation de la pointe et sa phase par rapport à l'excitation sont mesurées grâce à la détection fibré et à un lock-in inclus dans le système de mesure *Specs Nanonis*. La mesure de la partie dynamique de l'interaction est décrite dans la section 1.3.

La mesure de la position statique et dynamique de la pointe est donc un point crucial de notre microscope.

### 1.1.1 L'interféromètre à fibre optique

Comme évoqué précédemment, la détection de la position de la pointe à l'aide d'une détection fibré a été utilisée dans de nombreux groupes de recherche pour de nombreuses raisons (compacité, alignement, calibration...). Dans notre cas, l'utilisation d'une détection fibré a une raison majeure : la détection de la position exacte de la pointe dans le référentiel du laboratoire. La méthode de zéro implique que cette distance ne change pas au cours du temps pour avoir accès à la force statique en action sur la pointe. La Figure.1.1.6 présente la configuration du système de détection de la position du levier. Un faisceau laser (*Shäfter + Kirchhoff 51nanoFI*) à 661nm est injecté dans une fibre optique monomode par l'entrée R0.

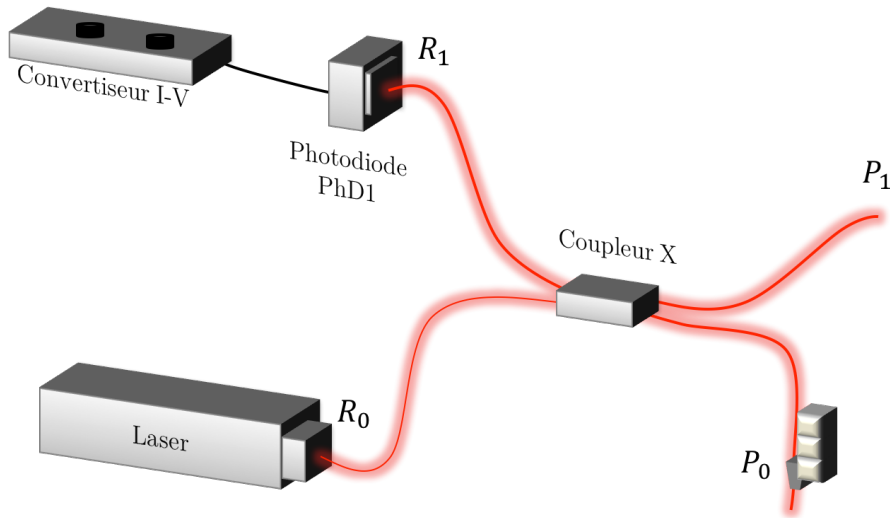


FIGURE 1.1.6 – Schéma de propagation du faisceau laser dans le circuit fibré.

Le faisceau est alors dirigé vers un coupleur X (Shäfter + Kirchhoff FBS-660-X) où il est séparé de façon symétrique entre deux bras \$P\_1\$ et \$P\_0\$. La sortie \$P\_0\$ de la fibre optique est clivée et est positionnée au-dessus du levier grâce à trois moteurs et une caméra. A l'interface fibre optique clivée/air une partie du faisceau est réfléchi (Réflexion 1 dans la Figure 1.1.3) tandis que le reste est transmis en direction du dos du levier. Le dos du levier étant revêtu d'une couche réfléchissante, généralement de l'aluminium, la quasi-totalité du faisceau est réfléchi (Réflexion 2 dans la Figure 1.1.3). Les réflexions 1 et 2 se combinent pour former des interférences modulées par la distance pointe-fibre qui seront visibles sur la sortie \$R\_1\$. Afin de détecter et de mesurer ces interférences une photodiode PhD1 est placée à la sortie \$R\_1\$. Le courant de sortie de la photodiode est converti et amplifié par un convertisseur courant-tension *DPLCA-200 Femto*.

### 1.1.1.1 Calibration

L'intensité des interférences est alors modulée par la distance fibre/levier comme illustrée dans la Figure 1.1.7. Si la fibre optique est maintenue fixe, alors les interférences permettront de mesurer de façon très sensible la position de la pointe dans le référentiel du laboratoire.

Les interférences peuvent être modélisées par la relation Eq. 1.1.1 (recombinaison à deux ondes) :

$$I(d) = I_0 + \Delta I_0 \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}d + \varphi\right) \quad (1.1.1)$$

Où  $I(d)$  est l'intensité lumineuse en retour dans la fibre optique,  $d$  est la distance

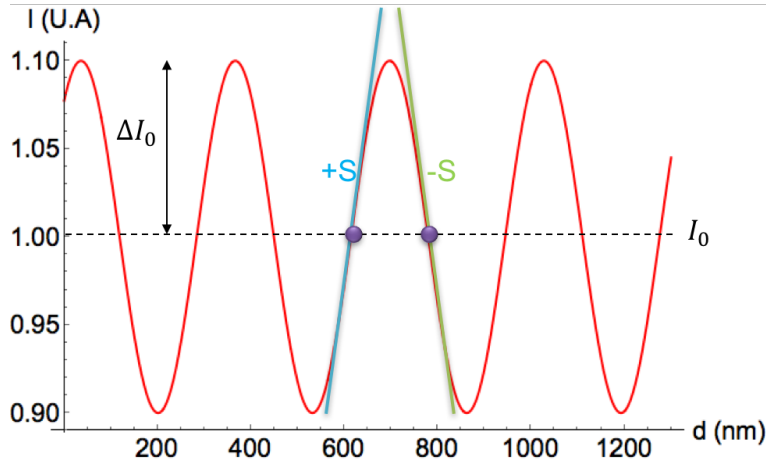


FIGURE 1.1.7 – Intensité en sortie de la fibre optique (sortie R1 de la Figure.1.1.6) en fonction de la distance fibre optique-levier  $d$ . Une frange présente deux points de fonctionnement (point violet) de pentes opposées.

fibre optique-levier,  $\lambda$  la longueur d'onde du laser égale à 661nm,  $I_0$  l'intensité moyenne et  $\Delta I_0$  l'amplitude d'oscillation de l'intensité lumineuse. En se plaçant au milieu d'une des franges d'interférence, c'est à dire sur un point de fonctionnement (point violet dans la Figure.1.1.7) il est possible de linéariser l'équation Eq.1.1.1 par :

$$\delta d = \frac{\lambda}{4\pi I_0} \delta I = S_{\text{interféromètre}} \delta I \quad (1.1.2)$$

$S_{\text{interféromètre}}$  (m/V) correspond donc à la pente de la frange d'interférence au point de fonctionnement (cf Figure.1.1.7). Le point de fonctionnement est fixé à  $I_0$ , là où la réponse en intensité  $\delta I$  est proportionnelle à un déplacement  $\delta d$ . Afin de mesurer la sensibilité de la cavité  $S_{\text{interféromètre}}$ <sup>3</sup> il suffit de déplacer l'une des deux interfaces, soit le levier ou bien la fibre optique, et d'enregistrer l'intensité en sortie de la fibre optique, de manière à mesurer les franges d'interférences. De la pente d'une des franges d'interférences, nous avons accès à  $S_{\text{interféromètre}}$  (m/V).

Une fois la calibration effectuée, il convient de positionner la fibre optique de telle sorte à être au milieu d'une frange d'interférence sur ce que l'on définit comme un point de fonctionnement, comme illustré par les points violets dans la Figure.1.1.7. Une fois cette position trouvée, la fibre optique ne bougera plus. Si le levier bouge, cela sera détecté et quantifier grâce aux interférences par l'équation Eq.1.1.2. La

3. Si  $I$  est mesuré après le convertisseur/amplificateur (en Volt),  $S_{\text{interféromètre}}$  intègre également les sensibilités de la photodiode et du convertisseur/amplificateur. Nous le considérons indépendant de la fréquence de mesure.

boucle de contre-réaction maintient la distance fibre-levier constante, c'est-à-dire déplace la base du levier de façon à rester au point de fonctionnement. L'utilisation d'une cavité nous permet donc de connaître directement la position de la pointe en nanomètre et de la maintenir constante grâce à un système de contre-réaction, contrairement à l'utilisation du "beam deflection" où l'on mesure un angle et donc la déflexion du levier (cf Figure 1.1.2).

### 1.1.1.2 Performance du système de détection

#### Sensibilité

$S_{\text{interféromètre}}$  est généralement de l'ordre de  $1\mu\text{m}/\text{V}$ . Une telle sensibilité permet de mesurer aisément le mouvement brownien du levier<sup>4</sup>, comme cela est illustré par le pic du premier mode d'un levier dans la Figure 1.1.8. La cavité Fabry-Perot ainsi formée a une sensibilité proche de  $1\text{pmHz}^{-1/2}$ [44, 45] comme illustré par la Figure 1.1.8. Expérimentalement nous disposons d'un certain nombre de paramètres pour contrôler la sensibilité du détecteur :

- La disposition de la fibre par rapport au microlevier. La sensibilité  $S_{\text{interféromètre}}$  peut être amélioré d'un facteur 10 en rapprochant d'avantage la fibre du dos du levier, en augmentant le nombre de photon en retour dans la fibre optique, l'angle d'acceptance de la fibre étant de  $12^\circ$
- La qualité des surfaces de la cavité : l'opération de clivage de la fibre est déterminante
- La puissance de la lumière laser
- Des connecteurs de fibres optiques qui possèdent des facteurs de transmission élevés

Une telle sensibilité peut empêcher le bon fonctionnement de la boucle de contre-réaction. Ce point est discuté dans l'annexe A.

#### Source de bruits

Malgré, une très bonne sensibilité procuré par le système de détection fibré, la mesure du positionnement est toujours limitée par des sources de bruits. On peut distinguer plusieurs sources de bruit :

- le bruit du faisceau laser
- le bruit de grenaille de la photodiode
- le bruit électronique dû aux différents appareils de mesure
- le bruit environnemental, qui peut être comparé à un bruit rose<sup>5</sup>

---

4. l'énergie du bain thermique,  $k_B T$ , excite de façon uniforme et aléatoire le levier

5. Le bruit rose est un signal aléatoire dont la densité spectrale est constante par bande d'octave. Un échantillon sonore peut être téléchargé ici

— le bruit brownien, qui peut être comparé à un bruit blanc<sup>6</sup>

A basse fréquence, la mesure de position est limitée par le bruit environnemental. Pour limiter son impact, le microscope est installé sur une table anti-vibratoire passive. A la résonance, le bruit limitant la mesure provient essentiellement du bruit brownien du levier. Hors résonance le bruit limitant est celui du bruit d'intensité du faisceau laser. Le bruit peut être limité en modérant la puissance du laser. Le plus petit déplacement que cette détection peut mesurer est de l'ordre de  $5\text{pmHz}^{-1/2}$ [44, 45] comme illustré par la Figure.1.1.8.

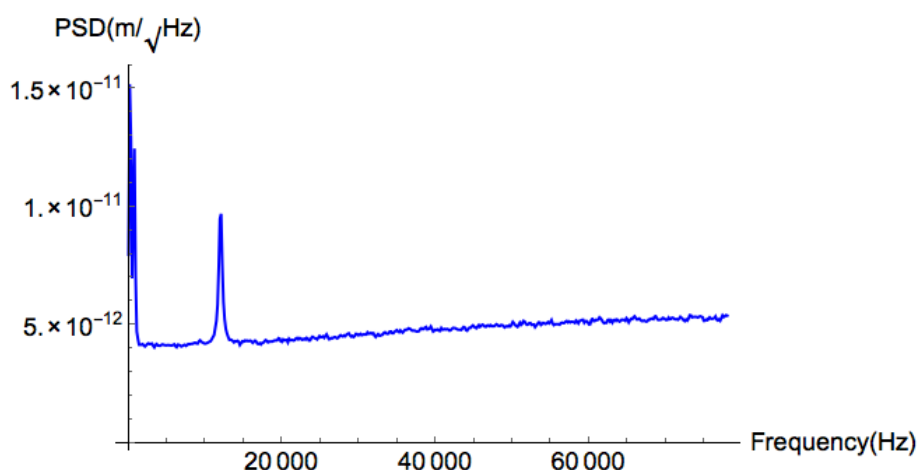


FIGURE 1.1.8 – Densité spectrale du signal interférométrique après détection par la photodiode, conversion et amplification. On peut apercevoir le mouvement brownien à 12kHz du premier mode d'un levier.

### Bande passante

La bande passante du système de détection est limitée cependant par les différents éléments de la chaîne de détection situés en aval du processus d'interférence. La bande passante de cette détection fibré est notamment limitée par l'amplificateur/convertisseur à 500kHz pour le gain  $10^4 \frac{V}{A}$  ou à 400kHz pour  $10^5 \frac{V}{A}$ . La bande passante du lock-in et de la photodiode sont de l'ordre du megaHertz. La bande passante est donc amplement suffisante pour nos mesures qui s'effectuent en générale de 0Hz à 110kHz.

---

6. Un bruit blanc est une réalisation d'un processus aléatoire dans lequel la densité spectrale de puissance est la même pour toutes les fréquences de la bande passante. Un échantillon sonore peut être téléchargé [ici](#)

## Dérive thermique

Le système de détection fibré présente cependant quelques désavantages notamment lors du changement de cantilever. La pièce maintenant le cantilever, le porte cantilever, peut se thermaliser avec un bain thermique qui a une autre température que celle du microscope à cause de la manipulation par l'utilisateur. Dès lors que le porte cantilever est remis en place dans le microscope, dû à la présence d'un gradient thermique entre le levier et la fibre optique, la distance entre ces deux éléments va dériver. Et ce, jusqu'à ce que l'ensemble du microscope se trouve à la même température. La Figure.1.1.9 représente l'intensité lumineuse mesurée par la photodiode, convertie et amplifiée, en fonction du temps après un changement de levier. La Figure.1.1.9 illustre la dérive thermique subit par le microscope puisque la variation en intensité traduit la variation de la distance fibre/levier. Au départ de l'acquisition la dérive thermique est d'environ de 330nm/min. Ce qui représente une dérive trop importante pour pouvoir effectuer des expériences. A la fin de l'acquisition, environ une heure plus tard, la dérive thermique n'est plus que de 10nm/min. Il faudra attendre encore quelques minutes pour atteindre une dérive de l'ordre du nanomètre par minute, ce qui correspond à la dérive thermique que nous observons généralement. On voit clairement la thermalisation de l'ensemble du microscope : les franges d'interférence sont de plus en plus espacées dans le temps.

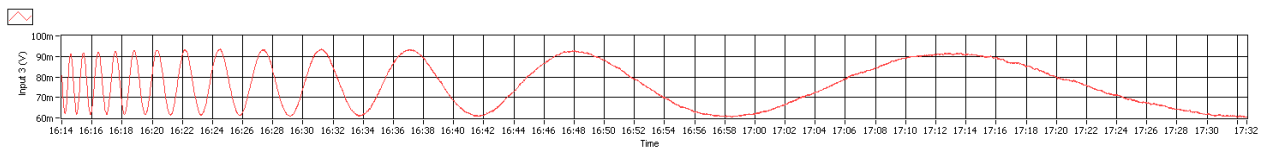


FIGURE 1.1.9 – Intensité de lumineuse de la cavité Fabry-Perot, après amplification et conversion, en fonction du temps après un changement de levier. L'axe des abscisses évolue de 16h14 à 17h32 et l'axe des ordonnées évolue de 60mV à 100mV. Juste après le changement de levier la dérive thermique est de l'ordre de 330nm/min. A la fin de l'acquisition la dérive thermique est de l'ordre de 10nm/min.

### 1.1.2 Dispositif de positionnement et de déplacement à l'échelle nanométrique

Le contrôle du positionnement est un point crucial pour les mesures AFM : il implique tout d'abord de rapprocher les différents éléments (fibre optique et échantillon) à l'échelle micrométrique puis de pouvoir se déplacer à des résolutions



sub-nanométriques pour pouvoir effectuer les différentes mesures. De plus, la calibration de ces moteurs est primordiale pour pouvoir quantifier les interactions mesurées.

### 1.1.2.1 Positionnement grossier

Nous possédons deux tours de positionnement XYZ attocube de trois moteurs (un pour chaque direction de l'espace). Une tour (ANP50) pour positionner la fibre optique au dos du cantilever et pour pouvoir calibrer la cavité. Et une deuxième (ANP100) pour pouvoir déplacer et approcher grossièrement l'échantillon de la pointe. Ce sont des moteurs inertiels ayant un mode de fonctionnement pas à pas présenté dans la Figure.1.1.10. La gamme de déplacement pour les moteurs ANP50 est de 2.5 mm et de 5mm pour les moteurs ANP100. Le principe de déplacement est basé sur la méthode « stick and slip ». Un bloc mobile (m1) sur lequel se situe l'échantillon est posé sur un barreau (m2). Le barreau est l'unique contact qui relie le bloc au bâti. Le barreau se trouve dans la continuité d'un élément piézoélectrique « stack ». La méthode « stick and slip » se décompose en deux étapes :

- l'étape de déplacement (stick)(Figure1.1.10 phases A et B) : la partie mobile m1 accompagne le barreau lors de l'extension de l'élément piézoélectrique quand on lui applique une rampe en tension. Le frottement solide entre la partie mobile et le barreau est supérieur au mouvement inertiel du barreau. L'ensemble barreau plus bloc mobile se déplace de  $\Delta X$ .
- l'étape du glissement (slip)(Figure1.1.10 phases B et C) : La tension est brusquement diminuée. L'élément piézoélectrique se rétracte brusquement ainsi que le barreau. L'accélération du barreau est telle que le bloc mobile glisse sur celui-ci et ne bouge donc pas. Le barreau retrouve sa position initiale et est prêt à recommencer la première étape. Le bloc mobile a avancé d'une quantité  $\Delta X$ .

L'amplitude du pas  $\Delta X$  dépend de l'amplitude de la rampe appliquée à l'élément piézoélectrique, généralement elle est de 30V. Ce qui correspond, dans notre configuration à un déplacement de 1 $\mu$ m par pas. La vitesse à laquelle le moteur avance dépend, elle, de la fréquence à laquelle est appliquée le signal en dents de scie (la rampe et la chute de tension).

### 1.1.2.2 Scanner et approche fine

Une fois l'approche grossière en Z de l'échantillon effectuée, il faut procéder à l'approche fine. Celle-ci se fait en utilisant l'étape 1 de la section 1.1.2.1. Une rampe de tension lente, appliquée à l'élément piézoélectrique, permet de déplacer le bloc mobile avec une résolution sub-nanométrique sur une distance de 5 $\mu$ m. Si le levier ne détecte aucune interaction cela signifie que l'échantillon est hors de portée. On

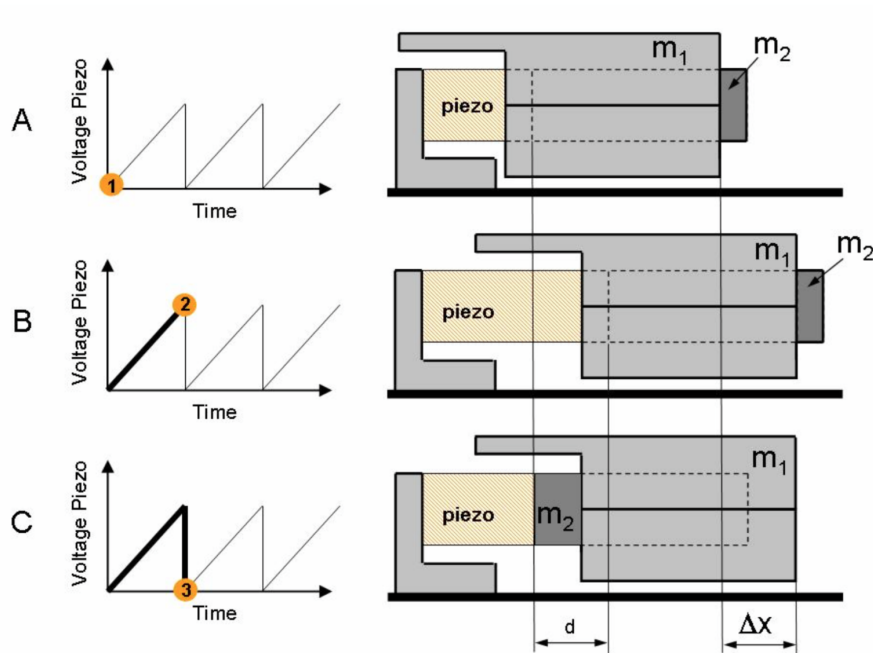


FIGURE 1.1.10 – Principe de fonctionnement « stick and slip » d'un moteur pas à pas. De A à B : déplacement du bloc  $m_1$  et du barreau  $m_2$  lors de l'extension de la céramique piézoélectrique lorsque qu'elle soumise à une rampe de tension. De B à C ; rétractation brutale du barreau de céramique : l'accélération du barreau  $m_2$  est telle que le bloc  $m_1$  glisse sur le barreau  $m_2$ . (image du catalogue Attocube)

doit alors effectuer un nouveau pas avec le moteur et procéder à nouveau à une approche fine. Et ainsi de suite, jusqu'à trouver l'échantillon. Une fois l'échantillon trouvé, il suffit d'appliquer également une rampe de tension pour effectuer une spectroscopie.

### 1.1.2.3 Calibration des moteurs

La calibration du déplacement se révèle être également un point clef pour des mesures quantitatives en AFM. Une mauvaise calibration peut résulter en des mesures totalement erronées. Notamment pour l'axe des  $Z$  quand il s'agit de spectroscopies. Il est donc primordial de procéder à une calibration. Un moyen simple est d'utiliser le principe des interférences qui sont modulées par la distance entre les deux interfaces formant la cavité et qui ne dépendent que de la longueur d'onde du laser utilisé. Pour ce faire il suffit de positionner un miroir en lieu et place de l'échantillon et de rapprocher la fibre optique clivée de telle sorte à créer une cavité. Bien entendu dans ce cas il n'y a pas de levier. Il convient alors d'appliquer une rampe de tension pour déplacer le miroir grâce au moteur que nous voulons calibrer et de mesurer l'intensité lumineuse en retour dans la fibre optique. Les franges d'interférences alors mesurées en fonction de la tension appliquée permettront de calibrer précisément le moteur puisque que la distance entre deux franges d'interférence correspond à  $\frac{\lambda}{2}$ . Le seul paramètre est alors la longueur d'onde du laser qui est parfaitement connue.

## 1.2 Mode statique

### 1.2.1 Mesure de la force statique

Dans le domaine de la microscopie à force atomique, le système pointe plus levier est souvent modélisé par un oscillateur harmonique de masse effective  $m$  et de raideur intrinsèque  $k_i$ , soumis à des forces extérieures  $F$  et à un amortissement  $c$ . Ce modèle porte le nom de « *one mode model* » puisqu'il ne considère pas l'ensemble des modes propres, caractéristique d'une poutre encastrée. Les modifications essentielles entre notre FFM et un AFM classique résident dans la détection du mouvement de la pointe et dans l'utilisation d'une boucle de contre-réaction. Pour introduire le fonctionnement de cette dernière, le « *one mode model* » est suffisant.[5, 46]. L'équation dynamique pour un tel système s'écrit alors en utilisant la fonction de Laplace comme :

$$mXs^2 = \sum F \quad (1.2.1)$$

Dans le cas d'un AFM en mode contact, pour connaître les forces subies par la pointe, on vient mesurer la déflexion de la pointe en statique, c'est-à-dire à  $s = 0$ .

Un AFM est en quelque sorte un dynamomètre. Pour connaître les forces en action sur le ressort, de raideur  $k_i$ (N/m) connue, on mesure son élongation par rapport à sa longueur au repos. La force est alors donnée par la raideur du ressort multipliée par l'élongation du ressort. Le principe du FFM est différent, on maintient la position de la pointe constante dans le référentiel du laboratoire en appliquant en temps réel une contre-force grâce à une boucle de contre-réaction, c'est-à-dire que le FFM tend à avoir  $\Delta X = 0$  et donc :

$$\sum \vec{F} = \vec{F}_{sur\ face/pointe} + \vec{F}_{FFM/pointe} = \vec{0} \quad (1.2.2)$$

Le FFM fonctionne donc sur la base d'une méthode de zéro. C'est en quelque sorte une balance de Roberval à l'échelle micrométrique. Le FFM vient donc dans un premier temps, contrer les forces en action sur la pointe en tout temps et ce même dans le cas où le gradient de la force  $-\frac{dF}{dz}$  est supérieur à la raideur du levier. Le FFM supprime donc les instabilités mécaniques rencontrées en AFM classique.

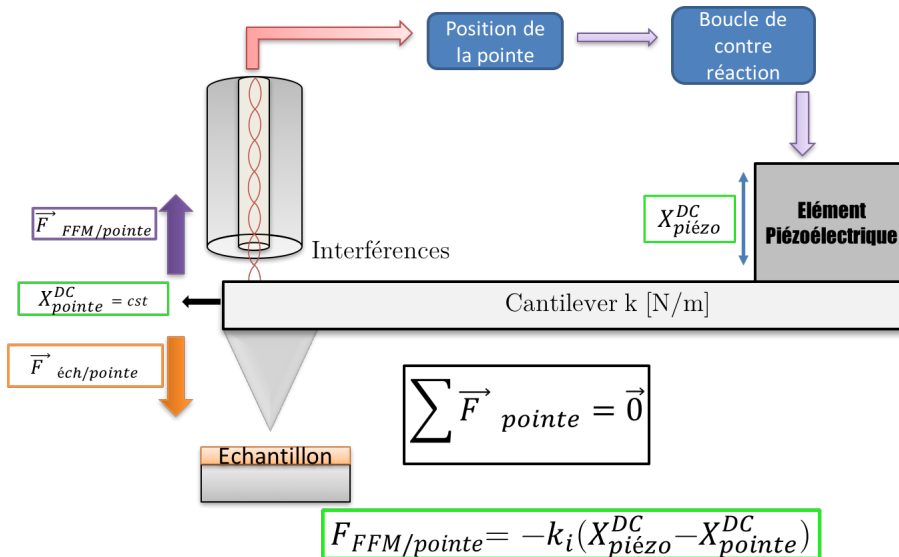


FIGURE 1.2.1 – Description de bloc de la mesure de la force statique et de l'application de la contre-force.

L'utilisation d'un tel principe, dans le cadre d'un AFM et de l'échelle nanométrique, nécessite le contrôle de trois éléments :

- avoir un coefficient de raideur  $k_i$  petit afin de garder une bonne sensibilité de mesure. Cependant dans le cas où le gradient de l'interaction excède le coefficient de raideur du système, le système cantilever plus pointe peut alors être alors soumis à des instabilités mécaniques. Il faut alors trouver le bon compromis entre sensibilité et stabilité, lequel se trouve fondamentalement

modifié par l'utilisation de la boucle de contre-réaction. Ce point est discuté dans l'Annexe A

- pouvoir appliquer une contre-force dans tous les milieux, notamment les milieux liquides
- que les valeurs mesurées soient toujours valables quel que soit les conditions expérimentales. c'est-à-dire que le contrôle effectué sur la pointe, par une boucle de contre-réaction doit être toujours parfait. Le contrôle doit alors être parfaitement maîtrisé

Nous verrons par la suite que le *FFM* répond parfaitement à ces trois éléments.

La contre-force est appliquée à l'aide d'une boucle de contre-réaction Proportionnel Intégrale Dérivé (PID) (en bleu sur la Figure.1.2.1) et d'un élément piézoélectrique fixé à la base du levier. Le contrôleur PID maintient en temps réel la position DC de la point  $X_{piézo}^{DC}$  constante en déplaçant la base du levier. Concrètement, cela signifie que la boucle de contre-réaction asservie la distance fibre optique-levier en maintenant le système au point de fonctionnement (cf Figure.1.1.1). L'utilisation d'un élément piézoélectrique permet d'appliquer une contre-force importante et cela quel que soit le milieu et sans préparation spéciale du levier. Ce qui n'est pas le cas d'une contre-force utilisant un couplage électromagnétique. La force appliquée au système pointe plus levier est alors dans le cas du déplacement de la base du levier égale à :

$$F_{FFM/pointe} = -k_i(X_{piézo}^{DC} - X_{pointe}^{DC}) \quad (1.2.3)$$

Où  $X_{piézo}^{DC}$  est la position de la base du levier. La connaissance de  $X_{piézo}^{DC}$  nous permet donc de connaître la force surface-pointe. La contre-force nécessaire pour maintenir la position de la pointe constante est donc le déplacement de l'élément piézoélectrique fois la raideur du levier. Nous verrons comment l'utilisation d'une contre-force nous permet d'éviter les instabilités mécaniques et donc nous permet d'utiliser **un levier avec un faible coefficient de raideur**. Ce qui est le cas par exemple lors de la condensation capillaire d'un ménisque d'eau entre la pointe et le substrat. Le fait que la position de la pointe est maintenue constante, permet également d'avoir accès à la distance pointe-surface réelle, ce qui représente un des points clés des avantages du *FFM*. La force statique est mesurée de façon indépendante de la distance pointe-échantillon, contrairement à la mesure statique d'un AFM.

En fait, il nous est finalement apparu qu'il est possible d'implanter cette boucle de contre-réaction sur un AFM avec un système habituel de détection de l'orientation du levier AFM. Cela nécessite une modification de l'AFM lui même. Il faut introduire une orientation du microlevier de l'AFM que l'on peut actionner en temps réel. Dans cette publication [47] en collaboration avec Mario Rodrigues de l'université de Lisbonne, nous décrivons ce système et illustrons son utilisation.

Dans cette thèse nous n'irons pas plus loin sur ce système qui est essentiellement développé à Lisbonne.

### 1.2.2 La suppression des instabilités mécaniques : une comparaison AFM vs FFM

Le FFM présente une méthode de mesure dite de zéro, contrairement à celle l'AFM qui est basée sur la méthode d'un dynamomètre[38]. Quels avantages a le FFM comparé à l'AFM? Premièrement, comme il a été évoqué précédemment le FFM permet d'éviter les instabilités mécaniques. Comment se traduisent ces instabilités? Durant le mode statique conventionnel en AFM, l'équilibre mécanique du levier est donné par :

$$\sum F = F_{éch/pointe} + k_i \Delta X_{pointe}^{DC} = 0 \quad (1.2.4)$$

où  $\Delta X_{pointe}^{DC}$  est la déflexion du levier qui n'est pas maintenue constant par une boucle de contre-réaction. Les instabilités mécaniques ( $\sum F \neq 0$ ) apparaissent dès lors que le gradient attractif de l'interaction devient plus grand que la raideur du levier :

$$k_i < \frac{\delta F_{éch/pointe}}{\delta z} \quad (1.2.5)$$

Le système se déplace jusqu'à la prochaine position d'équilibre mécanique. La position d'équilibre suivante est en général le contact mécanique entre la pointe et l'échantillon. Ce qui vaut le surnom de ces instabilités de « saut au contact ». Il est alors impossible de mesurer la partie de l'interaction entre les deux positions d'équilibre. Ces instabilités peuvent survenir dans n'importe quel milieu. Que ce soit en milieu liquide, comme par exemple avec la présence d'une interaction combinant une double couche électrique et les forces de Van der Waals, modélisée par la théorie DLVO[48]. La pointe est soumise à une interaction électrique à longue portée et à des forces de Van der Waals à courte portée. Ou bien dans l'air comme par exemple lors de la condensation capillaire d'un nanoménisque d'eau (Ce phénomène sera détaillé dans le Chapitre 2). Lors de la condensation de cette nanogoutte d'eau, le levier passe subitement d'aucune force en action sur la pointe à une très grande force attractive due à la présence d'une nanogoutte reliant les deux surfaces. Nous allons voir que grâce à une contre-force appliquée par une boucle de contre-réaction et un élément piézoélectrique nous pourrions éviter les instabilités quel que soit le milieu. Et ainsi caractériser complètement l'interaction entre la pointe et la surface pour toutes les séparations, ce qui n'est en général pas obtenu par AFM. Cette méthode de mesure possède également un avantage indéniable à celle de l'AFM : elle découple la mesure de la force  $F$  de la distance pointe-échantillon  $Z$ . Ces deux grandeurs étant maintenant découplées, il est possible de connaître en principe le travail effectué par l'interaction.

### 1.2.2.1 En milieu liquide : DLVO

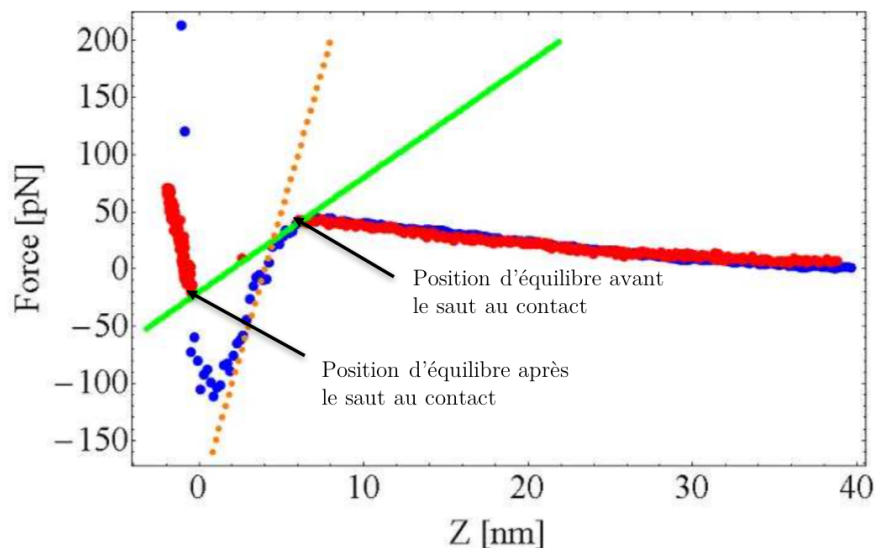


FIGURE 1.2.2 – Interaction entre une pointe AFM en nitrure de silicium et une surface plane de mica dans de l’eau déionisée mesurée par AFM (courbe rouge) et par FFM (courbe bleu). Le saut au contact se produit dès que le gradient de l’interaction égale la raideur du levier (courbe verte), ici égale à 0,01N/m. La courbe rouge montre clairement qu’avec l’AFM il n’est pas possible dans cette configuration de mesurer la partie attractive de l’interaction. La position d’équilibre avant et après le saut au contact est donnée par l’équation Eq.1.2.4. La courbe orange correspond à la raideur nécessaire pour éviter le saut au contact, environ cinq fois plus rigide. Figure de la thèse de Luca Costa[49] et de la publication[38].

La Figure.1.2.2 présente la force statique mesurée par le même levier en milieu liquide par AFM (courbe rouge) et par FFM (courbe bleu) dans de l’eau déionisée, l’interaction résultante est modélisée par la théorie DLVO. A une distance pointe-échantillon d’environ 4nm le gradient attractif de l’interaction égale la raideur du levier ( $k_i=0,01\text{N/m}$ ). Le levier, en mode AFM, passe alors d’une position d’équilibre à une autre et saute alors en contact avec la surface. Sur la Figure.1.2.2, on cherche l’intersection entre la courbe de la force statique mesurée et la droite  $F = k\delta$  où  $\delta$  est la déformation du levier. Cela revient à résoudre l’équation 1.2.4. Dans cette configuration il est alors impossible de mesurer la partie attractive de

l'interaction. Avec le FFM, grâce à l'application d'une contre-force, arrivé à une distance de 4nm, et même en deçà, le système est toujours mécaniquement stable. Il est alors possible de mesurer l'interaction complète avec le même levier. La courbe orange correspond à la raideur nécessaire dans le cas de l'AFM pour éviter le saut au contact. Il devrait être cinq fois plus rigide que le levier utilisé. Le FFM peut alors mesurer des gradients cinq fois supérieurs à la raideur du levier utilisée.

### 1.2.2.2 En milieu gazeux : Condensation capillaire

Dans ce second exemple, nous allons comparer la force statique mesurée par AFM et par FFM associée à la condensation capillaire d'un nanoménisque d'eau en condition ambiante en utilisant le même levier. La condensation capillaire est l'apparition soudaine d'une goutte de liquide, ici de l'eau, entre deux surfaces espacées de quelques nanomètres. Ce phénomène sera décrit plus précisément dans le Chapitre 2 qui lui est totalement dédié. La force subie entre la pointe et la surface passe alors brutalement de zéro à une très grande force, 10nN typiquement, ce qui crée une instabilité mécanique. La force statique mesurée par AFM (courbe rouge) et par FFM (courbe bleu) sont présentées dans la figure.1.2.3. Le premier constat que nous pouvons faire est que, comme précédemment, l'AFM n'est pas capable de mesurer l'interaction complète. Dès la nucléation du nanoménisque, le levier saute en contact avec la surface. Le deuxième constat est que, grâce au FFM, nous évitons une nouvelle fois les instabilités mécaniques et nous pouvons mesurer l'interaction complète d'un nanoménisque entre une pointe AFM et une surface plane. Dans ce cas, le FFM peut contrer un gradient dix fois supérieur à la raideur du levier utilisé. La figure incrustée représente la position de pointe associée à la mesure de la force statique. La position de la pointe reste constante et cela même lors de la nucléation du nanoménisque. La position de la pointe ne varie que de quelques Angströms. Ceci est une démonstration par l'expérience que la boucle de contre-réaction fonctionne donc parfaitement dans nos conditions de mesure. La stabilité de la pointe dépend de nombreux facteurs qui sont discutés dans Ref.[46] et dans l'Annexe A.



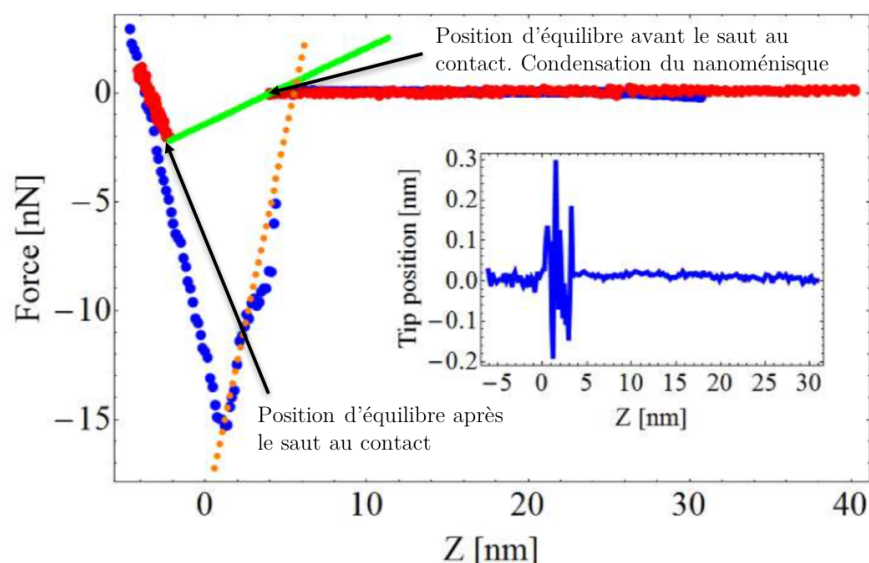


FIGURE 1.2.3 – Interaction entre une pointe AFM en silicium et une surface plane de silicium en condition ambiante mesurée par AFM (courbe rouge) et par FFM (courbe bleu) avec l'apparition d'un nanoménisque. Le saut au contact se produit dès que le nanoménisque se condense. La raideur du levier (courbe verte) est égale à 0,35N/m. La courbe rouge montre clairement que l'AFM n'est pas capable, dans cette configuration, de mesurer l'interaction complète d'un nanoménisque. La position d'équilibre avant et après le saut au contact est donnée par l'équation Eq.1.2.4 et par l'intersection de la courbe verte et rouge. La courbe orange correspond à la raideur nécessaire pour éviter le saut au contact, environ dix fois plus rigide. La figure incrustée représente la position de pointe associée à la mesure de la force statique. Figure de la thèse de Luca Costa[49] et de la publication[38].

### 1.2.3 Conclusion partielle

Avec ces deux interactions, le FFM a démontré qu'il est capable de mesurer une interaction complète avec un levier de faible raideur tout en gardant une bonne sensibilité et cela dans n'importe quel milieu avec un contrôle parfait de la position de la pointe. La nucléation d'un nanoménisque étant un processus temporel thermiquement activé[7, 50] le FFM démontre qu'il est capable de contrer des interactions qui sont dépendantes du temps. Dans cette optique les gains de la boucle de contre-réaction doivent être judicieusement choisis pour augmenter la raideur

du système (gain proportionnel) et pour contrer les interactions dépendantes du temps (gain intégral). La mesure de gradient de force cinq à dix fois plus grand représente donc le gain en sensibilité instrumentale procuré par le FFM. Avec le mode conventionnel AFM, pour éviter les instabilités mécaniques des leviers cinq à dix fois plus rigides devraient être utilisés, ce qui réduirait d'autant la sensibilité en force. De plus le FFM découple la mesure de force et la distance pointe-échantillon.

## 1.3 Mode dynamique

Dans cette section nous allons aborder la mesure de la partie dynamique de l'interaction à une fréquence arbitraire. Cette méthode est basée sur la réponse linéaire de l'oscillateur et de la linéarisation de l'interaction. Elle diffère fortement des méthodes AFM conventionnelles qui sont généralement non linéaires et donc forcées de travailler à la fréquence de résonance du capteur de force[4]. Dans le cas des méthodes AFM, les mesures sont effectuées à des échelles de temps qui sont celles données par le capteur de force et non celles de l'échantillon ou de l'interaction. Dans le cas de la biologie ou de la matière molle, il est très probable que le système étudié ait sa propre dynamique et temps caractéristique. Il y a donc aucune raison pour que la fréquence de résonance du levier corresponde au temps révélant du système. Grâce au FFM, la mesure de la partie dynamique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ , peut être effectué à des fréquences arbitraires tant que les signaux appropriés sont mesurables.

### 1.3.1 Mesure de la raideur $G'$ et de la dissipation $G''$ à une fréquence arbitraire

Dans le but d'avoir accès à la partie dynamique de l'interaction il faut exciter de façon sinusoïdale le cantilever. Une des méthodes les plus simples à mettre en place est l'excitation acoustique. Pour ce faire il convient de placer un élément piézoélectrique à la base du cantilever et de moduler sa déformation sinusoïdalement à la fréquence désirée. Grâce à la suppression des instabilités mécaniques grâce à l'action de la boucle de contre-réaction PID, nous pouvons faire osciller la pointe de telle sorte à rester dans la réponse linéaire de l'oscillateur.

Comme il a été vu dans la section précédente, le système pointe plus levier peut être très bien décrit par un oscillateur harmonique soumis à des forces extérieures. Dans le cas de notre microscope, l'une des forces extérieures est appliquée à la pointe à l'aide d'un contrôleur *PID* et peut être écrite comme tel :

$$-F_{pid} = p.x_{tip} + d.\dot{x}_{tip} + i.\int x_{tip}.dt \quad (1.3.1)$$

où  $p$ ,  $d$  et  $i$  sont des gains liés au contrôleur *PID*, dont les unités sont respectivement N/m, N.s/m et N/m.s. Une description plus détaillée de la force exercée par le PID est proposée en Annexe A. C'est cette force qui nous permet en tout instant de contrer les forces d'interaction. L'équation du mouvement à laquelle le système obéit est alors :

$$m\ddot{X} = \sum F_{ext} = F_{pid} + F_{ressort} + F_{impulsion} + F_{interactions} \quad (1.3.2)$$

On peut alors définir la force exercée par le ressort comme étant la somme d'une composante de rappel et d'amortissement :  $F_{ressort} = k_i X + c_i \dot{X}$ . Nous pouvons faire le même raisonnement pour les forces d'interaction  $F_{interactions} = k_m X + c_m \dot{X}$ . Dans le cas des forces d'interaction, le coefficient de raideur  $k_m$  peut être vu comme le gradient des forces d'interaction ou encore la partie réelle de l'impédance  $G'$  en N/m. Et le coefficient d'amortissement  $\gamma_m$  comme l'énergie perdue par le système ou encore la partie imaginaire de l'impédance  $G''$ . L'équation du mouvement peut alors s'écrire en fonction des variables de Laplace de la manière suivante :

$$mXs^2 + kX + cXs + pX + dXs + \frac{i}{s}X = F \quad (1.3.3)$$

où  $F$  est l'impulsion donnée au système,  $k = k_i + k_m$  et  $c = c_i + c_m$ . La solution d'un tel système en terme d'amplitude  $A$  et de phase  $\Phi$  nous donne :

$$A = \frac{F}{\sqrt{[(k+p) - m\omega^2]^2 + [(c+d)\omega - \frac{i}{\omega}]^2}} \quad (1.3.4)$$

et

$$\Phi = \arctan \left[ \frac{(c+d) - \frac{i}{\omega}}{(k+p) - m\omega^2} \right] \quad (1.3.5)$$

Nous pouvons alors définir la pulsation de résonance et le facteur de qualité du système comme étant :

$$\omega_0 \equiv \sqrt{\frac{(k+p)}{m}} \quad (1.3.6)$$

$$Q \equiv \frac{(k+p)}{w_0(c+d)} \quad (1.3.7)$$

Le facteur de qualité peut être vu comme le travail nécessaire lors d'un cycle d'oscillation comparé à l'énergie totale stockée par le levier. Autrement dit si  $Q=200$ , en l'absence d'excitation, le système perdra 1/200 de l'énergie stockée à chaque oscillation. La pulsation de résonance peut être quant à elle vue comme la pulsation pour laquelle la réponse en amplitude est maximale pour un travail minimum. Où comme la pulsation pour laquelle le système subit le moins de perte d'énergie.

On peut voir que dans le cas où  $F_{\text{pid}}=0$  ( $p=0, i=0$  et  $d=0$ ) on retrouve bien la solution pour un oscillateur harmonique classique. On peut également voir que la partie réelle et imaginaire de la solution peuvent être décrites par les équations suivantes :

$$\frac{F}{A} \cos(\Phi) = (k + p) - m\omega^2 \quad (1.3.8)$$

$$\frac{F}{A} \sin(\Phi) = (c + d)\omega - \frac{i}{\omega} \quad (1.3.9)$$

Rappelons-nous que la raideur et l'amortissement sont décrits par deux composantes : une composante que l'on peut mesurer, notée  $k_m$  et  $c_m$ , et une composante dite intrinsèque ou toujours présente, notée  $k_i$  et  $c_i$ . De ces nouvelles définitions, si nous supposons que  $k_m$  et  $c_m$  peuvent être nulles sous certaines conditions, nous pouvons alors obtenir  $k_i$  et  $c_i$  en fonction de  $F_0, A_0$  et  $\Phi_0$  :

$$\frac{F_0}{A_0} \cos(\Phi_0) = k_i + p - m\omega^2 \quad (1.3.10)$$

$$\frac{F_0}{A_0} \sin(\Phi_0) = (c_i + d)\omega - \frac{i}{\omega} \quad (1.3.11)$$

Où  $F_0, A_0$  et  $\Phi_0$  représentent respectivement en l'absence de force extérieure, l'impulsion donnée au système, l'amplitude d'oscillation et la phase. On obtient alors une expression de  $k_m$  et  $c_m$  en fonction  $F_0, A_0$  et  $\Phi_0$  mais surtout en fonction de la phase du système et de l'amplitude d'oscillation que nous pouvons réécrire respectivement  $G'$  et  $G''$  :

$$G' = F_r [n \cos(\Phi) - \cos(\Phi_0)] \quad (1.3.12)$$

$$G'' = -\frac{F_r}{\omega} [n \sin(\Phi) - \sin(\Phi_0)] \quad (1.3.13)$$

où

$$F_r = \frac{F_0}{A_0} = \sqrt{(k_i - m\omega^2)^2 + c_i^2 \omega^2} \quad (1.3.14)$$

est la force intrinsèque normalisée,

$$n = \frac{F A_0}{A F_0} \quad (1.3.15)$$

la force normalisée et

$$\Phi_0 = \arctan\left(\frac{\frac{c_i \omega}{m}}{\omega^2 - \omega_0^2}\right) \quad (1.3.16)$$

la phase à l'infini. Pour obtenir la dissipation en N/m à partir de l'équation Eq.1.3.13, il conviendra de la multiplier par  $\omega$ . Il y a donc quatre inconnues : l'amplitude normalisée  $n$  dans le cas où l'excitation est maintenue constante<sup>7</sup> (Eq.1.3.15), la phase  $\Phi$  et les paramètres de calibration du levier dans son environnement  $F_r$  et  $\Phi_0$ . Pour mesurer  $G'$  et  $G''$  il convient alors de calibrer le levier utilisé dans son environnement, ce qui sera l'objet de la prochaine section, et d'avoir assez de signal pour pouvoir mesurer l'amplitude et la phase du levier à une fréquence donnée. C'est ce qui limitera notre bande passante.

## 1.3.2 Calibration

L'amplitude normalisée  $n$  (Eq.1.3.15) et la phase  $\Phi$  sont donc nos mesurables. Pour avoir accès à la raideur  $G'$  (N/m) (Eq.1.3.12) et la dissipation  $G''$ (kg/s) (Eq.1.3.13) il suffit de connaître  $F_r$  et  $\Phi_0$ . Ces deux paramètres ne dépendent alors que du levier utilisé. En d'autre mot il suffit de connaître la raideur  $k_i$ , l'amortissement  $c_i$  ainsi que de la pulsation de résonance  $\omega_0$  loin de toute interaction dans l'environnement de mesure. Dans le cadre de mesure AFM, deux cas de figure peuvent se présenter : des mesures dans l'air ou sous vide et des mesures en milieu liquide. L'utilisation d'une excitation acoustique n'aura donc pas le même impact dans un milieu gazeux ou liquide. Il faudra donc utiliser différentes stratégies pour déterminer les paramètres de calibration.

### 1.3.2.1 En milieu gazeux

Dans les milieux gazeux, la pulsation de résonance et le facteur de qualité sont obtenus en modélisant la réponse en amplitude du levier lorsqu'il est soumis à une excitation sinusoïdale, avec le système de contre-réaction, par l'équation suivante :

$$A = \frac{B}{\sqrt{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^2 + \left[\frac{Q\omega}{\omega_0}\right]^2}} \quad (1.3.17)$$

Ce qui correspond à l'expression Eq.1.3.4 avec les termes correspondant à la boucle de contre-réaction PID égales à zéro et  $B=F/k_i$ .

La raideur  $k_i$  est déterminée en utilisant la méthode thermique proposée par Hutter and Bechhoefer[45] basée sur le théorème d'équipartition (Eq.1.3.18) :

$$\frac{1}{2}k_i \langle X_{pointe}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (1.3.18)$$

---

7. l'excitation normalisée dans le cas où l'amplitude est maintenue constante par une boucle de contre-réaction. Dans la plupart de nos expériences l'excitation sera maintenue constante.

Dans ce modèle nous supposons que toute l'énergie thermique est impliquée dans l'excitation du premier mode propre du levier[51]. Pour cela il suffit de mesurer le spectre brownien du levier en  $(m/\sqrt{Hz})$ , c'est-à-dire la réponse en amplitude à différentes fréquences du levier sans excitation autre que l'agitation thermique (Figure.1.3.1) pour en déduire  $\langle X_{pointe}^2 \rangle$ .  $\langle X_{pointe}^2 \rangle$  est alors donnée par :

$$\langle X_{pointe}^2 \rangle = \int_0^{\infty} S(\omega) d\omega = \frac{\pi A_{\omega_0}^2 \omega_0}{2Q} \quad (1.3.19)$$

Où  $S(\omega)$  est la densité spectrale de déplacement de la pointe,  $A_{\omega_0}$  l'amplitude d'oscillation de la pointe à la fréquence de résonance.

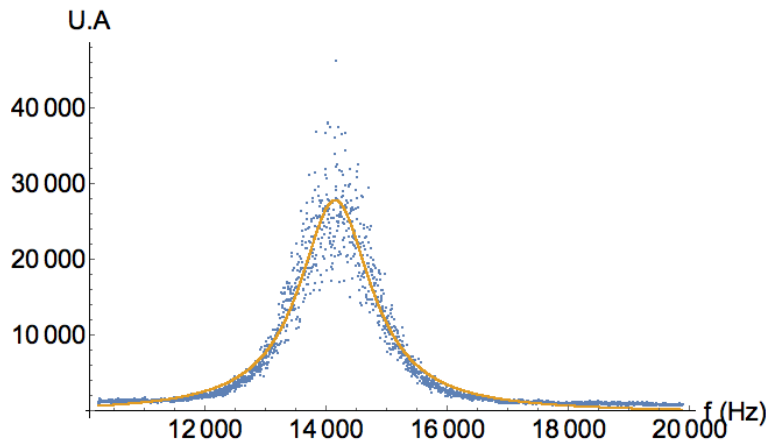


FIGURE 1.3.1 – Bruit brownien d'un levier d'AFM (courbe bleu), modélisé par une Lorentzienne (courbe orange)

### 1.3.2.2 En milieu liquide

Mesurer les paramètres de calibration, la raideur  $k_i$ , l'amortissement  $c_i$  ainsi que de la pulsation de résonance  $\omega_0$ , à l'air ne présente à priori aucune difficulté en utilisant une excitation acoustique. En milieu liquide cela n'est plus le cas. Pour une mesure en milieu liquide le levier, l'échantillon et une partie de la fibre optique sont immergés dans une goutte de liquide comme le présente la Figure.1.3.2. L'excitation acoustique qui déplace la base du levier, pour faire osciller l'autre extrémité, va générer des perturbations hydrodynamiques au voisinage du levier. Ces perturbations vont alors générer des pics parasites dans la réponse en amplitude et en phase du levier[52]. Le pic de résonance va alors se trouver noyé dans une forêt de pics. Ces pics parasites bien qu'ils soient présents dans la réponse en amplitude et en phase du système n'ont aucune influence sur la mesure de  $G'$  et

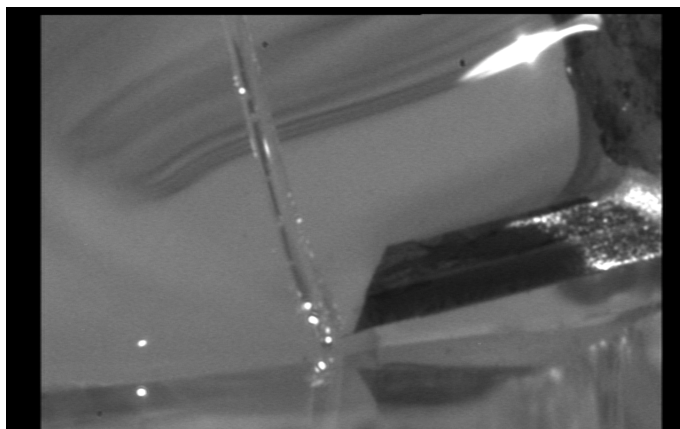


FIGURE 1.3.2 – Vu du levier et de la fibre optique immergé dans une goutte d'eau

$G''$ [53]. De plus, le levier oscillant à une pulsation  $\omega$  embarque une couche d'eau d'une épaisseur donnée par :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \quad (1.3.20)$$

Où  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide et  $\rho$  sa densité volumique. Cette couche d'eau oscillant à la même fréquence que le levier représente une masse ajoutée qui dépend de la fréquence d'oscillation. Cette masse ajoutée va alors décaler la fréquence de résonance (Eq.1.3.6). En milieu liquide, la dissipation étant plus importante que dans l'air, le facteur de qualité s'en trouve donc fortement réduit.

Toutes ces contraintes liées à la présence d'un liquide autour du levier nous forcent donc à effectuer la calibration des paramètres in-situ, excepté pour la raideur  $k_i$  qui n'est pas affectée. La réponse en amplitude étant affectée par les pics parasites il est impossible d'extraire le facteur de qualité et la fréquence de résonance avec précision. Pour les déterminer il faut utiliser la réponse en phase qui se trouve moins affectée par les perturbations hydrodynamiques comme présenté dans la Figure.1.3.3. Il convient alors de modéliser la réponse en phase par la phase théorique d'un oscillateur harmonique :

$$\Phi = \arctan\left[\frac{(\omega/\omega_0)}{(Q \times (1 - (\omega/\omega_0)^2))}\right] \quad (1.3.21)$$

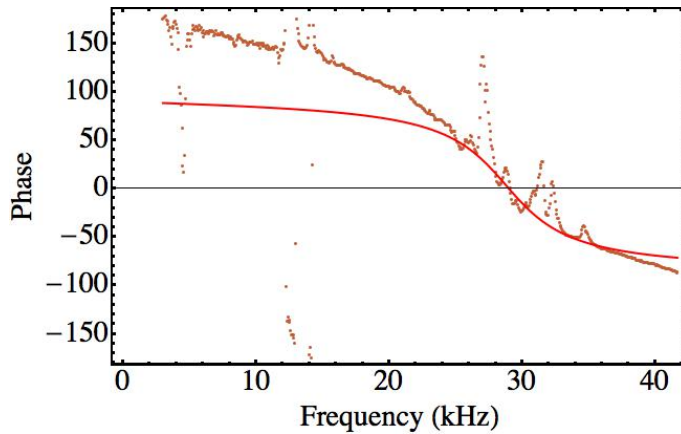


FIGURE 1.3.3 – Réponse en phase d'un levier AFM excité acoustiquement dans de l'eau et modélisée par la réponse en phase d'un oscillateur harmonique (Eq.1.3.21).

## 1.4 Validation de la méthode de mesure

Nous avons vu dans la section 1.3, qu'il est possible de mesurer la raideur  $G'$ (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) à une fréquence arbitraire à condition de connaître les paramètres de calibration et de pouvoir mesurer l'amplitude et la phase du levier. Dans cette section nous présentons la preuve expérimentale de la mesure de  $G'$  et  $G''$  pour des interactions bien connues, à l'air et en milieu liquide. Premièrement à l'air avec un couplage électrostatique entre une pointe colloïdale AFM conductrice et un échantillon plat de cuivre[39]. Puis l'effet de proximité sur les interactions hydrodynamiques entre un échantillon plat et une sphère oscillante[40]. Ces mesures seront également les preuves expérimentales des performances de notre microscope et ont fait l'objet d'une publication dans Applied Physics Letters.

### 1.4.1 Couplage électrostatique dans l'air entre une pointe AFM en silicium et un échantillon plat

Une différence de potentiel de 5V continue est appliquée entre une pointe colloïdale AFM conductrice et un échantillon plat de cuivre. Il en résulte alors une force attractive électrostatique de longue portée. Le couplage électrostatique entre la pointe et l'échantillon étant très faible le levier utilisé ici est très souple ( $k_i=0,13\text{N/m}$  déterminé en utilisant la méthode thermique[45]). Il est important de souligner que le même levier est utilisé durant toute l'expérience. Le gradient mesuré durant l'expérience n'excède pas la raideur du levier, c'est-à-dire que même sans contre-force



il n'y aurait pas de « saut au contact », ce qui n'est pas le but de cette partie. La pointe nanométrique est remplacée par une sphère de borosilicate de  $20\mu\text{m}$  de rayon, recouvert d'un revêtement d'or de  $40\text{nm}$  d'épaisseur, pour augmenter les surfaces mises en jeu et pour avoir un rayon de courbure de la pointe bien défini. La sonde colloïdale est présentée dans la Figure 1.4.1. Le levier ainsi muni d'une lourde charge a une fréquence de résonance de  $f_0 = 5\text{kHz}$  et un facteur de qualité dans l'air de  $Q = 29$ . Ces paramètres ont été déterminés en utilisant la méthode décrite dans la section 1.3.2.1. A  $5\text{kHz}$  et pour des fréquences supérieures, on s'attend à ce que la raideur  $G'$  mesurée correspond parfaitement au négatif du gradient calculé à partir de la force statique  $-\frac{dF}{dZ}$ . Afin de vérifier expérimentalement cela, nous allons effectuer plusieurs spectroscopies en Z en changeant pour chaque spectroscopie la fréquence d'oscillation du levier. En enregistrant l'amplitude et la phase pour chaque spectroscopie nous serons capables grâce à l'équation Eq. 1.3.12 de retrouver la raideur de l'interaction à ces différentes fréquences. Nous pourrons alors les comparer à  $-\frac{dF}{dZ}$ . L'amplitude normalisée  $n$  et la phase du levier en fonction de la distance pointe échantillon en présence d'un champ électrique sont présentées dans la Figure 1.4.2.

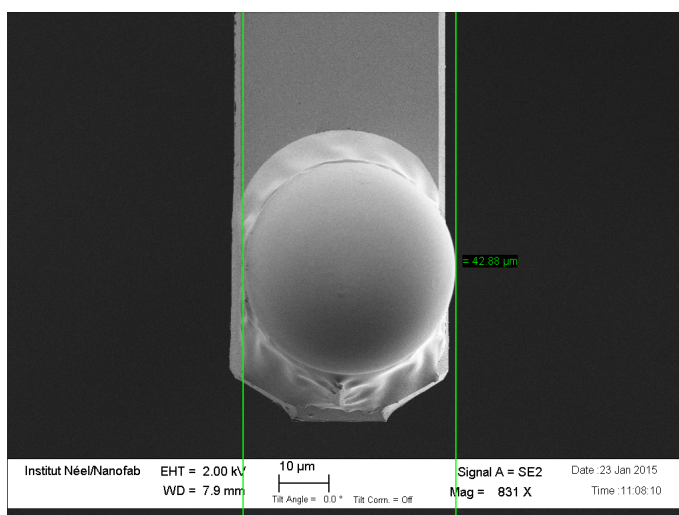


FIGURE 1.4.1 – Image par microscopie électronique à balayage d'une sonde colloïdale de  $20\mu\text{m}$  de rayon recouvert d'un revêtement d'or de  $40\text{nm}$  d'épaisseur sur les deux faces du levier et sur la sphère.

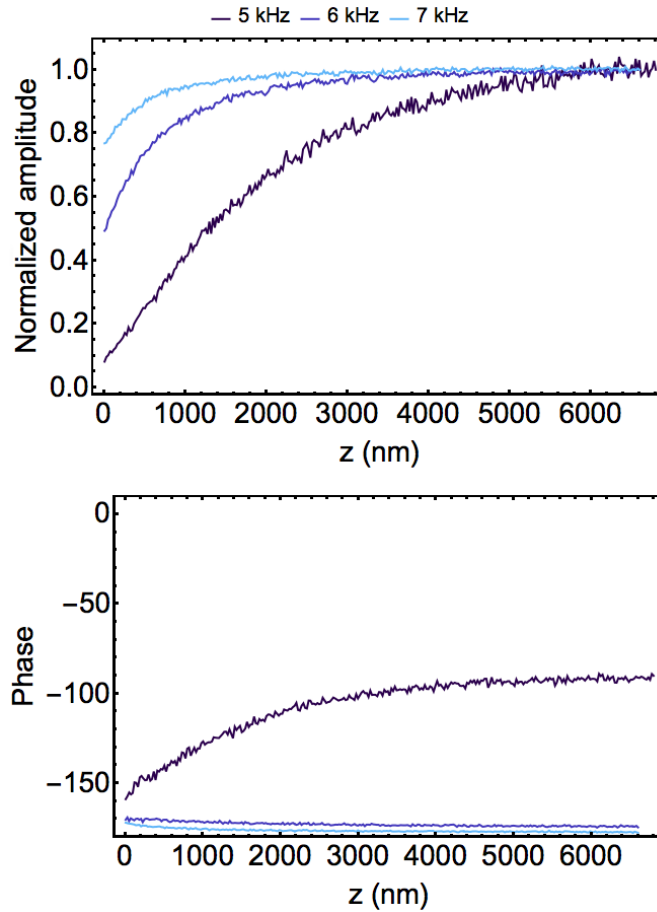


FIGURE 1.4.2 – Amplitude normalisée  $n$  et phase, mesurées à 5kHz, 6kHz et 7kHz, respectivement du violet au bleu, pour différentes distances pointe/échantillon. Bien que ces signaux présentent une très grande différence, ils proviennent de la même interaction : une différence de potentiel de 5V continue est appliquée entre une pointe colloïdale AFM et un échantillon plat de cuivre.

Le premier constat que nous pouvons établir est que : bien que l'interaction dans les trois spectroscopies reste la même, le comportement de l'amplitude et de la phase aux différentes fréquences est totalement différent. Le bruit des signaux est essentiellement dû au bruit brownien. La force de Langevin associée au bruit brownien s'applique de façon équivalente au levier à toutes les fréquences. Le déplacement induit est essentiellement multiplié par  $\frac{1}{k}$  à basse fréquence et par  $\frac{Q}{k}$  à la fréquence de résonance. Il en résulte donc que la mesure à la résonance présente un plus grand bruit de mesure sur l'amplitude et la phase. L'utilisation des équations Eqs.1.3.12 et 1.3.13, va appliquer sur ces données un facteur  $F_r$  qui est fortement

dépendant de la fréquence et qui aura l'effet inverse.

La Figure.1.4.3 présente la raideur  $G'$  obtenue grâce à la transformation linéaire, utilisant l'équation Eq.1.3.12 et le changement en amplitude et en phase présenté dans la Figure.1.4.2. Le premier constat est que les trois raideurs mesurées donnent le même résultat et présente le même bruit bien que les données utilisées (amplitude normalisée et phase) soient très différentes. Cela représente expérimentalement, le fait que nous pouvons mesurer des raideurs à des fréquences autres que les modes propres des leviers avec la même sensibilité. De plus, cela démontre également qu'il n'y a aucun avantage à travailler à la fréquence de résonance en terme de bruit.

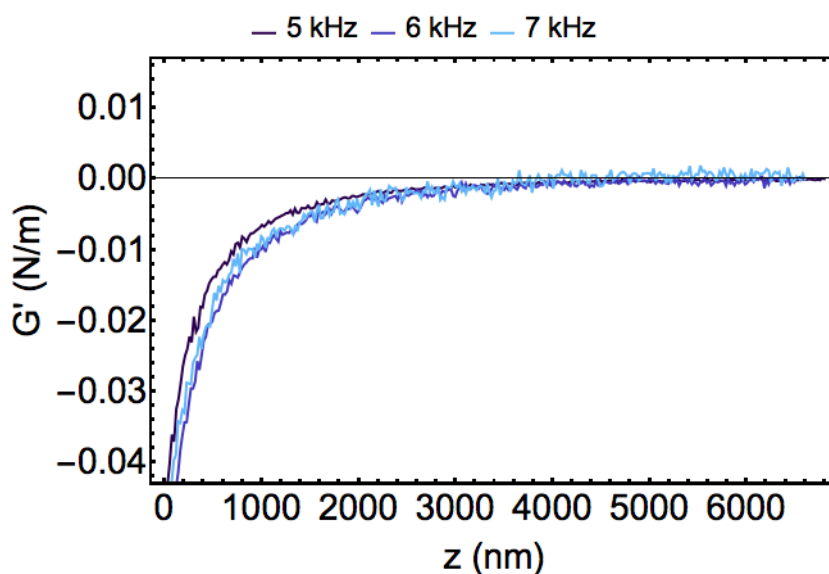


FIGURE 1.4.3 – La raideur  $G'$  du violet au bleu, respectivement, mesurée à 5kHz, 6kHz et 7kHz est obtenue grâce à la transformation linéaire, utilisant l'équation Eq.1.3.12 et le changement en amplitude et en phase présenté dans la Figure.1.4.2, en présence d'une différence de potentiel de 5V continue entre une pointe colloïdale AFM et un échantillon plat de cuivre.

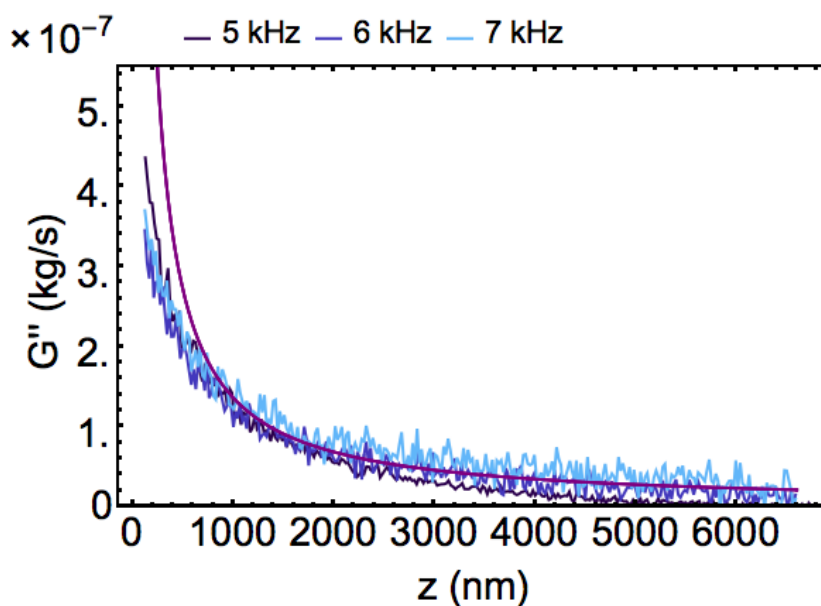


FIGURE 1.4.4 – Dissipation  $G''$  en kg/s associée à la mesure du couplage électrostatique entre une sphère et un échantillon conducteur dans l'air, mesurée à 5kHz, 6kHz et 7kHz. Elle est directement comparée à la dissipation théorique donnée pour l'effet de proximité d'une sphère oscillante proche d'un plan dans un milieu visqueux. L'accord théorie expérience se fait sans paramètre ajustable.

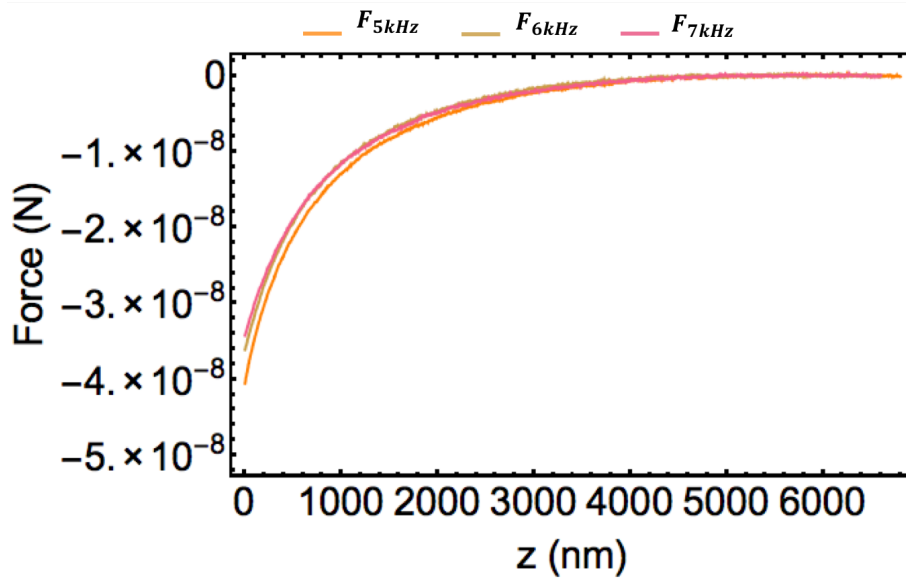
La Figure.1.4.4 présente la dissipation  $G''$  en kg/s mesurée simultanément avec la force statique et la raideur  $G'$ . Un couplage électrostatique est une interaction conservative et ne présente donc pas de dissipation. La mesure d'une telle dissipation implique donc la présence d'une autre interaction. L'écoulement de l'air entre la sphère et l'échantillon présente une source de dissipation due à la viscosité dynamique de l'air  $\eta_{air} = 1,8 \cdot 10^{-5} Pa.s$  (à pression atmosphérique et température ambiante)[54]. Cet écoulement peut être très bien modélisé si l'on se place dans l'approximation de lubrification. Nous décrirons plus en détail cet écoulement et les justifications qu'il implique dans les parties suivantes. En attendant, la dissipation peut être modélisée par :

$$G'' = \frac{6\pi\eta_{air}R}{z} \quad (1.4.1)$$

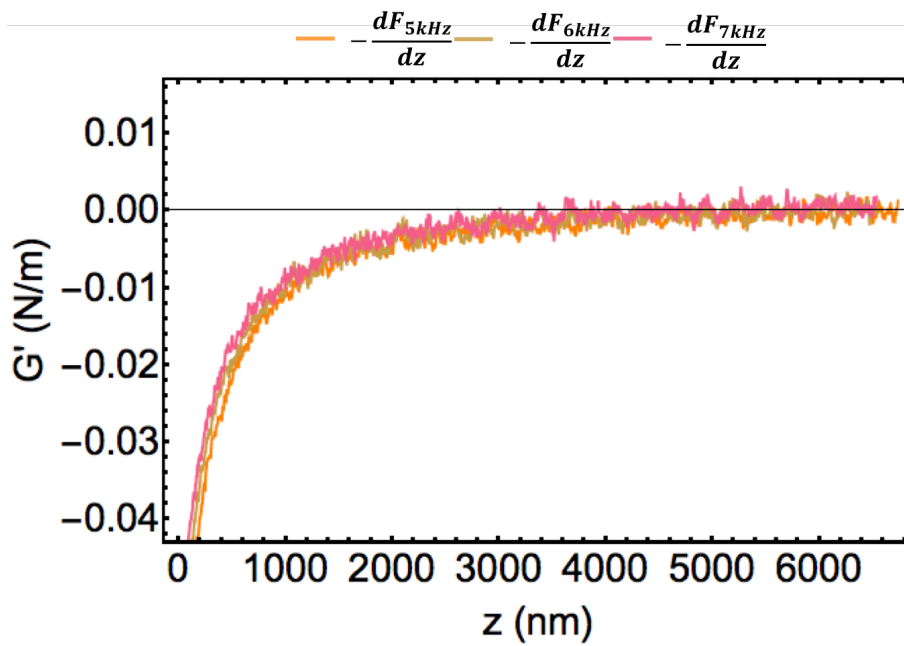
Elle est représentée en trait continue violet dans la Figure.1.4.4. On voit que la dissipation mesurée correspond au modèle proposé théoriquement. Cette mesure illustre parfaitement la sensibilité de la mesure FFM. La dissipation provoquée par l'écoulement de l'air entre une sphère et un plan est une source de dissipation très faible pour l'AFM. La modélisation de cette interaction ne présente aucun

paramètre ajustable. Cela permet donc de valider une nouvelle fois notre méthode de mesure. L'accord théorie expérience se fait donc sans paramètre ajustable.

Les forces statiques associées aux différentes spectroscopies effectuées à 5kHz, 6kHz et 7kHz sont présentées dans la Figure.1.4.5a. Sans surprise, les trois courbes donnent le même résultat. Elles présentent une force attractive longue portée. Nous pouvons donc voir que le FFM peut mesurer simultanément la force statique, le gradient et la dissipation d'interactions différentes de façon simultanée et à la même place. De la mesure statique il est possible de calculer numériquement le négatif du gradient de l'interaction  $-\frac{dF}{dZ}$ .  $-\frac{dF}{dZ}$  est présenté dans la Figure.1.4.5b. Les trois négatifs des gradients calculés donnent le même résultat. Cependant, il présente un niveau de bruit très supérieur à celui observé dans la Figure.1.4.3. Dans le cas de gradient extrait de la force statique, il est impossible d'obtenir des informations sur le comportement dynamique de la raideur.



(a)



(b)

FIGURE 1.4.5 – a) Forces statiques a, b and c associées respectivement aux spectroscopies faites à 5kHz, 6kHz et 7kHz, avec une différence de potentiel de 5V entre la pointe et le substrat. b) Dérivée numérique  $-\frac{dF}{dz}$  des forces statiques présentées précédemment.

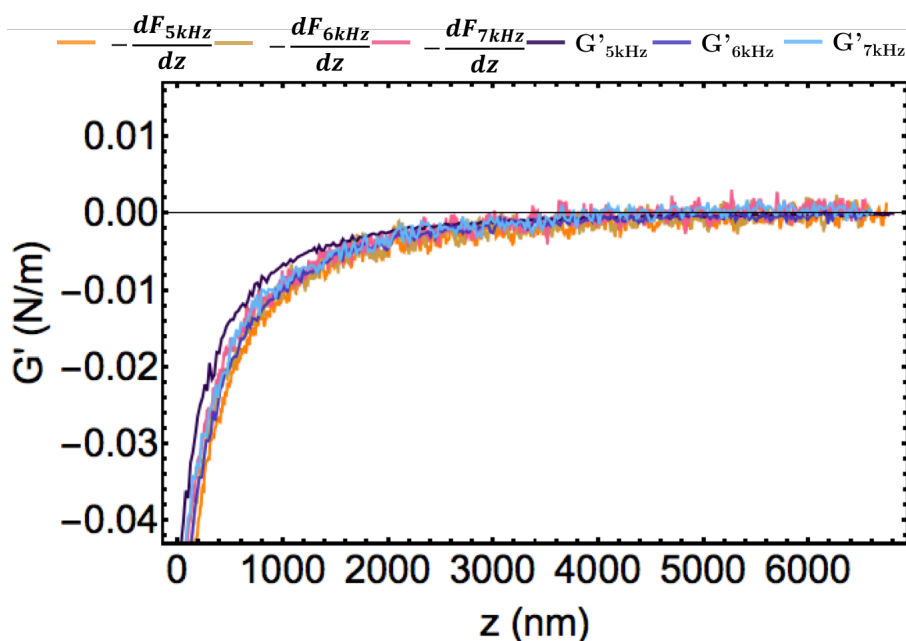


FIGURE 1.4.6 – Comparaison entre les négatifs des gradients  $G'$  mesurés à 5 kHz, 6 kHz et 7 kHz, présentés dans la Figure.1.4.3 et les gradients calculés numériquement  $-\frac{dF}{dz}$  présentés dans la Figure.1.4.5b. Comme attendu, les gradients mesurés et calculés donnent le même résultat.

La comparaison entre la raideur  $G'$  et  $-\frac{dF}{dz}$  est présentée dans la Figure.1.4.6. Les raideurs mesurées correspondent donc parfaitement aux négatifs des gradients calculés  $-\frac{dF}{dz}$ . Ceci est une comparaison de mesures simultanées mais indépendantes avec comme le seul paramètre en commun entre les mesures statiques et dynamiques, la constante de raideur du levier  $k$ . Le bruit de  $-\frac{dF}{dz}$  est quant à lui plus important puisque qu'il est issu d'une dérivation numérique. La mesure statique est une mesure large bande qui prend en compte les bruits sur une large gamme. De plus, à basse fréquence la contribution du bruit  $\frac{1}{f}$  provenant de l'environnement vient contribuer aux bruits à basse fréquence.

### 1.4.2 Effet de proximité sur les interactions hydrodynamiques entre un échantillon plat et une sphère oscillante en milieu liquide

Nous venons de voir dans la section précédente que le FFM est parfaitement capable de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  en condition ambiante dans l'air. Nous allons dans cette partie démontrer expérimentalement que le FFM peut également effectuer ces mesures en milieu liquide. Cette étude a donné lieu à une publication[40]. Pour cela nous allons nous intéresser cette fois-ci à l'écoulement d'un liquide visqueux entre une sonde colloïdale AFM et un substrat plat rigide, un wafer de silicium. Le liquide ainsi confiné se trouve dans le régime de l'approximation de lubrification. L'approximation de lubrification est valable pour de faibles nombres de Reynolds<sup>8</sup>, c'est-à-dire pour  $R \gg z$ . Le liquide utilisé est de l'eau saturée en sel afin d'éviter des contributions électrostatiques comme c'était le cas dans la section 1.2.2.1. La forte concentration apportée par les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  écrante les potentiels de surface et donc les forces électrostatiques. D'autres expériences AFM, ont également été réalisées dans le but de mesurer le comportement hydrodynamique[55, 56] soit par rapport à la distance sphère-plan soit par rapport à la fréquence d'oscillation de la sphère en utilisant les différents modes propres du levier. Dans un tel contexte, hors contact mécanique, on ne s'attend pas à mesurer une contribution autre que la dissipation due à l'écoulement du liquide. La dissipation en N/m doit théoriquement suivre :

$$G'' = \frac{6\pi\omega\eta_{\text{liquide}}R^2}{z} \quad (1.4.2)$$

La modélisation de cette interaction ne présente aucun paramètre ajustable. De plus, la dépendance linéaire en fréquence et le comportement en  $z^{-1}$  de la dissipation sont des tests parfaits pour le FFM en milieu liquide. Comme précédemment nous allons effectuer plusieurs spectroscopies à différentes fréquences d'oscillation en utilisant le même levier. Les paramètres de calibration sont déterminés en utilisant la méthode expliquée dans la section 1.3.2.2 et vaut dans cette expérience :  $k_i=10\text{N/m}$ ,  $Q=4$  et  $\omega_0 = 29\text{kHz}$ . Le faible facteur de qualité procure au FFM une très large bande passante de mesure. Cela signifie que le rapport signal sur bruit est excellent même loin de la fréquence de résonance. c'est-à-dire que le levier a une réponse en amplitude supérieure au bruit (ici le bruit brownien) sur une large gamme de fréquence. Dans cette expérience la fréquence variera de 1kHz à 40kHz.

La Figure.1.4.7 présente l'amplitude normalisée et la phase mesurées lors de la spectroscopie à différentes fréquences. Le zéro est défini comme étant le contact

8.  $Re = \frac{VL}{\eta}$ , où V est la vitesse de l'écoulement, L la grandeur caractéristique du système et  $\eta$  la viscosité dynamique du liquide.



mécanique entre la pointe et l'échantillon. Bien que l'interaction mesurée soit la même dans tous les cas, les signaux présentent une très grande différence. On remarque que quel que soit la fréquence d'oscillation le bruit reste essentiellement le même, excepté pour 1kHz. Cela est dû au bas facteur de qualité. A 1kHz le rapport signal sur bruit est moins bon à cause essentiellement du bruit environnemental  $1/f$ .

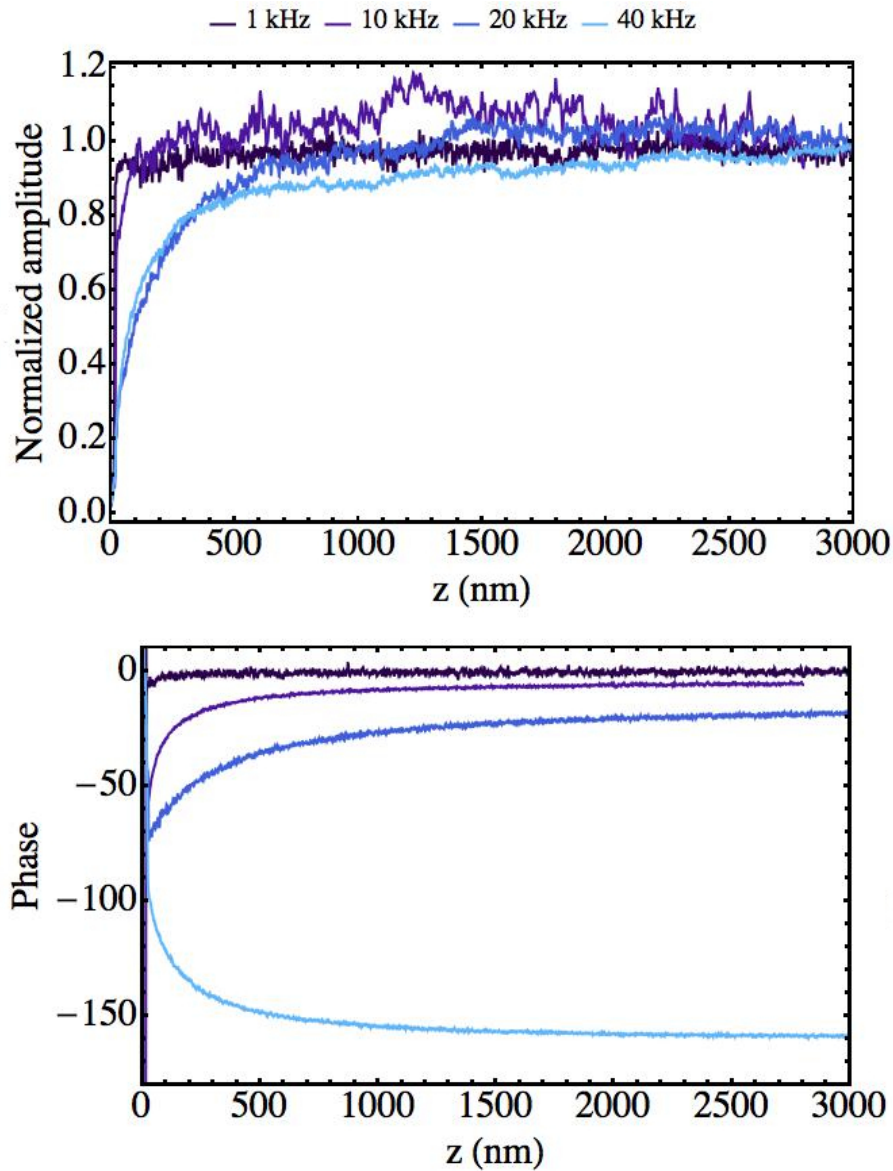


FIGURE 1.4.7 – Amplitude normalisée  $n$  et phase, mesurées à 1kHz, 10 kHz, 20 kHz, and 40 kHz, respectivement du violet au bleu, pour différentes distances pointe/échantillon. Bien que ces signaux présentent une très grande différence, ils proviennent de la même interaction.

La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  sont déterminées en utilisant la transformation linéaire des signaux présentés dans la Figure.1.4.7 par les équations Eq.1.3.12 et Eq.1.3.13. La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  sont présentées dans la Figure.1.4.8. L'amortissement mesuré  $G''$  est directement comparé à l'amortissement théorique donné par l'approximation de lubrification, sans paramètre ajustable (cf l'équation

Eq.1.4.2). Sans surprise, la dissipation mesurée correspond parfaitement à la théorie. Sauf pour la dissipation mesurée à 40 kHz qui présente une petite déviation par rapport à la théorie. Il présente un décalage non reproductible entre le zéro mécanique et le zéro hydrodynamique de l'ordre de 50 nm. Ce qui est très probablement due à la présence d'une impureté puisque que ce décalage n'était pas reproductible. Cela démontre que le FFM est extrêmement sensible et qu'en cas de contamination de surface ou de problème de rugosité sur l'échantillon ou sur la pointe cela apparaît immédiatement dans les résultats de l'expérience. La raideur  $G'$  est essentiellement zéro, sauf lorsque la pointe est en contact mécanique avec l'échantillon. La raideur mesurée correspond alors au négatif de la dérivée de la force statique  $-\frac{dF}{dz}$ , présentée en vert dans la Figure.1.4.8. Ce résultat est cohérent avec des expériences effectuées dans l'eau salée dont les ions écrante le potentiel de surface et avec la théorie de la lubrification qui donne une rigidité nulle pour ce régime. La Figure.1.4.8 démontre parfaitement l'utilité du FFM pour mesurer des interactions dépendantes du temps. Si nous avions voulu réaliser cette expérience avec un AFM classique, il aurait fallu avoir autant de leviers que de fréquences mesurées. Ce qui n'est pas toujours réalisable puisqu'il est tout d'abord impossible de prédire et de fabriquer avec précision un levier avec une fréquence de résonance donnée. Mais également de maintenir les autres paramètres expérimentaux constants tels que le rayon de courbure et l'état de surface de la sphère.

Pour caractériser d'avantage l'amortissement visqueux, nous présentons dans l'encart de la Figure.1.4.8 l'inverse de l'amortissement mesuré  $\frac{1}{G''}$  comparé à l'inverse de la dissipation théorique. Cela démontre que la dissipation se comporte bien en  $z^{-1}$ . Le zéro hydrodynamique peut être extrait de l'intersection de la courbe avec l'axe des  $z$ . Avec la précision de notre mesure et dans le cas d'un échantillon infiniment dur, le zéro hydrodynamique correspond au zéro mécanique. Cela démontre qu'il n'y a pas de glissement aux parois, c'est-à-dire que la vitesse aux parois est nulle. Dans la figure incrustée de la Figure.1.4.8 on peut remarquer que la dissipation  $G''$  mesurée à 40kHz diffère légèrement de la théorie. La dissipation  $G''$  présente un décalage de 50nm par rapport à la théorie. Le zéro mécanique et hydrodynamique ne coïncident plus. Cela est dû à la présence d'une impureté ponctuelle entre la pointe et le substrat. Ce résultat démontre d'abord que quand le régime linéaire est établi il n'y a aucun avantage direct à travailler à la fréquence de résonance en particulier dans un liquide. Et que lorsque le régime linéaire est établi, il est facile de récupérer l'interaction dynamique quelle que soit la fréquence d'excitation autour d'un mode propre.

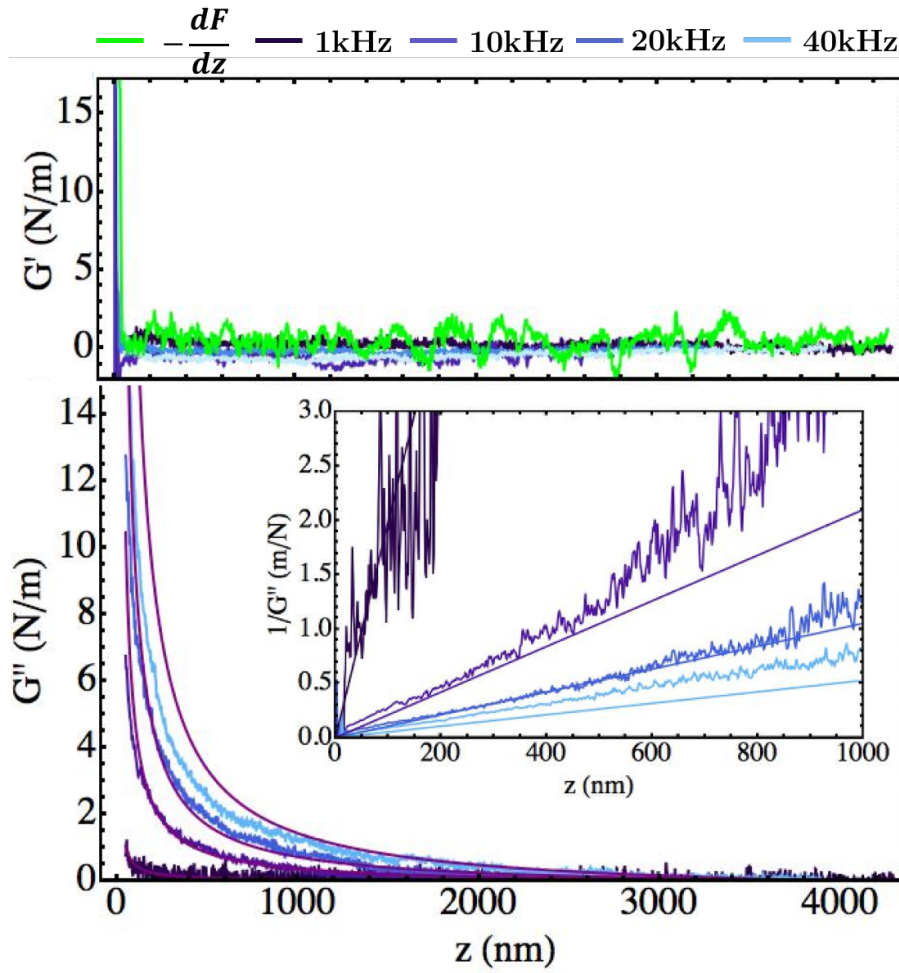


FIGURE 1.4.8 – La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ , du violet au bleu, respectivement, 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz et 40 kHz, sont obtenus en utilisant les équations Eq.1.3.12 et Eq.1.3.13 et le changement de l'amplitude et de la phase présenté dans la Figure.1.4.7. Le négatif de la dérivée de la force statique  $-\frac{dF}{dz}$  est présenté en vert. Chaque point de  $-\frac{dF}{dz}$  est une moyenne de 10 points de mesure. La raideur  $G'$  mesurée correspond au négatif du gradient de la force statique. La dissipation mesurée  $G''$  est comparée à la dissipation théorique, la ligne continue violette, donnée par la théorie de la lubrification Eq.1.4.2. L'accord théorie expérience se fait sans paramètre ajustable. La figure incrustée présente les inverses de la dissipation  $\frac{1}{G''}$  par rapport à la distance pointe-échantillon pour différentes fréquences d'excitation et sont comparées à l'inverse de la dissipation théorique. Les courbes  $\frac{1}{G''}$  traversent l'axe des distances  $z$  au même point. Ces croisements définissent la position de la surface hydrodynamique, qui dans ce cas correspond au zéro mécanique. Sauf pour la dissipation mesurée à 40kHz, très probablement due à une impureté.

## 1.5 Conclusion

Nous avons démontré que le FFM est capable de mesurer simultanément et à la même place la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires tout en supprimant les instabilités mécaniques. Il se définit alors comme un nano-SFA. Contrairement à un AFM qui ne peut que dans quelques cas particuliers, où il n'y a pas d'instabilités mécaniques, mesurer directement la force statique. Dans le cas où ces instabilités sont présentes, l'AFM utilise de grandes amplitudes d'oscillation, de l'ordre de 20nm. Ce qui entraîne une réponse fortement non linéaire de l'oscillateur et rend la mesure de la force statique impossible. Cela implique également de travailler à la fréquence de résonance du levier et d'utiliser de complexes analyses pour pouvoir quantifier les interactions. Ce qui n'est pas le cas du FFM. En supprimant les instabilités mécaniques grâce à une contre-force, le FFM peut mesurer la courbe statique complète d'une interaction. Mais également, grâce à la stabilité procurée par la contre-force, utiliser de petites amplitudes d'oscillation de telle sorte à rester dans la réponse linéaire de l'interaction et du levier. Ce qui permet par une transformation linéaire de l'amplitude et de la phase, par les équations Eq.1.3.12 et Eq.1.3.13, et la connaissance de paramètres de calibration uniquement liés au levier dans son environnement, de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires.

L'utilisation de fréquences liées aux modes propres du levier AFM introduit une limitation claire : il n'y a aucune raison a priori pour que les fréquences des modes propres du levier soient des fréquences pertinentes pour le système étudié. Dans les cas de la matière molle et de la biologie, il est très probable que le système étudié aura sa propre dynamique et temps caractéristiques. Il est donc primordial que ce soit le système de mesure qui s'adapte à l'échantillon et non le contraire. Pour réaliser des expériences avec un AFM classique où l'on s'attend à une dépendance en fréquence telle que présentée précédemment, il faudrait avoir autant de leviers que de fréquences à mesurer. Ce qui n'est pas toujours réalisable puisqu'il est tout d'abord impossible de prédire et de fabriquer avec précision un levier avec une fréquence de résonance donnée. Mais également de maintenir les autres paramètres expérimentaux constants tels que le rayon de courbure et l'état de surface de la sphère. Le FFM apporte donc une solution pertinente pour ce genre de mesure.

# Nanoménisque d'eau

« Ma citation préférée. »"

---

*(Auteur inconnu)*



## Chapitre 2

# Propriétés dynamiques d'un nanoménisque d'eau sondées à différentes échelles de temps par Force Feedback Microscopie

Dans ce chapitre, nous allons voir comment les propriétés dynamiques d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat évoluent lorsqu'il est sondé à différentes échelles de temps. Dans un premier temps nous verrons comment une nano-goutte d'eau peut apparaître entre deux surfaces et comment cette goutte se met à l'équilibre avec son environnement. Nous présenterons, par la suite, comment modéliser un nanoménisque entre une pointe AFM et un substrat plat et quelle force il exerce sur les surfaces qu'il relie. Nous verrons, pour la première fois, la mesure expérimentale du cycle complet de l'interaction d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un substrat ; de la nucléation à la rupture du nanoménisque. Et puis, nous découvrirons les résultats expérimentaux sur les propriétés dynamiques du nanoménisque sondées par différentes techniques : une première liée aux modes propres des cantilevers AFM. Les propriétés dynamiques du nanoménisque sont obtenues en utilisant des stratégies de l'AFM bien connues telles que la modulation d'amplitude (AM-AFM) et la modulation de fréquence (FM-AFM). Il faudra donc utiliser plusieurs leviers pour pouvoir explorer les propriétés du nanoménisque à différentes fréquences. Ces mesures AFM classiques doivent cependant être combinés avec la contre-force du FFM pour assurer la stabilité pointe. Nous constaterons qu'un nanoménisque d'eau peut présenter des propriétés « surprenantes » à hautes fréquences (dans la centaine de kilohertz) : le nanoménisque est répulsif à hautes fréquences. Nous observerons également les limitations de cette méthode dues notamment à l'utilisation d'un



levier par fréquence de mesure. Nous découvrirons les résultats obtenus en utilisant une deuxième technique, la linéarité établie par le FFM, les mesures des propriétés dynamiques à différentes fréquences en utilisant un levier unique. Nous verrons que nous retrouverons les mêmes résultats qu'avec la méthode précédente. La différence est que grâce au FFM, il sera possible d'analyser les résultats, de les expliquer théoriquement et de tirer des conclusions sur les résultats obtenus grâce à l'utilisation d'une pointe unique et de la mesure simultanée de la force statique, de la raideur  $G'$  et de la dissipation  $G''$ .

## 2.1 Le nanoménisque d'eau

Dans cette section nous allons introduire des notions utiles à la compréhension des résultats que nous montrons en fin de chapitre :

- la nucléation du nanoménisque dépend de la thermodynamique par une distance caractéristique  $Z_c$  et de la cinétique par un temps de nucléation  $\tau_{nucléation}$
- la forme du nanoménisque sur des temps long, son rayon de courbure  $r_k$ , est fixée par la thermodynamique
- il existe un temps caractéristique  $\tau$  où l'équilibre thermodynamique n'est plus satisfait
- la ligne de contact est la principale zone d'échange entre la phase liquide et la phase vapeur

### 2.1.1 Condensation capillaire du nanoménisque d'eau

Les interactions fondamentales sont aux nombres de quatre. Dans la vie de tous les jours, les forces faibles et fortes peuvent être oubliées. Il reste alors la force de gravité et les forces électromagnétiques. Suivant l'échelle à laquelle nous nous plaçons ces deux forces n'ont pas le même ordre de grandeur. À notre échelle la gravité est très présente, alors qu'à l'échelle nanométrique elle peut être oubliée. Imaginons une vague à la surface de la mer d'une hauteur de un mètre, la force dominante sera bien entendu la gravité et sous son propre poids cette vague va s'affaisser. Maintenant imaginons une goutte d'eau sur une feuille d'arbre, cette fois-ci la force dominante sera la capillarité et, suivant l'hydrophobicité de la feuille, l'eau en présence adoptera une forme de goutte afin de minimiser son énergie. Mais quelle est la grandeur à laquelle ces deux forces deviennent comparables ? Pour cela partons de l'expression des contraintes.

$$P_g = \frac{mg}{A} = \frac{\rho A l g}{A} = \rho l g \text{ et } P_{cap} = \frac{\gamma_{lv} l}{A} = \frac{\gamma_{lv}}{l} \quad (2.1.1)$$

Avec  $\gamma_{lv}$  la tension de surface liquide vapeur de l'eau ( $\text{J/m}^2$ ) et  $\rho$  la masse volumique de l'eau. Ces deux forces sont comparables quand leurs énergies sont du même ordre de grandeur, ce qui mène alors à :

$$\rho l g = \frac{\gamma_{lv}}{l} \text{ soit } l_c = \sqrt{\gamma_{lv}/\rho g} \quad (2.1.2)$$

$l_c$  est alors la longueur capillaire, de l'ordre du millimètre. Cela signifie que pour un système dont la taille est inférieure à cette longueur, la force de gravité, qui est une force volumique, peut être négligée au profit de force de surface : les forces de capillarité. Les forces de capillarité sont fortement affectées par l'état de surface (rugosité) et la chimie de surface. Cette influence des états de surface est mise en évidence par une expérience très simple : l'étude de la forme d'une goutte d'eau sur un pare-brise et plus précisément de l'hystérésis de l'angle de contact comme illustré par la Figure.2.1.1.

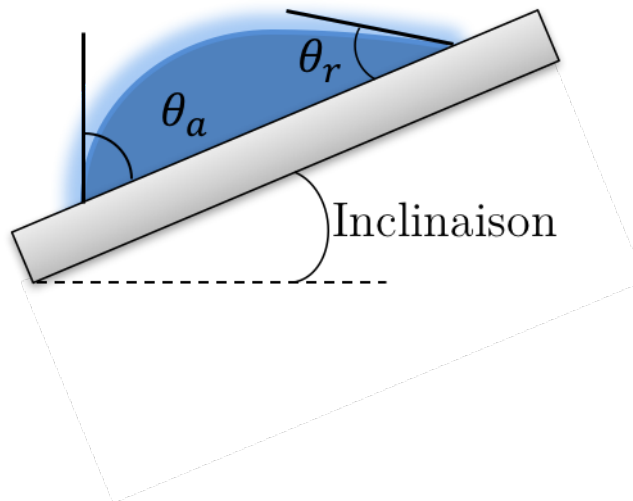


FIGURE 2.1.1 – Exemple d'angle d'avancée  $\theta_a$  et de reculée  $\theta_r$  mis en évidence par une goutte sur un plan incliné. La force associée à l'hystérésis de l'angle de contact compense la force de gravité.

On appelle angle d'avancée  $\theta_a$  la valeur la plus grande de l'angle de contact et angle de reculée  $\theta_r$  la plus petite comme illustré dans la Figure 2.1.1. La différence entre ces deux angles limites est appelée hystérésis de l'angle de contact et crée une force nette qui compense la force de gravité. Cette hystérésis est induite par des effets de surface tels que la rugosité ou l'hétérogénéité.

La diminution de la taille du système fait donc augmenter les effets de surface, qui deviennent de plus en plus importants. Il peut alors en résulter la condensation capillaire, qui apparaît notamment dans tous systèmes confinés à condition que le

liquide mouille, au moins partiellement le solide. La condition de mouillage ou paramètre d'étalement  $S$  [57] est un bilan énergétique lorsqu'on passe du solide sec (avec une seule interface solide-vapeur) au solide recouvert de liquide (avec l'interface solide-liquide et l'interface liquide-vapeur) et est défini par :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (2.1.3)$$

Si  $S > 0$ , le liquide mouille parfaitement le solide. L'affinité du solide pour le liquide est telle qu'un film de liquide peut être stabilisé en équilibre avec sa phase vapeur insaturée et cela même sans confinement.

Dans le cas où  $S \leq 0$ , le liquide mouille partiellement le solide, la création d'une phase liquide en équilibre avec sa phase vapeur insaturée ne peut se faire sans confinement.

Quelle est alors la distance critique de confinement pour laquelle la phase vapeur peut se condenser spontanément [17] ? La modélisation de la condensation capillaire peut être réalisée en quasi-totalité par l'étude de l'énergie du système. Prenons deux surfaces planes parallèles de même composition séparées d'une distance  $Z$ , en contact avec un réservoir de vapeur à la température  $T$ , à la pression  $P_v$  et dont le potentiel chimique est  $\mu_v = \mu_{sat} - \Delta\mu$ . Si  $Z$  est très grand, la condensation apparaîtra quand  $P_v$  sera égale à la pression de saturation  $P_{sat}$ . Prenons maintenant un  $Z$  sensiblement plus petit, la condensation peut apparaître même si  $P_v < P_{sat}$ . Cette condensation conduit à un état thermodynamique plus favorable. Pour que cela arrive le système doit passer une barrière énergétique de nucléation [58, 21, 59]. Pour cela écrivons le potentiel grand canonique du système en phase vapeur puis en phase liquide pour des surfaces infiniment grandes :

$$\Omega_{non-condensé} = 2l^2\gamma_{sv} - Zl^2P_v(\mu) \quad (2.1.4)$$

$$\Omega_{condensé} = 2l^2\gamma_{sl} - Zl^2P_l(\mu) \quad (2.1.5)$$

avec  $l^2$  une surface arbitraire.

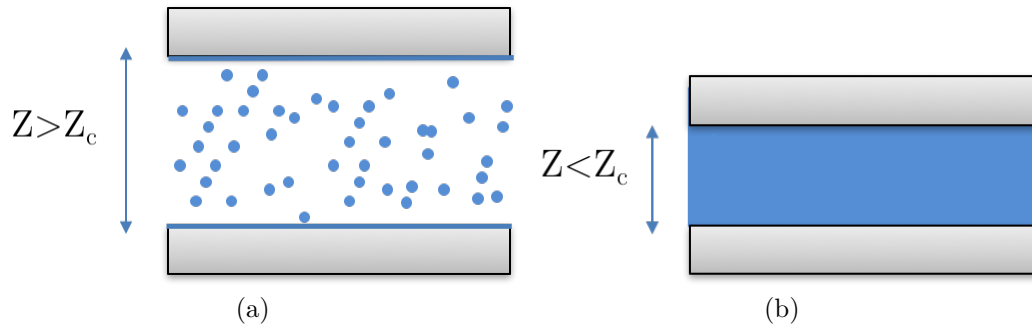


FIGURE 2.1.2 – a) Système confinant une phase vapeur dans le cas où  $S \leq 0$ . La distance caractéristique du confinement est supérieure à la distance critique de nucléation  $Z_c$ . Énergétiquement, la phase vapeur est la plus favorable. b) Système confinant une phase liquide. La distance caractéristique du confinement est inférieure à la distance critique de nucléation. Énergétiquement, la phase liquide est la plus favorable.

La distance critique  $Z_c$  pour laquelle la phase vapeur peut se condenser est alors donnée par l'égalité des équations Eqs.2.1.4 et 2.1.5 :

$$Z_c = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\Delta P} \quad (2.1.6)$$

Et donc pour  $Z < Z_c$ , il peut y avoir condensation de la phase vapeur et l'apparition d'un pont liquide entre les deux surfaces à condition que le liquide mouille, au moins partiellement le solide. Afin de fixer des ordres de grandeurs sur la distance critique  $Z_c$  il faut exprimer la différence de pression entre les deux phases  $\Delta P$  autrement. Pour cela partons de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases en présence qui se traduit par :

$$\mu_v(P_v) = \mu_l \left( P_l = P_v - \frac{\gamma}{r_k} \right) = \mu_{sat} - \Delta\mu \quad (2.1.7)$$

En s'appuyant sur la relation de Gibbs-Duhem<sup>1</sup>, on peut démontrer que :

$$\mu_l + k_B T \ln(P_{sat}) = \mu_v + k_B T \ln(P_v) \quad (2.1.8)$$

On en déduit donc :

$$\Delta\mu = k_B T \ln(P_{sat}/P_v) \quad (2.1.9)$$

Si la pression dans les deux phases est différente cela implique  $\Delta\mu \neq 0$ .  $\Delta\mu$  peut être obtenue par la formule thermodynamique :

$$\Delta P = \Delta\mu (\rho_l - \rho_v) \quad (2.1.10)$$

1.  $G(T, P) = N\mu$  avec  $G$  l'enthalpie libre

Où nous définissons  $\Delta P = P_v - P_l$  comme étant la différence de pression entre les phases vapeur et liquide. Une première approximation consiste à dire que la phase liquide est bien plus dense et incompressible par rapport à la phase vapeur, ce qui mène à :

$$\Delta P = \Delta\mu\rho_l = \rho_l k_B T \ln(P_{sat}/P_v) \quad (2.1.11)$$

On obtient alors pour la distance critique :

$$Z_c = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\rho_l k_B T \ln(P_{sat}/P_v)} \quad (2.1.12)$$

Dans le cas où le gaz en présence est majoritairement de la vapeur d'eau avec un taux d'humidité relatif de l'ordre de  $RH = P_v/P_{sat} = 40\%$  la distance critique  $Z_c$  est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas où le liquide mouille totalement le solide, cette distance peut être fortement augmentée.

La nucléation du nanoménisque dépend également de grandeurs cinétiques qui apparaissent à travers le temps de nucléation. Le temps de nucléation  $\tau_{nucléation}$  a été étudié par E.Riedo dans le cadre de l'AFM [60] et obéit à la loi d'Arrhenius[7]. C'est à dire que la barrière énergétique de nucléation  $\Delta\Omega$  est franchie grâce à l'énergie thermique avec une certaine fréquence de tentative  $1/\tau_0$ .

$$\tau_{nucléation} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\Omega}{k_B T}\right) \quad (2.1.13)$$

Dans le cas d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM est un substrat plat, le temps de nucléation est de l'ordre de la milliseconde. Cela signifie que la boucle de contre-réaction doit réagir plus vite que la milliseconde. Dans le cas de notre asservissement, la bande passante est de 100kHz. Il n'y a donc aucun problème à contrer la nucléation du nanoménisque comme il a été démontré dans la section 1.2.2.2.

## 2.1.2 Mise à l'équilibre thermodynamique du nanoménisque d'eau

Comme le système se trouve en sous saturation on rappelle que l'on a l'équation Eq.2.1.7 :

$$\mu_v(P_v) = \mu_l\left(P_l = P_v - \frac{\gamma}{r_k}\right) = \mu_{sat} - \Delta\mu$$

On voit que d'après les équations Eqs.2.1.7 et 2.1.10 pour que le système soit à l'équilibre thermodynamique il doit exister une différence pression entre le ménisque et la phase vapeur qui l'entoure. L'équilibre est atteint lorsque l'énergie due

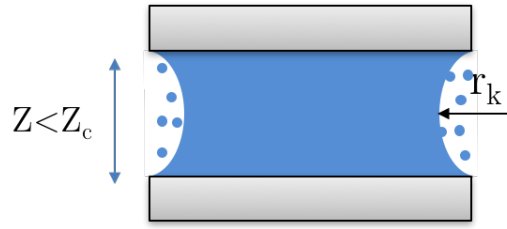


FIGURE 2.1.3 – Courbure de rayon  $r_k$  d'un nanoménisque en équilibre thermodynamique avec sa phase vapeur. Le rayon de courbure  $r_k$  obéit à la loi de Laplace-Kelvin selon l'équation 2.1.14

aux forces de surface est égale à la différence d'énergie de pression des deux phases en présence. Ceci est décrit par la loi de Laplace-Kelvin [61] :

$$\rho_l \Delta \mu = \Delta P = \frac{\gamma_{lv}}{r_k} \quad (2.1.14)$$

avec  $r_k$  le rayon de courbure du ménisque. Dans le cas de l'eau, à une humidité relative de 40%, la différence de pression entre les deux phases est de  $\Delta P = -1200 \text{ bar}$ . Le nanoménisque aspire donc littéralement les deux surfaces l'une vers l'autre. Les forces attractives mises en jeu sont alors gigantesques à cette échelle.

### Temps caractéristique de mise à l'équilibre thermodynamique du nanoménisque

Si la distance  $Z$  entre les deux surfaces change d'une quantité  $\delta Z$ , le nanoménisque d'eau doit s'adapter afin d'obéir à la loi de Laplace-Kelvin (Eq.2.1.14) avec  $r_k = \text{constante}$ . Pour ce faire, le ménisque doit échanger des molécules avec sa phase vapeur par condensation ou évaporation. Ce processus est contrôlé par le transport moléculaire à travers des mécanismes de diffusion dans la phase vapeur. Un temps de relaxation  $\tau$  peut être estimé comme dans le contexte du SFA [21].

$$\tau = 2\gamma \rho r^2 \ln(L/\rho) / P_{sat} r_k^2 D \quad (2.1.15)$$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air ( $D = 0.282 \text{ cm}^2/\text{sec}$  Ref.[62]).  $\rho$  est le rayon azimutal du ménisque et  $r$  son rayon méridional, ils seront définis plus tard dans le manuscrit.  $L$  est la grandeur caractéristique du système. Dans nos conditions expérimentales, avec un rayon de Kelvin  $r_k$  de 12nm, le temps caractéristique de relaxation est d'environ  $\tau = 10^{-6}$  second. Dans le cas où la quantité  $\delta Z$  change de façon périodique à la pulsation  $\omega$  il sera intéressant de comparer le produit  $\omega \tau$ . Dans le cas de l'équilibre thermodynamique le produit  $\omega \tau \ll 1$ . Dans le cas où  $\omega \tau \gg 1$ , le système est hors-équilibre thermodynamique, c'est à

dire que le système n'a pas le temps d'échanger assez de molécule avec sa phase vapeur pour obéir à la loi de Laplace.

Cependant, le temps de mise à l'équilibre obtenu par ce calcul ne prend pas en compte le lieu d'échange, qui est principalement proche de la ligne de contact[63] comme l'illustre la Figure.2.1.4a). Le débit d'évaporation diverge comme  $J = J_0/\sqrt{R_{goutte} - r}$ , où  $R_{goutte}$  est le rayon de la goutte de liquide,  $r$  la distance par rapport au centre de la goutte et  $J_0$  une constante. Ce qui signifie que la majorité de l'évaporation a lieu proche de la ligne de contact et non sur toute la surface du nanoménisque.

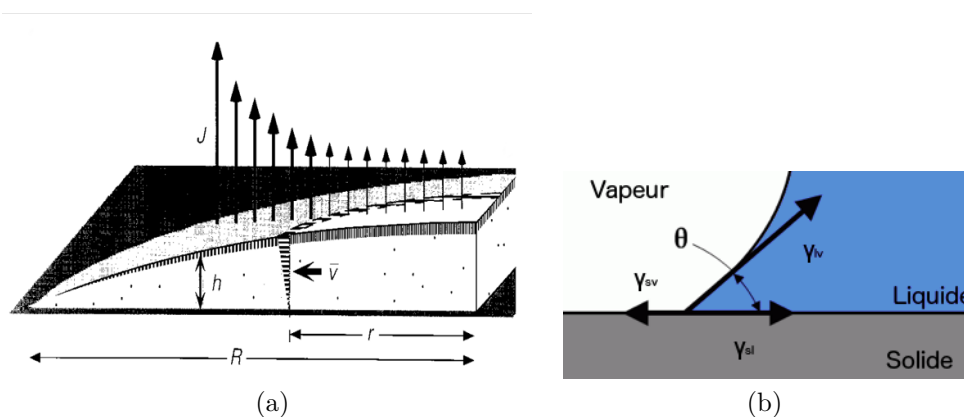


FIGURE 2.1.4 – a) Coupe d'une goutte de liquide illustrant le débit d'évaporation  $J$  en fonction de l'épaisseur de la goutte d'eau  $h$ . L'évaporation ayant lieu majoritairement proche de la ligne de contact il en résulte un gradient d'écoulement au sein de la goutte, du centre de la goutte vers la ligne de contact.  $v$  est la vitesse d'écoulement à une distance  $r$  du centre de la goutte en fonction de l'épaisseur de la goutte. b) Ligne triple ou ligne de contact définissant la coexistence entre les trois phases en présence dans le système. Elle obéit à la loi de Young-Dupré (Eq.2.1.16)

### Ligne de contact

La ligne de contact ou ligne triple définit le lieu de coexistence entre les trois phases en présence comme illustré dans la Figure.2.1.4b. L'équilibre de la ligne triple obéit à la loi de Young-Dupré :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.1.16)$$

On s'aperçoit que si  $-1 \leq \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \leq 1$  il n'existe pas d'angle  $\theta$  satisfaisant la loi de Young-Dupré Eq.2.1.16. Dans ce cas, le paramètre d'étalement du liquide

$S > 0$  (Eq.2.1.3), et l'on a mouillage total du liquide sur le solide. Dans le cas d'un mouillage total, la ligne de contact n'existe plus. Le film de liquide présent à la surface du solide se connecte de façon régulière au ménisque[64]. Il n'y a donc plus de ligne de contact. La mise à l'équilibre du nanoménisque peut se faire également par le biais du film mince de liquide mouillant l'échantillon. Dans ce cas le temps de relaxation est réduit. Par la suite nous serons dans le cas où le liquide mouille partiellement l'échantillon.

### Ligne de contact dynamique

Lorsque la distance  $Z$  est amenée à changer, notamment lors de la spectroscopie, la ligne de contact est amenée à bouger pour satisfaire la loi de Laplace. Elle doit bouger à la vitesse du scan et à une vitesse bien plus élevée due à l'oscillation de la pointe à une pulsation  $\omega$ . La ligne triple se comporte alors comme lors d'un mouillage dynamique. Comme il a été expliqué dans la section 2.1.1 avec les angles d'avancée et de reculée, l'angle de contact apparent est fixé à l'échelle moléculaire[65]. Cela est encore plus vrai si la ligne de contact se déplace. La Figure.2.1.5 représente schématiquement le comportement d'une ligne de contact à différentes échelles lorsque que le solide se déplace à une vitesse  $U$ . On peut définir trois régions dans lesquelles les angles de contact diffèrent. La région 1 représente l'échelle macroscopique (de 10nm à la longueur capillaire  $l_c$ ) où l'angle de contact est l'angle apparent. La région 3 représente l'échelle moléculaire, où l'angle de contact dépend de la nature chimique du solide et de sa surface ainsi que de la rugosité. La région 2 relie la région 1 et 3 et est gouvernée par la viscosité et la tension de surface.

La rugosité a un rôle primordial dans le blocage la ligne de contact et de l'énergie nécessaire à celle-ci pour se déplacer. Grâce à l'évaporation et à la condensation ayant majoritairement lieu proche de la ligne de contact, il est plus facile pour celle-ci de se déplacer. Cela signifie que d'une pointe AFM à une autre, la rugosité est amenée à changer. Il en sera de même pour le comportement de la ligne de contact.



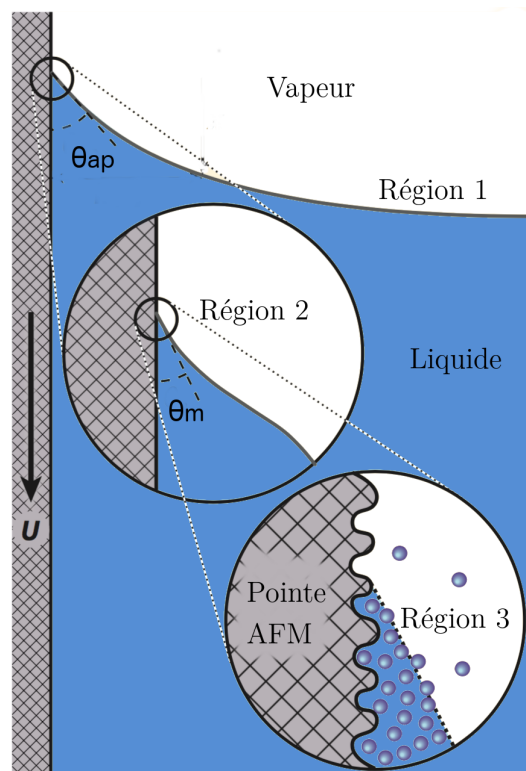


FIGURE 2.1.5 – Diagramme schématisé d'une ligne de contact avançant à une vitesse  $-U$  d'un liquide mouillant partiellement une pointe AFM. Les deux angles locaux sont  $\theta_m$  l'angle de contact microscopique,  $\theta_{ap}$  l'angle de contact apparent. Les régions 1, 2 et 3 représentent, respectivement, l'échelle macroscopique, l'échelle mesoscopique et l'échelle moléculaire. Image tirée de la Ref.[65]

## 2.2 Le nanoménisque d'eau dans le cas de l'AFM

Dans cette section nous allons voir comment décrire le nanoménisque dans le cas d'une pointe AFM :

- il faudra considérer un deuxième rayon de courbure. Le rayon de Kelvin  $r_k$  obéit toujours de la même manière à la loi de Laplace
- une solution approchée calculée de la force capillaire  $F_{cap}$  en fonction de  $r_k/R$  et de  $Z/R$  est exprimée

Nous verrons également la mesure de la force statique pointe/échantillon en présence d'un nanoménisque entre une pointe et un substrat plat en fonction de la distance  $Z$  mesurée par FFM et par SFA.

### 2.2.1 Modélisation d'un ménisque d'eau entre une pointe AFM et un substrat plat

Dans le cas d'un nanoménisque confiné entre une surface plane et une pointe AFM, il faut prendre en compte d'autres paramètres.

Au vu du caractère 3D de la pointe AFM, il faut maintenant représenter le nanoménisque par deux rayons de courbure : un rayon azimutal, perpendiculaire à l'axe  $Z$ , que l'on appellera  $\rho$ , et un rayon méridional  $r$  comme illustré dans la Figure.2.2.1. Le rayon de Kelvin  $r_k$  devient alors :

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{r} \quad (2.2.1)$$

Le rayon de Kelvin  $r_k$  obéit toujours de la même manière à la loi de Laplace. C'est-à-dire que les rayons de courbures  $\rho$  et  $r$  doivent changer pour maintenir la différence de pression entre les deux phases constante. Pour ce faire, il y a échange de molécules entre le nanoménisque et la phase vapeur par évaporation/condensation mais également en déplaçant sa ligne de contact.

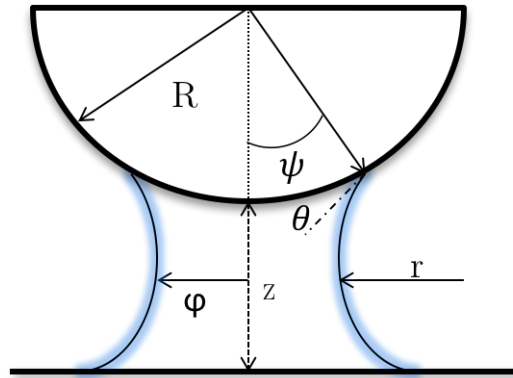


FIGURE 2.2.1 – Nanoménisque entre une pointe AFM de rayon de courbure  $R$  et une surface plane, modélisé par deux rayons de courbure : un méridional  $r$  et un azimutal  $\rho$ . Les deux rayons sont reliés par l'équation 2.2.1.  $\psi$  est l'angle de remplissage.

### 2.2.2 Force statique exercée par un nanoménisque sur une pointe AFM

Dans cette partie nous allons voir la force exercée par un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un échantillon plat. Nous allons voir comment la modéliser dans le cas d'une pointe AFM et nous verrons également, pour la première

fois dans le domaine de la microscopie, le cycle complet d'interactions d'un nanoménisque d'eau à l'échelle nanométrique entre une pointe AFM et un échantillon plat.

En se basant sur les potentiels grand-canoniques des deux surfaces (sphère-plan), dans un réservoir de vapeur à potentiel chimique et pression constant, à l'infini  $\Omega(\infty)$  et séparées d'une distance  $Z$ ,  $\Omega(Z)$  en présence d'un nanoménisque la force capillaire  $F_{cap}(Z)$  s'exprime comme [66] :

$$F_{cap}(Z) = -4\pi R(\gamma_{lv} - \Delta P Z) \quad (2.2.2)$$

En s'appuyant sur la loi de Young-Laplace 2.1.14 on obtient :

$$F_{cap}(Z) = -4\pi\gamma_{lv}R \left(1 - \frac{Z}{r_k}\right) \quad (2.2.3)$$

Cependant, cette expression est valable dans le cas d'un mouillage partiel pour  $R \gg r_k$ . Dans le cas d'une pointe AFM, cette dernière condition n'est plus vérifiée. De plus, comme nous l'avons vu dans la section précédente 2.2.1, il faut considérer un deuxième rayon de courbure pour modéliser le nanoménisque. Le problème d'un ménisque asymétrique entre une sphère et un plan a été résolu par Orr et al.[67]. La solution est exprimée en fonction du rayon de courbure moyen sans dimension  $HR$ , où  $H = -\frac{1}{2r_k}$ , et de l'angle de remplissage  $\Psi$  (cf Figure.2.2.1).

$$F_{cap} = 2\pi\gamma_{lv}R \sin(\Psi)^2 (1 - HR) \quad (2.2.4)$$

Comme l'équation Eq.2.2.4 ne permet pas d'avoir directement une solution de la force capillaire  $F_{cap}$  en fonction de  $r_k/R$  et de  $Z/R$ , nous utiliserons une solution approchée calculée par J.Crassous et al.[58] :

$$\frac{F_{cap}(Z)}{2\pi\gamma_{lv}R} = -2 \left(1 - \frac{Z}{2r_k}\right) + \frac{\pi}{4} \left(1 + \frac{Z}{4r_k}\right) \left(\frac{r_k}{R}\right)^{1/2} + \frac{\pi^2}{64} \left(\frac{r_k}{R}\right) \quad (2.2.5)$$

On voit que la diminution du rayon de courbure de la pointe  $R$  et l'apparition du rayon de courbure azimutal  $\rho$  implique juste un terme correctif dans l'expression de la force capillaire (Eq.2.2.5). L'expression de la force est toujours dominée par le terme  $-2 \left(1 - \frac{Z}{2r_k}\right)$ , l'autre partie de l'expression étant juste un terme correctif de la force capillaire. La force est attractive et est directement proportionnelle au rayon  $R$  de la pointe.

De cette force statique nous pouvons calculer le négatif du gradient statique  $-\frac{dF}{dZ}$  qui, dans la plage de distance où la force exercée par le ménisque est dominante, peut être approximé à :

$$-\frac{dF}{dZ} \approx -\frac{2\pi\gamma_{lv}R}{r_k} \quad (2.2.6)$$

Le  $-\frac{dF}{dz}$  étant négatif cela signifie que le ménisque est attractif. Le négatif du gradient peut être alors calculé numériquement et par la suite comparé à la mesure de la raideur  $G'$  mesurée sur des temps bien plus courts.

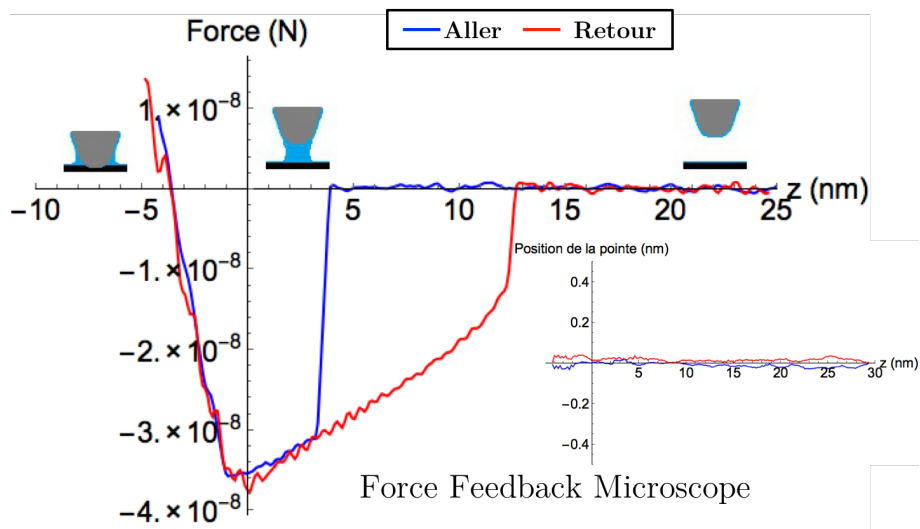
Nous venons de voir que le nanoménisque est très difficile à modéliser et à mesurer notamment dû à la très grande force qu'il exerce subitement lors de sa condensation capillaire. Quelles sont alors les avantages du FFM sur la mesure statique d'un nanoménisque d'eau ; de sa formation à sa rupture ?

### 2.2.3 Réponse statique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

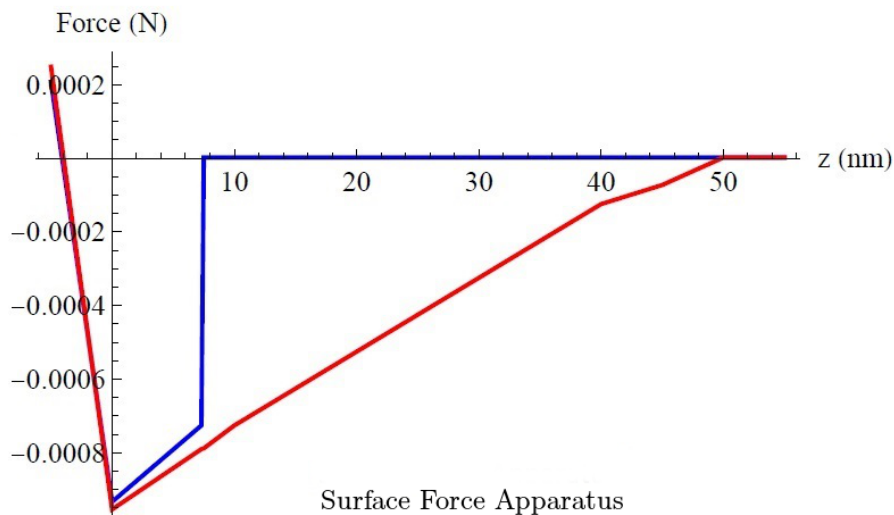
La Figure.2.2.2 présente la force statique lors de la condensation capillaire d'un nanoménisque entre une pointe AFM et un wafer de silicium avec son oxyde natif<sup>2</sup> mesurée par Force Feedback Microscope et entre une sphère de platinium de 3mm de rayon et d'un substrat plat de platinium en vapeur de n-heptane mesurée par Surface Force Apparatus. Il est alors remarquable de constater que le comportement de la force statique d'un ménisque est le même sur presque six ordres de grandeur sur le rayon de courbure de la pointe comme illustré dans la Figure.2.2.2 en passant d'une pointe de 10nm de courbure pour le FFM à une pointe de 3mm de courbure pour le Surface Force Apparatus. Dès lors, tant que  $R \leq l_c$  et pour des temps suffisamment long, le nanoménisque obéit à la loi de Young-Laplace et la force statique peut être modélisée par l'équation Eq.2.2.2.

---

2. L'angle de contact macroscopique a été mesuré à 40° en plaçant une goutte d'eau sur l'échantillon. La valeur trouvée est cohérente avec celle mesurée par Morita et al. [68]



(a)



(b)

FIGURE 2.2.2 – a) Cycle complet d'hystérésis de la force statique lors de la condensation capillaire d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un wafer de silicium avec son oxyde natif mesuré par Force Feedback Microscope. Le saut au contact est évité grâce à la force de contre-réaction. b) Cycle complet d'hystérésis de la force statique d'un nanoménisque (dans l'axe de confinement) entre une sphère de platinium de 3mm de rayon et d'un substrat plat de platinium en vapeur de n-heptane mesuré par Surface Force Apparatus.

Arrivée à une distance critique  $Z_c$ , la phase vapeur se condense pour donner lieu au nanoménisque, qui énergétiquement est plus favorable. A cette condensation, il est généralement associée une instabilité mécanique. On voit que malgré le processus rapide de nucléation du nanoménisque, environ une milliseconde, la boucle de contre-réaction fonctionne parfaitement. Ceci est illustré par la figure incrustée dans la Figure.2.2.2a. Elle représente la position de la pointe dans le référentiel du laboratoire en fonction de la distance pointe/échantillon. A une distance de 4nm on voit que position de la pointe ne change pas ; la nucléation du nanoménisque est immédiatement contrée par la boucle de contre réaction. Dès lors, on aperçoit un saut en force dans la Figure.2.2.2 au environ de 4nm pour le FFM et de 10nm pour le SFA. Quand la distance pointe-échantillon diminue, on remarque que la force exercée par le nanoménisque augmente linéairement, comme pour la modélisation de la force par l'équation Eq.2.2.5. Elle atteint sa valeur maximale au environ du contact mécanique. La valeur maximal de la force nous permet de connaitre approximativement le rayon de la pointe, puisque  $F_{max} = F_{cap}(Z=0) = -4\pi\gamma_{lv}R$ . Dans le cas d'un nanoménisque d'eau,  $4\pi\gamma_{lv}$  est environ égale à 1, ce qui nous permet d'en déduire immédiatement que  $R \approx 36nm$  pour le FFM. On retrouve par la suite une force répulsive qui correspond au contact mécanique entre la pointe et l'échantillon. Lors du retrait de l'échantillon, on remarque que la force statique est une nouvelle fois linéaire. Arrivé à la distance critique  $Z_c$ , le ménisque est toujours présent : une fois le nanoménisque créé, il est plus favorable pour l'eau de rester dans l'état condensé que de s'évaporer. Passé  $Z_c$ , la force statique est toujours linéaire jusqu'à arriver à une deuxième distance critique où cette fois-ci le nanoménisque va rompre.

Dans des conditions ambiantes avec un rayon de courbure de la dizaine de nanomètre, le gradient statique vaut environ -1.7 N/m. Ce qui correspond à un rayon de Kelvin  $r_k$  environ égale à 11nm en modélisant la partie linéaire de la force par l'équation Eq.2.2.6. Cela est bien supérieur à ce que nous donne la théorie :

$$r_k = \frac{\gamma_{lv}}{\rho_l k_B T \ln(P_{sat}/P_v)} \quad (2.2.7)$$

Pour obtenir un rayon de Kelvin tel que nous le mesurons, il faudrait une humidité relative de l'ordre de 99%. Ce qui est loin d'être notre cas. Durant l'expérience, le taux d'humidité relative n'est pas contrôlé mais est estimé à 50%. Cet écart à la théorie est commun quand la surface n'a pas reçu de traitement spécial, voir la référence Réf.[69]. Ce qui est notre cas puisque que nos surfaces sont nettoyées dans un bain ultrason avec un cycle acétone/éthanol/acétone.

Nous sommes donc les premiers à mesurer directement le cycle complet d'un nanoménisque d'eau en AFM, de la nucléation à la rupture. Certains groupes ont reconstruit la force statique à partir de la réponse dynamique du nanoménisque[70]. Mais nous le verrons par la suite, les fréquences et les amplitudes utilisées ne

peuvent pas traduire la réponse statique du nanoménisque d'eau. De nombreuses études ont également été faites sur la réponse dynamique des ponts capillaires[71, 72]. Cependant, encore une fois, l'instabilité créée par la nucléation du nanoménisque oblige l'utilisation de très grandes amplitudes d'oscillation, de l'ordre de 10-20nm. La réponse du nanoménisque est alors non-linéaire. Il est alors impossible de travailler à des fréquences autres que les modes propres du levier. La force statique n'est pas accessible et les informations contenues à d'autres fréquences sont irréversiblement perdues[4]. Le FFM permet de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires. Une nouvelle fois le FFM vient se positionner comme un nano-SFA.

## 2.3 Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

La mesure de la force statique conduit toujours à une force attractive importante entre la pointe et le substrat en présence du nanoménisque. Cette force attractive se traduit par une raideur négative  $-\frac{dF}{dz}$ . Qu'en est-il lorsque le nanoménisque est sollicité à hautes fréquences quand  $\omega\tau \approx 1$ ? Dans cette section nous étudierons la réponse dynamique d'un nanoménisque entre une pointe AFM et un substrat plat. Dans toutes les mesures de cette section, la stabilité de la pointe en temps réel est assurée par la présence d'une contre-force.

Dans un premier temps, cette étude sera menée par deux méthode de mesure dynamique classique d'AFM basées sur l'étude de la résonance du levier[73] :

- La connaissance de la variation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en fonction de la distance pointe/échantillon nous permettra de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ . C'est la méthode utilisée dans le mode AFM dit modulation de la fréquence (FM-AFM).
- La connaissance de la variation de l'amplitude et de la phase avec une excitation constante à la fréquence de résonance libre (fréquence de résonance sans perturbations) en fonction de la distance pointe/échantillon nous permettra de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ . C'est la méthode utilisée dans le mode AFM dit modulation de l'amplitude (AM-AFM).

Sonder le comportement de l'interaction pointe/surface en présence d'un nanoménisque aux temps longs et aux temps courts implique alors de changer de levier.

Dans un deuxième temps, nous étudierons les propriétés dynamiques de l'interaction entre la pointe et le substrat en présence du nanoménisque à l'aide d'un levier unique grâce à la linéarité procurée par le FFM. Nous étudierons également l'effet de l'amplitude d'oscillation sur les propriétés dynamiques du nanoménisque

par la même méthode en effectuant des mesures à amplitude constante et à excitation constante. Grâce à l'utilisation d'un levier unique et du FFM nous arriverons à établir des explications théoriques pour expliquer nos mesures[74].

### 2.3.1 Etude « classique » à la résonance du levier

Les méthodes habituelles de mesure de l'interaction entre la pointe et la surface se font par l'étude de l'amplitude, de la phase, de la fréquence de résonance ou du facteur de qualité de l'oscillateur lorsqu'il est excité à la fréquence de résonance.

On peut, pour toutes valeur de  $Z$ , chercher la valeur de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en présence de l'interaction. Le résultat obtenue est une courbe  $f_0[Z]$  et  $Q[Z]$ . C'est la mesure habituelle de modulation de la fréquence (FM-AFM).

On peut aussi, dans le cas où l'on excite toujours le levier à la fréquence de résonance libre  $f_0^\infty$  (fréquence de résonance pour une distance pointe/échantillon  $Z$  infinie), mesurer simultanément les courbes  $A[Z]$  et  $\phi[Z]$ .

Dans cette sous-section nous présentons les résultats de ces deux études menées avec deux leviers différents : le cantilever 1 (Multi75Al de BudgetSensors) avec une raideur nominale de 2.7 N/m, et une fréquence de résonance de  $f_0^\infty = \omega_0^\infty/2\pi = 79kHz$  ( $\omega\tau = 0.5$ ) et un facteur de qualité dans l'air de  $Q^\infty = 127$  et le cantilever 2 (Tap300Al de BudgetSensors) avec une raideur nominal de 40 N/m, une fréquence de résonance de 349kHz ( $\omega\tau = 2$ ) et un facteur de qualité dans l'air de 200. En effet, sonder le comportement aux temps long et aux temps courts nécessite de changer de levier, ce qui est une contrainte très importante et qui rend la comparaison des courbes entre elles difficiles.

Dans notre cas, la mesure consiste à enregistrer la variation d'amplitude et de phase en variant la fréquence d'excitation  $f$  au voisinage de la fréquence de résonance libre à des distances  $Z$  données. On obtient alors des courbes de  $A_Z[\omega]$  et de  $\phi_Z[\omega]$  pour chaque levier. A partir de ces courbes une analyse de type AM-AFM et FM-AFM peut être menée.

- Dans le cas FM-AFM, on extrait à chaque distance  $Z$  la nouvelle fréquence de résonance et le facteur de qualité. Cette dernière extraction peut être faite deux fois pour la fréquence de résonance et pour le facteur de qualité ; d'abord en analysant  $A_Z[\omega]$  puis  $\phi_Z[\omega]$ . A l'évidence, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  issues de ces deux études doivent donner le même résultat.
- Dans le cas AM-AFM, on mesure  $A[Z]$  et  $\phi[Z]$  à la fréquence de résonance libre. De ces deux courbes on obtient par transformation linéaire basée sur la calibration du levier, à nouveau les valeurs de  $G'$  et  $G''$  en fonction de  $Z$ .

Dans notre expérience le substrat utilisé est un wafer de silicium avec son oxyde natif. L'angle de contact macroscopique pour une telle surface est d'environ  $40^\circ$ [68].



Ceci signifie que l'eau mouille partiellement le substrat. Dans cette expérience, la stabilité de la pointe est assurée par la contre-force du FFM.

Le levier AFM est excité par un couplage électrostatique entre la pointe AFM et l'échantillon. Les réponses en amplitude  $A_z[\omega]$  et en phase  $\phi_z[\omega]$  du système sont enregistrées grâce à un lockin, pour chaque distance pointe-échantillon pour le cantilever 1 (Figure.2.3.1) et pour le cantilever 2 (Figure.2.3.2).

### 2.3 Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

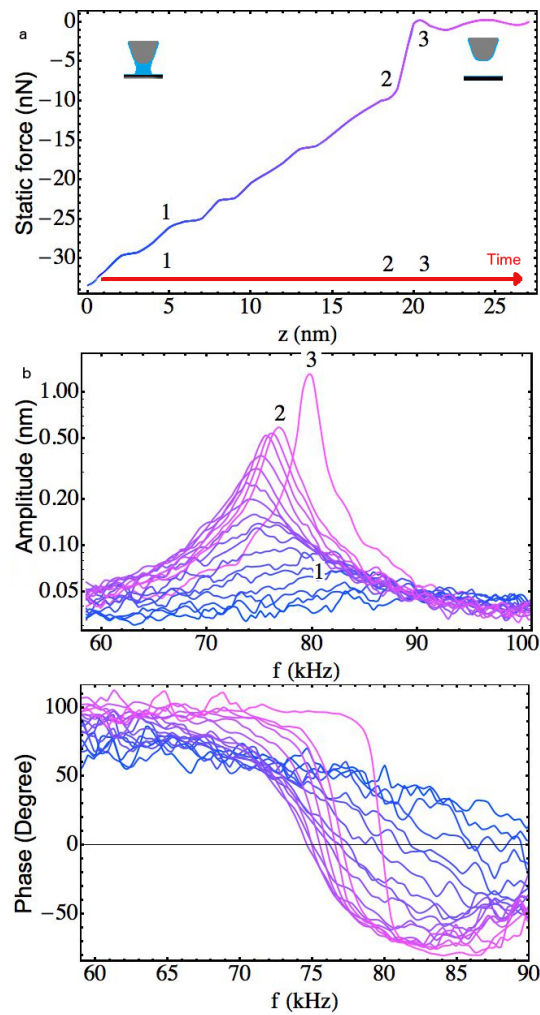


FIGURE 2.3.1 – a) Force statique d'un nanoménisque entre une pointe AFM et un wafer de silicium mesurée par FFM pendant le retrait de l'échantillon. b) Propriétés viscoélastiques d'un ménisque d'eau avec le cantilever 1. La fonction de transfert du système est enregistrée pendant le retrait de l'échantillon, respectivement du bleu au rose. Fonction de transfert après (3), avant (2) la rupture du ménisque et proche de l'échantillon (1). Le levier a une fréquence de résonance libre de 79 kHz et un facteur de qualité dans l'air de 127. La fonction de transfert montre clairement que la fréquence de résonance est décalée vers de plus basses fréquences. Cela signifie que le système sonde un gradient attractif. L'élargissement du pic de résonance et l'aplatissement de la phase peuvent être interprétés comme la présence d'une forte dissipation.

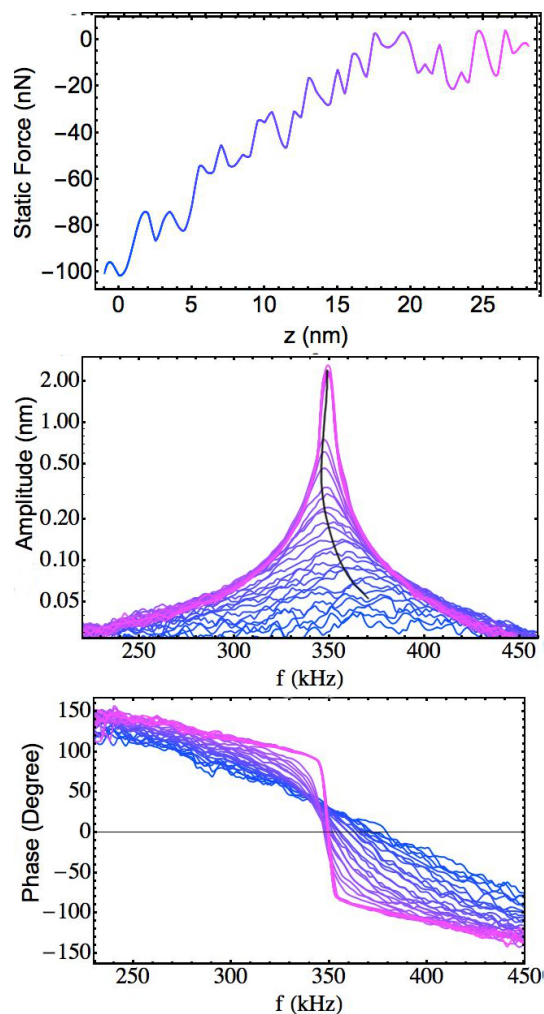


FIGURE 2.3.2 – a) Force statique d'un nanoménisque entre une pointe AFM et un wafer de silicium mesurée par FFM pendant le retrait de l'échantillon. La force statique est bruitée puisque le levier utilisé est très rigide et la force mesurée très faible. A la vue de la force statique mesurée, la pointe n'est pas la même que celle du levier précédent. b) Propriétés viscoélastiques d'un ménisque d'eau avec le cantilever 2. La fonction de transfert du système est enregistrée pendant le retrait de l'échantillon, respectivement du bleu au rose. Le levier a une fréquence de résonance libre de 349 kHz et un facteur de qualité dans l'air de 200. La fonction de transfert montre clairement que la fréquence de résonance est décalée vers de plus hautes fréquences. Cela signifie que le système sonde un gradient répulsif. L'élargissement du pic de résonance et l'aplatissement de la phase peuvent être interprétés comme la présence d'une forte dissipation.

Cette méthode de mesure prend du temps car nous devons balayer la fréquence sur une large gamme. La mesure d'un spectre prend environ une minute. Durant ce temps, il peut apparaître une légère dérive thermique de moins de 1nm/min entre la pointe et l'échantillon. Il se peut alors que l'axe des  $Z$  soit distordu. La connaissance de la force statique (Figure.2.3.1a et Figure.2.3.2a) donne accès à la distance pointe-échantillon, puisque la position DC de la pointe est maintenue constante durant toute l'expérience. La force statique exercée par le nanoménisque sur la pointe est équilibrée en temps réel par une contre-force. De cette façon, nous obtenons la force statique et nous évitons les instabilités mécaniques dues à la nucléation du nanoménisque. Maintenant que le système est mécaniquement stable, il convient d'enregistrer la réponse en amplitude et en phase du levier pour extraire les changements de la fréquence de résonance  $f_0[z]$  et du facteur de qualité  $Q[z]$ , qui nous permettront de calculer la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s). Les spectres sont enregistrés durant le retrait de l'échantillon car l'interaction présente une plus grande plage de donnée. Pour chaque distance pointe-échantillon l'amplitude et la phase sont mesurées en fonction de la fréquence d'oscillation. Il est important de souligner que les résultats présentés seront également valables pour la phase d'approche de l'échantillon.

### 2.3.1.1 Modulation de la fréquence, FM-AFM

La Figure.2.3.1b présente  $A_Z[\omega]$  et de  $\phi_Z[\omega]$  pour différentes distances pointe-échantillon lors du retrait de l'échantillon en présence du nanoménisque. Nous pouvons associer chaque spectre à l'interaction statique (voir la numérotation associée dans la légende de la Figure.2.3.1). L'amplitude et la phase de la Figure.2.3.1b, qui sont la réponse du cantilever 1 en présence du nanoménisque, montre clairement que la fréquence de résonance est décalée vers des fréquences plus basses. Cela signifie qu'un gradient attractif est appliqué sur la pointe du cantilever 1. L'élargissement du pic de résonance et l'aplatissement de la phase peuvent être interprétés comme la présence d'une forte dissipation. Les résultats de la Figure.2.3.2b, obtenus avec le cantilever 2 dont la fréquence de résonance libre est de 350kHz, sont en clair contraste avec ceux de la Figure.2.3.1b. Pour ce deuxième levier, on observe que la fréquence de résonance se décale vers les hautes fréquences. Ce qui est représentatif d'une interaction répulsive. Afin d'être plus quantitatif sur la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) de l'interaction il convient de modéliser les spectres d'amplitude et de phase pour pouvoir en tirer les informations nécessaires. Ceci peut être fait en utilisant une fonction Lorentzienne (Eq.2.3.1) pour l'amplitude et le modèle théorique de la phase d'un oscillateur harmonique (Eq.2.3.2) pour la phase.

$$H[Z] = \frac{A_0^2}{\left(1 - \frac{f^2}{f_0^2[Z]}\right)^2 + \left(\frac{f}{Q[Z]f_0[Z]}\right)^2} \quad (2.3.1)$$

$$\Phi[Z] = \arctan\left[\frac{(f/f_0[z])}{(Q[Z] \times (1 - f/f_0[Z]))}\right] \quad (2.3.2)$$

Au vu des équations Eqs.2.3.1 et 2.3.2, nous pouvons à partir des spectres d'amplitude et de phase obtenir la variation de la fréquence de résonance  $f_0[Z]$  et du facteur de qualité  $Q[Z]$  : une première fois de la modélisation du spectre d'amplitude et une deuxième fois de la modélisation du spectre de phase. Nous obtenons donc deux fois la paire  $\{f_0[Z], Q[Z]\}$ . Nous pouvons donc obtenir la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) une première fois de la modélisation de l'amplitude et une deuxième fois de la modélisation de la phase.

De la connaissance de la variation de la fréquence de résonance  $f_0[Z]$  et du facteur de qualité  $Q[Z]$  pour différentes distances pointe-échantillon, en utilisant les propriétés d'oscillateur harmonique du levier, nous déterminons la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) de l'interaction grâce, respectivement, aux équations Eq.2.3.3 et 2.3.4.

$$G'[Z] = k \left( \frac{f_0[Z]^2}{f_0^\infty{}^2} - 1 \right) \quad (2.3.3)$$

$$G''[Z] = \frac{k (Q^\infty \times f_0[Z] - Q[Z] \times f_0^\infty)}{(2\pi Q^\infty \times Q[Z] \times f_0^\infty{}^2)} \quad (2.3.4)$$

La raideur de l'interaction  $G'$  et la dissipation associée  $G''$  sont donc obtenus deux fois et sont présentées, respectivement, dans les Figure.2.3.3 et 2.3.4.  $G'$  et  $G''$  sont obtenus une première fois des courbes d'amplitude (rouge), une seconde des courbes de phase (vert). On voit clairement que les deux méthodes donnent le même résultat. La Figure.2.3.3a présente la raideur obtenue avec le cantilever 1. La raideur obtenue est négative, ce qui correspond à une interaction attractive à 79kHz comme illustré par le décalage vers de plus basses fréquences du spectre, présenté dans la Figure.2.3.1b. La Figure.2.3.3b présente la raideur obtenue avec le cantilever 2. La raideur obtenue est cette fois-ci positive, ce qui correspond à une interaction répulsive à 349kHz comme illustré par le décalage vers de plus hautes fréquences du spectre, présenté dans la Figure.2.3.2b. La raideur est positive est vaut environ 10N/m. Une telle interaction répulsive à 349kHz pourrait être expliquée par le fait que la pointe soit en contact mécanique avec l'échantillon. Cependant, comme nous mesurons simultanément la force statique qui est attractive (Figure.2.3.2a), la réponse mesurée à 349kHz ne peut être associée qu'à la présence du nanoménisque.

La Figure.2.3.4 présente les dissipations mesurées pour le cantilever 1 (a) et pour le cantilever 2 (b). La dissipation augmente fortement en présence du nanoménisque. Comme l'illustre l'aplatissement de pic de résonance et de la phase dans

### 2.3 Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

les spectres. La dissipation mesurée est similaire pour les deux cantilevers, environ  $10^{-6}$ kg/s.

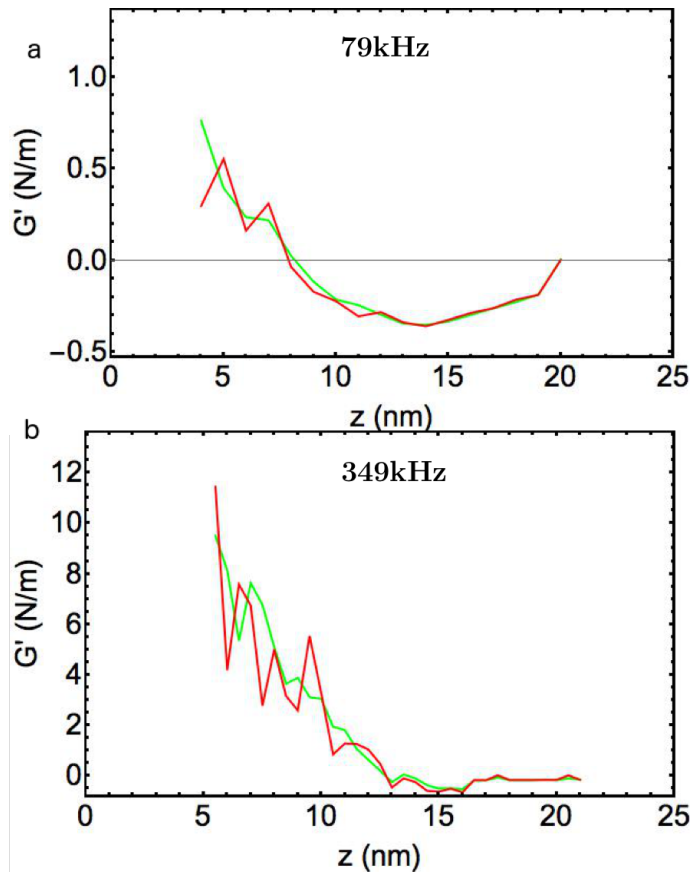


FIGURE 2.3.3 – Raideur de l'interaction associée aux spectres précédents (a) pour le cantilever 1 (79kHz) et (b) pour le cantilever 2 (349kHz), quantifiée par trois moyens différents. Les courbes rouges et vertes sont obtenues en modélisant la réponse de l'amplitude par Eq.2.3.1 et la réponse en phase par Eq.2.3.2, pour obtenir le décalage de la fréquence de résonance  $f_0[z]$ . La raideur est alors calculée grâce à Eq.2.3.3.

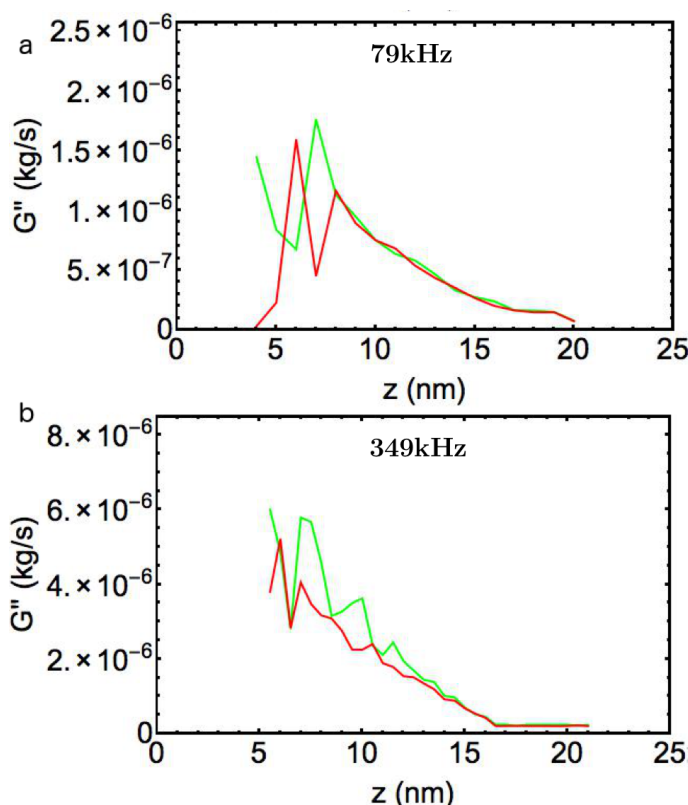


FIGURE 2.3.4 – Dissipation de l'interaction associée aux spectres précédents (a) pour le cantilever 1 (79kHz) et (b) pour le cantilever 2 (349kHz), quantifiée par trois moyens différents. Les courbes rouges et vertes sont obtenues en modélisant la réponse de la phase par Eq.2.3.1 et la réponse en phase par Eq.2.3.2, pour obtenir la variation du facteur de qualité  $Q[z]$ . La raideur est alors calculée grâce à Eq.2.3.3.

### 2.3.1.2 Modulation de l'amplitude, AM-AFM

Une autre possibilité d'obtenir la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s) simultanément est de mesurer le changement en amplitude et en phase à une fréquence d'excitation fixe. La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  sont obtenues par une transformation linéaire de l'amplitude et de phase. Tel que décrit dans la section 1.3.1. Dans ce régime linéaire  $G'$  et  $G''$  sont obtenues grâce aux équations Eqs1.3.12 et 1.3.13 tel que c'était le cas pour les expériences avec les interactions bien connues. Les paramètres de calibration sont obtenus tel que décrit dans la section 1.3.2.1. C'est à dire que nous utilisons la réponse linéaire fournit par le FFM. Dans cette expérience la fréquence sera fixée à la fréquence de résonance libre

### 2.3 Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux présentés précédemment. Cela nous permet d'obtenir un troisième moyen de mesurer la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$  (kg/s) simultanément. Nous avons donc trois mesures simultanées et indépendantes de la raideur  $G'$  et de la dissipation  $G''$ . La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  (courbes violettes) mesurées à la résonance sont alors directement comparées aux raideurs et dissipation présentées précédemment, respectivement dans la Figure.2.3.5 et Figure.2.3.6.

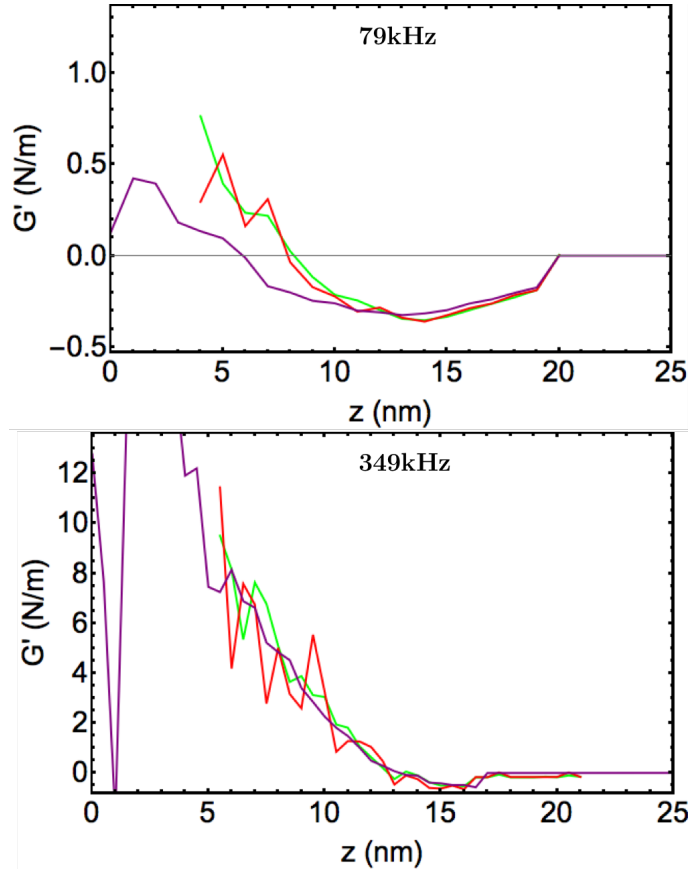


FIGURE 2.3.5 – Raideur de l'interaction associée aux spectres précédent (a) pour le cantilever 1 (79kHz) et (b) pour le cantilever 2 (349kHz), quantifiée par trois moyens différents. Les courbes rouges et vertes sont obtenues en modélisant la réponse de l'amplitude par Eq.2.3.1 et la réponse en phase par Eq.2.3.2, pour obtenir le décalage de la fréquence de résonance  $f_0[Z]$ . La raideur est alors calculée grâce à Eq.2.3.3. La courbe violette est obtenue grâce à la transformation linéaire de la variation de l'amplitude et de la phase à la fréquence de résonance libre en utilisant l'équation Eq.1.3.12.



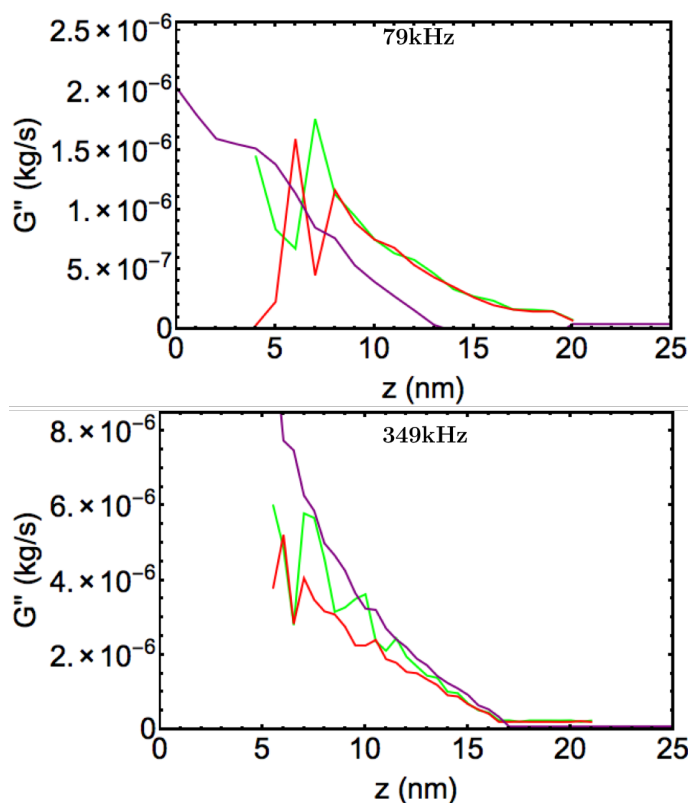


FIGURE 2.3.6 – Dissipation de l'interaction associée aux spectres précédent (a) pour le cantilever 1 (79kHz) et (b) pour le cantilever 2 (349kHz), quantifiée par trois moyens différents. Les courbes rouges et vertes sont obtenues en modélisant la réponse de la phase par Eq.2.3.1 et la réponse en phase par Eq.2.3.2, pour obtenir la variation du facteur de qualité  $Q[Z]$ . La raideur est alors calculée grâce à Eq.2.3.3. La courbe violette est obtenue grâce à la transformation linéaire de la variation de l'amplitude et de la phase à la fréquence de résonance libre en utilisant l'équation Eq.1.3.13.

### 2.3.1.3 Comparaison et discussion des résultats

Le premier constat que nous pouvons établir est que les trois méthodes donnent le même résultat. La Figure.2.3.5a montre que la raideur est négative, environ  $G' = -0,5 \text{ N/m}$ , quand la fréquence d'oscillation est de 79kHz et que la force statique associée est attractive. La Figure.2.3.5b présente la raideur pour le second levier oscillant à 350kHz et montre une raideur positive d'environ  $10 \text{ N/m}$  alors que la force statique associée est attractive. La Figure.2.3.6 représente respectivement la dissipation pour le cantilever 1 et le cantilever 2. On constate que la dissipation

est sensiblement la même pour les deux fréquences d'oscillation du nanoménisque d'eau.

La Figure. 2.3.5a, présente une raideur négative. Ce qui correspond à un régime attractif. Nous pouvons donc la comparer au négatif du gradient  $-\frac{dF}{dZ}$  calculé à partir de la force statique de la Figure.2.3.1a. Dans le cas du cantilever 1,  $-\frac{dF}{dZ} = -1N/m$  ce qui est supérieure en valeur absolue à la raideur mesurée à 79kHz  $G' = -0.5N/m$ . Cette différence pourrait être expliquée par la dérive thermique, ou par le fait que les échanges moléculaires sont déjà réduits et que le nanoménisque n'est plus à l'équilibre thermodynamique, puisque que  $\omega\tau \approx 0.5$ . La Figure.2.3.5b présente une raideur fortement positive à 349kHz avec  $G' = +10N/m$ . Le négatif du gradient calculé vaut quant à lui  $-\frac{dF}{dZ} = -5.7N/m$ . Une telle raideur positive pourrait être expliquée par le fait que la pointe était en contact avec le substrat. Mais comme nous mesurons simultanément la force statique et la partie dynamique, nous pouvons associer chaque spectre et donc chaque point de la partie dynamique à la force statique. **La raideur positive ne peut alors être expliquée que par le fait de la présence d'un ménisque d'eau, entre la pointe et le substrat, qui oscille à haute fréquence.** C'est donc la première fois que la présence d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM et un échantillon présente une réponse répulsive. Il y a apparemment clairement une influence de la fréquence d'oscillation de la pointe sur le comportement du nanoménisque d'eau puisque qu'à 349kHz  $\omega\tau \approx 2$ .

Nous avons vu dans les sections 2.1.1, 2.1.2 et 2.2.1, à quel point l'état, la chimie de surface, le rayon de la pointe, l'humidité relative... sont importants pour modéliser le nanoménisque. En utilisant différents leviers pour changer de fréquence, les conditions expérimentales d'une fréquence à une autre ne sont donc pas strictement les mêmes. C'est donc la limitation majeure de cette technique. Il est donc impossible pour le moment d'expliquer théoriquement ce résultat. C'est ici que la réponse linéaire proposée par le Force Feedback Microscope prend tout son sens par le biais de l'utilisation d'un levier unique pour sonder les propriétés mécaniques à différentes fréquences.

### 2.3.2 Mesure par Force Feedback Microscopie avec l'utilisation d'un levier unique

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, le FFM est capable de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  (N/m) et la dissipation  $G''$ (kg/s), à une fréquence arbitraire, associée à une interaction tout en supprimant les instabilités mécaniques. Nous allons reproduire les résultats de la section précédente 2.3.1 mais cette fois-ci en utilisant un seul levier excité à différentes fréquences. Les conditions expérimentales seront donc les mêmes tout au long de l'expérience.

Le levier utilisé a une raideur de  $k_i = 2\text{N/m}$ , mesurée par méthode thermique[45], un coefficient de dissipation dans l'air de  $c = 2.49 \cdot 10^{-8} \text{kg/sec}$  et une fréquence de résonance  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 74\text{kHz}$ . L'excitation sera maintenue constante tout au long de l'expérience. L'amplitude d'oscillation libre, loin de toutes interactions est d'environ 1nm. Nous allons donc faire plusieurs spectroscopies en changeant la fréquence d'oscillation du levier de 300Hz à 114kHz. Le produit  $\omega\tau$  va varier respectivement de  $2 \cdot 10^{-3}$  à 0.7. À 300Hz nous pouvons donc nous attendre à ce que le nanoménisque soit à l'équilibre thermodynamique, tandis qu'à 114kHz, on s'attend à ce que le temps soit trop court pour que le nanoménisque puisse établir l'équilibre thermodynamique.

La Figure.2.3.7 présente la force statique associée au nanoménisque durant toute l'expérience. Nous nous intéresserons aux mesures lors du retrait de l'échantillon car elle présente simplement une plus grande plage de valeur. Cependant les résultats que nous présenterons seront également valables pour les mesures lors de l'approche. Il est important également de souligner que, quel que soit la fréquence d'oscillation, la force statique reste la même. Et donc le gradient calculé numériquement  $\frac{dF}{dz}$  à partir de la force statique restera le même. En modélisant la partie linéaire de la force statique par l'équation Eq.2.2.5, nous pouvons estimer le rayon de Kelvin  $r_k=12\text{nm}$  et le rayon de la pointe AFM  $R=14\text{nm}$ .

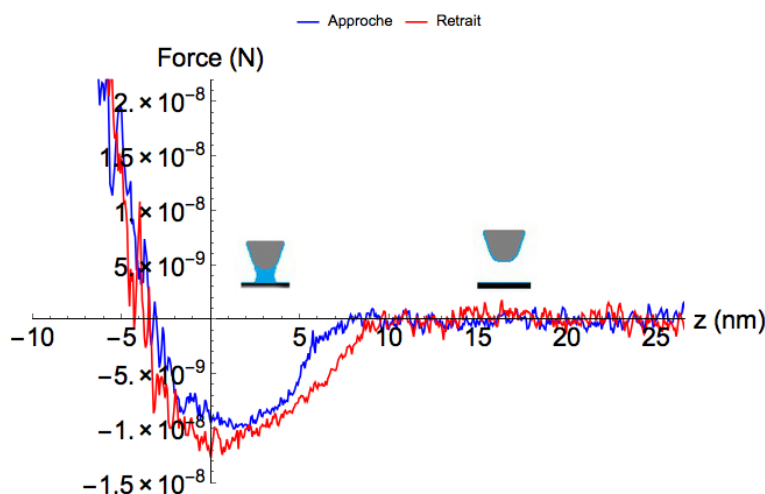


FIGURE 2.3.7 – Force statique mesurée en présence d'un nanoménisque entre une pointe en silicium d'AFM et un wafer de silicium durant l'approche (bleu) et le retrait (rouge) de l'échantillon. La partie linéaire de la force statique est modélisée par l'équation Eq.2.2.5, ce qui nous permet d'estimer le rayon de Kelvin  $r_k=12\text{nm}$  et le rayon de la pointe AFM  $R=14\text{nm}$ .

La Figure.2.3.8 montre la raideur associée à un nanoménisque quand la fré-

### 2.3 Réponse dynamique d'un nanoménisque d'eau entre une pointe AFM oscillante et un substrat plat

quence d'oscillation est changée sur presque trois ordres de grandeur :  $G'$  varie de  $-1\text{N/m}$  à  $+10\text{N/m}$ . La raideur passe donc d'une valeur négative à une valeur positive. Encore une fois, le FFM présente un avantage majeur pour ce genre de mesure. La possibilité de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  ( $\text{N/m}$ ) et la dissipation  $G''$  ( $\text{kg/s}$ ), nous permet d'être certain que cette raideur positive est associée au nanoménisque. La raideur positive mesurée à haute fréquence,  $G'=10\text{N/m}$ , est donc associée à une importante force attractive d'environ  $-10\text{nN}$  due à la présence d'un nanoménisque d'eau. À  $300\text{Hz}$ , la raideur mesurée égale le négatif du gradient calculé à partir de la force statique (i.e la dérivée de la courbe rouge de la Figure.2.3.7). Cela signifie qu'à  $300\text{Hz}$  le nanoménisque d'eau est à l'équilibre thermodynamique. L'augmentation graduelle de la fréquence d'excitation mène à une augmentation graduelle de la raideur, qui devient finalement strictement positive quelle que soit la distance pointe-échantillon. Comme estimé par l'équation Eq.2.1.15, le temps de mise à l'équilibre du ménisque est de l'ordre de la microseconde : les échanges moléculaires entre la phase vapeur et liquide diminuent fur et à mesure que la fréquence d'oscillation de la pointe s'approche du mégahertz.

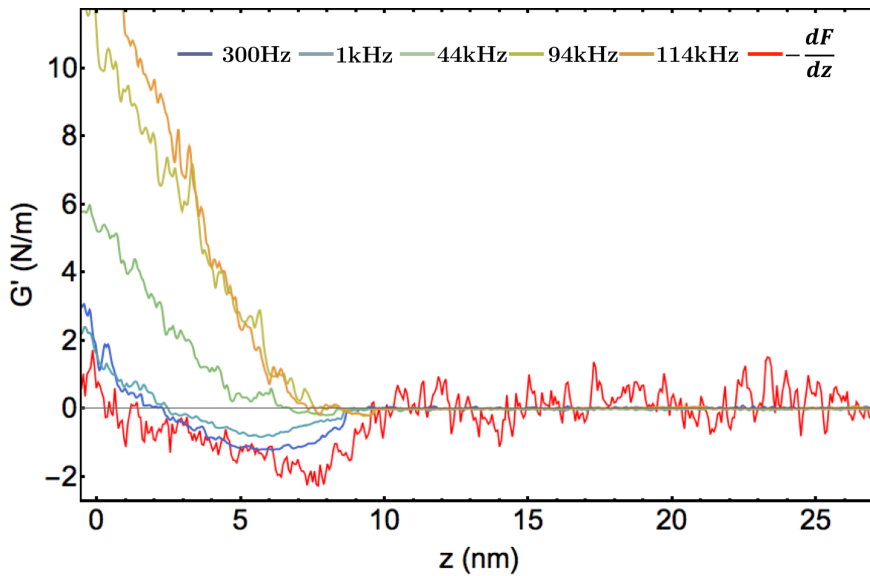


FIGURE 2.3.8 – Les courbes du bleu au orange (respectivement 300 Hz, 1 kHz, 44 kHz, 94 kHz et 114 kHz) montrent la raideur  $G'$  versus la distance pointe-échantillon en présence d'un nanoménisque lors du retrait de l'échantillon. Les raideurs  $G'$  sont calculées en utilisant l'équation Eq.1.3.12. La courbe rouge correspond au négatif du gradient calculé numériquement de la force statique lors du retrait de l'échantillon  $-\frac{dF}{dz}$ .

La dissipation, présentée dans la Figure.2.3.9, quant à elle, diminue subitement pour les mêmes fréquences aux quelles le nanoménisque présente une raideur positive. La diminution de la dissipation est donc apparemment liée à la « rigidification » du ménisque. Lorsque la raideur du ménisque est strictement positive et continue d'augmenter avec la fréquence, la dissipation est constante et vaut environ  $1.10^6$ kg/s. Ce qui correspond également aux valeurs trouvées dans la section précédente (Figure.2.3.6).

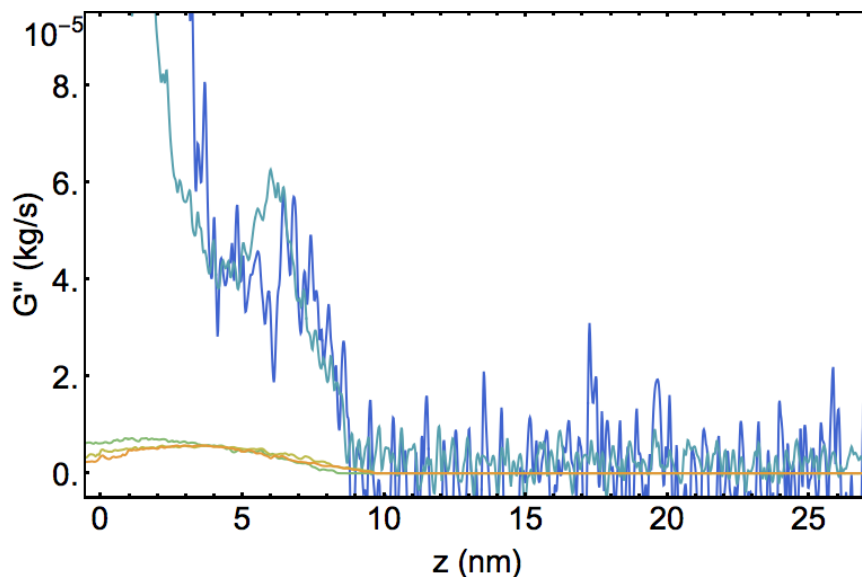


FIGURE 2.3.9 – Les courbes du bleu au orange (respectivement 300 Hz, 1 kHz, 44 kHz, 94 kHz et 114 kHz) montrent la dissipation  $G''$ (kg/s) versus la distance pointe-échantillon en présence d'un nanoménisque lors du retrait de l'échantillon. Les dissipations  $G''$  sont calculées en utilisant l'équation Eq.1.3.13.

Ces courbes représentent les premiers résultats expérimentaux de la réponse mécanique d'un nanoménisque à hautes fréquences. Nous sommes les premiers à avoir démontrés qu'un nanoménisque pouvait être répulsif et moins dissipatif à hautes fréquences. De plus, la mesure simultanée de la force statique avec la partie dynamique de l'interaction fournit par le FFM lève toute ambiguïté sur la provenance de cette raideur positive. L'utilisation d'un levier unique nous permettra d'établir une réponse théorique à nos mesures, puisque les états, la chimie de surface, la rugosité, l'humidité relative sont des facteurs expérimentaux clefs pour un nanoménisque.

### 2.3.3 Analyse théorique des résultats expérimentaux

Nous venons de voir que le nanoménisque d'eau répond de façon très particulière quand il est sollicité à hautes fréquences, quand  $\omega\tau \approx 1$  : il apparait rigide, il dissipe moins d'énergie. Nous avons pu remarquer également que d'une pointe à l'autre la réponse dynamique du nanoménisque n'est pas exactement la même. Ceci s'explique par le fait que le ménisque est extrêmement sensible aux états de surface. Puisque la fréquence est un point clef sur la réponse dynamique du nanoménisque il est intéressant, d'orienter les explications théoriques vers la mise à l'équilibre thermodynamique du nanoménisque. Afin de ne garder que la fréquence d'oscillation comme seul paramètre ajustable nous nous concentrerons sur les résultats obtenus avec un levier unique présentés dans la section 2.3.2 et présenté dans la Réf.[74] où un levier unique a été utilisé.

Comme décrit dans la section 2.1.2, la mise à l'équilibre thermodynamique du nanoménisque nécessite un temps  $\tau$  de l'ordre de la microseconde. Le produit  $\omega\tau$  associé à une fréquence d'oscillation de 114kHz est alors environ égal à 0.7. Le délai est donc trop court pour que le nanoménisque se mette totalement à l'équilibre thermodynamique. Même pour le cantilever 2 oscillant à 349kHz utilisé dans la section 2.3.1 où  $\omega\tau = 2,2$ . Pour l'analyse expérimentale nous considérerons le cas extrême où le nanoménisque oscille à volume constant, c'est à dire hors de l'équilibre thermodynamique. Nous allons tenter d'établir des explications théorique du comportement du nanoménisque à hautes fréquences en suivant l'analyse de Lambert et al.[75] proposée pour des ménisques beaucoup plus large (de l'ordre du millimètre).

L'équation Eq.2.3.5 présente la force totale exercée par le nanoménisque sur la pointe AFM :

$$F = 2\pi r_b \gamma \sin(\theta) - 2H\pi r_b^2 \gamma \quad (2.3.5)$$

La force se décompose en deux termes. Le premier provient de la contribution de la ligne de contact. Le deuxième est associé à la pression de Laplace.  $\gamma$  la tension de surface de l'eau,  $2\pi r_b$  la longueur de la ligne de contact,  $2H = -\frac{1}{r_k}$  and  $\theta$ , l'angle de contact entre le nanoménisque et la surface. À l'équilibre thermodynamique  $\omega\tau \ll 1$ , c'est à dire avec un échange moléculaire entre la phase vapeur et liquide efficient, la courbure  $H$  est toujours négative. Et cela quelque soit la distance pointe/échantillon ou l'amplitude d'oscillation de la pointe, la pression dans le ménisque est toujours constante et la ligne de contact bouge afin de garder la courbure constante. Lors du raccourcissement du pont ( $\delta Z < 0$ ), la ligne de contact s'étale et donc le rayon  $r_b$  augmente. Il en résulte que  $\frac{\delta F}{\delta Z}$  est négatif comme observé expérimentalement avec les forces statiques. Dans les Figures.2.3.1a et 2.3.2a. À  $\omega\tau \gg 1$ , nous pouvons considérer que le volume du nanoménisque est constant. Si la ligne de contact ne bouge pas,  $r_b$  est constant et la courbure  $H$  augmente

comme illustré dans la Figure.2.3.10. Le second terme dans la force donne donc une contribution à la raideur :

$$\frac{\delta F}{\delta Z} = -2\pi r_b^2 \gamma \frac{\delta H}{\delta Z} \quad (2.3.6)$$

$\frac{\delta F}{\delta Z}$  est donc une contribution positive qui explique l'origine de la raideur positive trouvée expérimentalement.

On peut alors distinguer trois régimes possibles :

- l'équilibre thermodynamique,  $\omega\tau \ll 1$ ,
- volume constant,  $\omega\tau \gg 1$ , et ligne de contact libre de se déplacer,
- volume constant,  $\omega\tau \gg 1$ , et ligne de contact immobile.

Un calcul numérique de la raideur dans les trois régimes possibles (équilibre thermodynamique, volume constant avec ligne de contact bloqué ou libre de se déplacer) est présenté dans la Figure.2.3.10b. Ce calcul a été effectué par M.Rodrigues. Les raideurs obtenues par ce calcul numérique diffèrent fortement d'un régime à un autre. La courbe bleue présente la raideur du nanoménisque calculée quand il se trouve à l'équilibre thermodynamique. Comme mesuré par le FFM (Figure.2.2.2a, Figure.2.3.1a, Figure.2.3.2a et Figure.2.3.7), la signature de l'équilibre thermodynamique est encore obtenue avec une raideur négative à toute les distances. La courbe orange montre le résultat du calcul numérique pour la raideur du nanoménisque quand celui-ci est à volume constant mais que la ligne triple est libre de se déplacer. La raideur obtenue est toujours négative. Ce modèle ne peut pas être une explication pour nos observations expérimentales mesurées à  $\omega\tau \approx 1$ . La courbe verte présente la raideur du nanoménisque d'eau quand celui-ci est à volume constant et la ligne de contact est immobile. Une raideur positive est obtenue, comme dans les résultats expérimentaux pour  $\omega\tau \approx 1$ . Cependant la valeur obtenue est très supérieure à celle mesurée quand  $\omega\tau = 2$  et  $\omega\tau = 0.7$ . Ce régime est donc le plus proche de celui que nous avons mesuré.

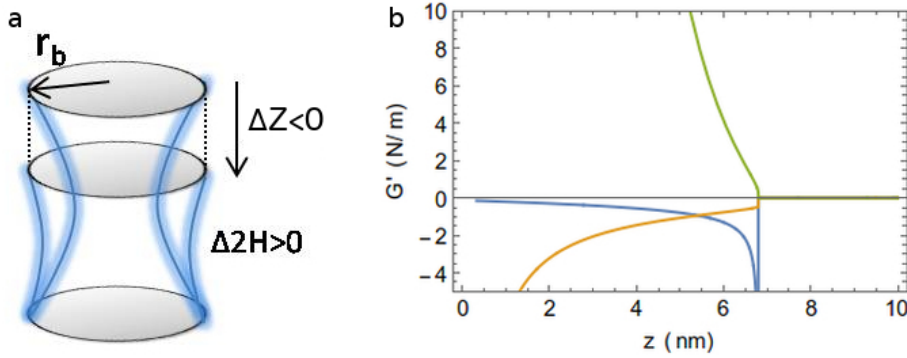


FIGURE 2.3.10 – a) Schéma de l'évolution d'un nanoménisque quand la distance pointe-échantillon décroît d'une quantité  $\delta Z$  à volume constant et à ligne de contact fixe. b) Résultats du calcul numérique reproduisant les résultats clés obtenus avec le Force Feedback Microscope à différentes fréquences. Les courbes bleu, orange et verte montrent la raideur du nanoménisque pour les trois régimes possibles qui sont respectivement, l'équilibre thermodynamique, volume constant avec une ligne de contact libre de se déplacer et avec une ligne de contact immobile

À 349kHz (Figure.2.3.6b) et à 114kHz (Figure.2.3.8), la mobilité de la ligne de contact est sûrement réduite mais certainement pas nulle. Les échanges moléculaires se trouvent fortement réduits. Le seul moyen pour la ligne triple de se déplacer est alors par un écoulement cisailé. Contrairement au cas de l'équilibre thermodynamique avec le processus d'évaporation et de condensation. Les conditions aux limites mènent à une vitesse de cisaillement divergente quand l'épaisseur du film d'eau décroît vers zéro proche de la ligne triple (Figure.2.1.4a) comme le démontre l'équation Eq.2.3.7 :

$$F = \mu \frac{Au}{h} \quad (2.3.7)$$

où  $A$  est l'aire mise en jeu,  $\mu$  la viscosité dynamique,  $u$  la vitesse de la pointe et  $h$  l'épaisseur de la couche de fluide. Proche de la ligne triple  $h$  tend vers zéro.

Dans cette situation, la ligne triple devient extrêmement difficile à déplacer. Il l'est encore plus lorsque la surface présente une certaine rugosité[76].

La Figure.2.3.9 associe donc la dissipation du ménisque sur une pointe AFM lorsque la mobilité de la ligne de contact est réduite. Si la ligne de contact glisse sur la surface, la dissipation mesurée serait plus importante. Puisque que l'on ouvrirait un nouveau canal de dissipation. Ce qui est le cas dans la Figure.2.3.9 à 300Hz et 1kHz où le nanoménisque est à l'équilibre thermodynamique et donc la ligne triple est libre de se déplacer. Cela est tout à fait cohérent avec les résultats



que nous avons obtenu à amplitude et excitation constante. A grande amplitude d'oscillation, la ligne triple se déplace plus facilement. Le régime hors équilibre est plus difficile à atteindre et la ligne triple étant plus mobile, le ménisque dissipe plus. La Figure.2.3.6a et b présentent la même dissipation pour les leviers, respectivement, 1 et 2. Cela nous permet de conclure que dans le cas du levier 1, le nanoménisque est déjà hors de l'équilibre thermodynamique. Et cela même si la raideur mesurée est négative  $G' = -0,5N/m$ . Ce qui explique pourquoi nous mesurons pour le cantilever 1 un gradient inférieur en valeur absolue par rapport au négatif du gradient calculé ;  $G' = -0,5N/m > -\frac{dF}{dz} = -1N/m$  .

## 2.4 Conclusion

Grâce au FFM, comme avec le SFA, il est possible de mesurer les propriétés mécaniques d'un nanoménisque entre une pointe et une surface sans instabilité mécanique. Le FFM a permis de mesurer pour la première fois directement l'interaction statique complète d'un ménisque capillaire à l'échelle nanométrique entre une pointe AFM et un substrat plat. Le point le plus remarquable est que, malgré les six ordres de grandeurs qui séparent les rayons des pointes du SFA et du FFM, le comportement du nanoménisque est identique. Cela permet de voir le FFM comme un « nano-SFA » La stabilité procurée par le FFM a permis de mesurer la réponse dynamique d'un nanoménisque à différentes échelles de temps. Le FFM a démontré qu'en utilisant un seul et unique levier il était possible d'aller plus loin dans les interprétations. Cela a permis de mettre en évidence un comportement hors équilibre et de le comprendre théoriquement. Nous sommes donc les premiers à avoir démontré expérimentalement un comportement répulsif d'un nanoménisque généralement perçu comme purement attractif. Nous avons argumenté que l'échange moléculaire perd progressivement l'efficacité, lorsque la fréquence d'oscillation de la pointe est augmentée et donc que le nanoménisque n'est plus à l'équilibre thermodynamique. Le ménisque tend à avoir un volume constant au cours des oscillations à hautes fréquences. En plus de l'image à volume constant, la capacité du ménisque à adapter ses courbes est diminuée dû à un blocage progressif de la ligne de contact, ce qui entraîne des changements des rayons de courbure. Ceci apparaît comme une transition entre une raideur négative  $G'$  (N / m) dans le régime de basses fréquences à une raideur positive à hautes fréquences. Certaines études ont démontré une rigidification d'un nanoménisque lorsque celui-ci oscillait dans le plan[77]. Mais la raideur associée est seulement de 0.1N/m. Certains groupes, utilisant une fibre de diamètre nanométrique mais de longueur micrométrique collée à l'extrémité d'un levier, ont étudié l'ancrage d'une ligne de contact avec le liquide sur des défauts nanométriques individuels[78]. Le SFA grâce à sa grande similitude avec le FFM, excepté pour la taille de sa pointe

notamment à déjà démontré l'existence de régime hors équilibre dynamique[19]. Dans ce cas, dû à la très grande pointe et au fluide utilisés, le nanoménisque se trouve à volume constant durant toute l'expérience. Le temps de mise à l'équilibre est de l'ordre de la minute. Dans leur expérience le ménisque reste attractif car la ligne de contact est libre de se déplacer. La dimension latérale est telle que la ligne de contact ne peut pas rester ancrée. On se retrouve alors dans le cas de la courbe orange présentée dans la Figure.2.3.10b. En raison de l'importance des changements observés dans les propriétés viscoélastiques de l'eau à l'échelle nanométrique, cette conclusion n'est certainement pas limitée à l'AFM, mais ouvre une perspective plus large et cela peut avoir des impacts dans de nombreux domaines. Si l'on considère des surfaces en interaction avec des échelles de rugosité de l'ordre du nanomètre, dans ce cas, même à des vitesses modérées, un temps caractéristique de  $0,1 \mu\text{s}$  apparaît si  $v = 1 \text{ m / s}$  et si les tailles des aspérités qui interagissent à travers les ménisques d'eau sont proches de  $100 \text{ nm}$ .



# Mesure de propriétés mécaniques sans contact direct

« Don't use machines, become  
one. »"

---

*(Auteur inconnu)*



## Chapitre 3

# Mesure sans contact direct de films mous et minces à l'échelle micro/nanométrique

### Motivation

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la mise en place de la mesure sans contact direct de films mous et minces à l'échelle micro/nanométrique. Cette technique a été développée sur le SFA par Charlaix et Leroy. En raison de la taille de sonde utilisée, cette mesure sans contact s'effectue alors à l'échelle milli/micrométrique et nécessite un échantillon homogène sur de grande distance. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur la mesure sans contact d'échantillon homogène, mou et épais à l'échelle micro/nanométrique. Le transfert technologique du SFA vers le FFM permettra dans un premier temps de retrouver une localité de la mesure et par la suite, la mesure de film inhomogène, mince et mou. Ce dernier point fera l'objet d'un prochain sujet de thèse.

Le terme « mou » signifie que sa dureté, définit par le module d'Young<sup>1</sup>  $E$  en Pascal, est inférieur à 10MPa. Pour donner des ordres de grandeur le blanc d'oeuf a un module d'Young  $E$  d'environ 140kPa[79] tandis que le silicium a un module d'Young de 169GPa[80].

---

1. le module d'Young  $E$  relie la contrainte et la déformation  $\delta$  par  $\sigma = E \frac{\delta}{\tau}$ , où  $\tau$  est l'épaisseur de l'échantillon.

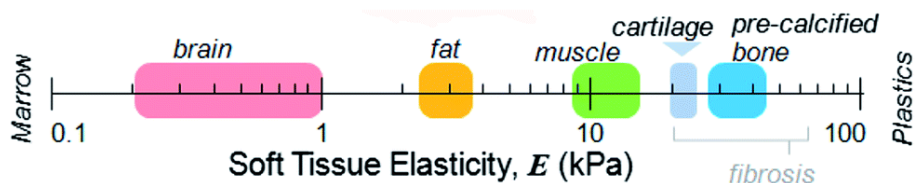


FIGURE 3.0.1 – Echelle d'élasticité de différentes matières d'origine biologique

Une grande partie des échantillons minces et mous est composée de polymères, très présents dans l'industrie. Ils sont utilisés, par exemple, comme revêtement thermique ou isolant en microélectronique. La course à la miniaturisation implique l'utilisation de films de polymères dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètre. Une autre grande partie des échantillons minces et mous est essentiellement d'origine biologique, comme l'illustre la Figure.3.0.1. Il est actuellement considéré que les forces jouent un rôle très important en biologie cellulaire comme en biologie des tissus au point d'avoir donné naissance à une nouvelle discipline : la mécanobiologie[81, 82, 83, 84, 85, 86, 87].

Ces matériaux possèdent des comportements viscoélastiques. Contrairement aux matériaux purement élastiques, les matériaux mous présentent en général un comportement visco-élastique. On définit alors le module d'Young  $E$  comme  $E = E' + jE''$ ,  $E'$  est défini comme le module de stockage et  $E''$  comme le module de perte. En modélisant un échantillon par un modèle de Maxwell<sup>2</sup>, on peut faire apparaître un temps caractéristique de relaxation donné par  $c/E'$ . Il devient alors intéressant de caractériser un échantillon sur différentes échelles de temps. Il reste néanmoins de savoir comment mesurer de façon quantitative les propriétés mécaniques de tels échantillons à l'échelle nanométrique et à différentes échelles de temps.

### Difficultés de la mesure quantitative des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont une propriété de volume. Il y a dans l'interaction sonde/échantillon un terme d'adhésion, propriété de surface, qui domine aux petites échelles. Ce terme d'adhésion fait apparaître la longueur elasto-capillaire, caractéristique de la longueur à partir de laquelle l'adhésion domine la réponse mécanique [88] :

$$l_c = \frac{2\gamma}{E} \quad (3.0.1)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface associée au contact direct entre la sonde et l'échantillon.

2. Le modèle de Maxwell est représenté par un amortisseur purement visqueux, de constante  $c$ , et un ressort de raideur  $E'$  mis en série

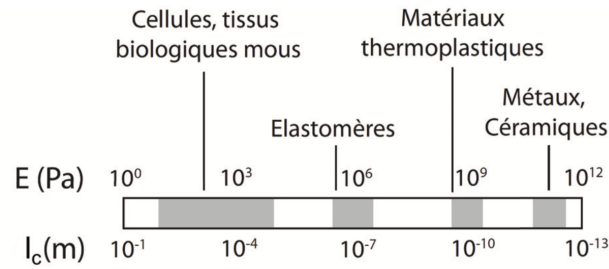


FIGURE 3.0.2 – Longueur caractéristique  $l_c = \frac{2\gamma}{E}$  du rapport entre énergie d’adhésion et énergie élastique pour différents matériaux et pour une tension de surface  $\gamma = 50mN/m$ . Cette longueur est aussi approximativement le rayon minimale de la sonde pour sonder l’élasticité d’un film en utilisant une méthode d’indentation directe. [88]

La Figure.3.0.2 propose une échelle graphique de la longueur caractéristique en fonction de différents modules d’Young. Lors d’une mesure en contact, la taille de la sphère doit excéder la longueur caractéristique. Pour  $E=1kPa$ , module d’Young typique d’une cellule, la taille minimale de la sonde est de  $100\mu m$ , ce qui rend les mesures locales très difficiles.

En contact ou sans contact direct, indenter un film mou et mince met rapidement à contribution le substrat qui a généralement un module d’Young supérieur à celui de l’échantillon. Dans tout type de mesure, il devient difficile de ne pas subir la réponse élastique du système « film supporté ». C’est le cas pour les échantillons intrinsèquement minces, comme en biologie où une cellule a une épaisseur de quelques micromètres pour une rigidité de l’ordre de  $1kPa$ . Le problème de tels échantillons est leurs délicatesses. Ils ne tolèrent pas de contrainte trop importante, ce qui est problématique pour mesurer une déformation. Il faudra indenter d’autant plus l’échantillon, que son module d’Young est faible. Au risque de sortir de la zone plastique de l’échantillon, c’est à dire de le déformer de façon irréversible, ou bien de sonder la réponse élastique du substrat.

La théorie développée par Charlaix et Leroy[22, 89] permet de dimensionner ce problème et de répondre aux difficultés posées par la mesure de propriétés mécaniques d’échantillons mous et minces à l’échelle micro/nanométrique. L’indentation est réalisée par un liquide médiateur qui évite tout contact mécanique avec l’échantillon. La Figure.3.0.3 présente une représentation graphique du principe de la mesure sans contact direct.



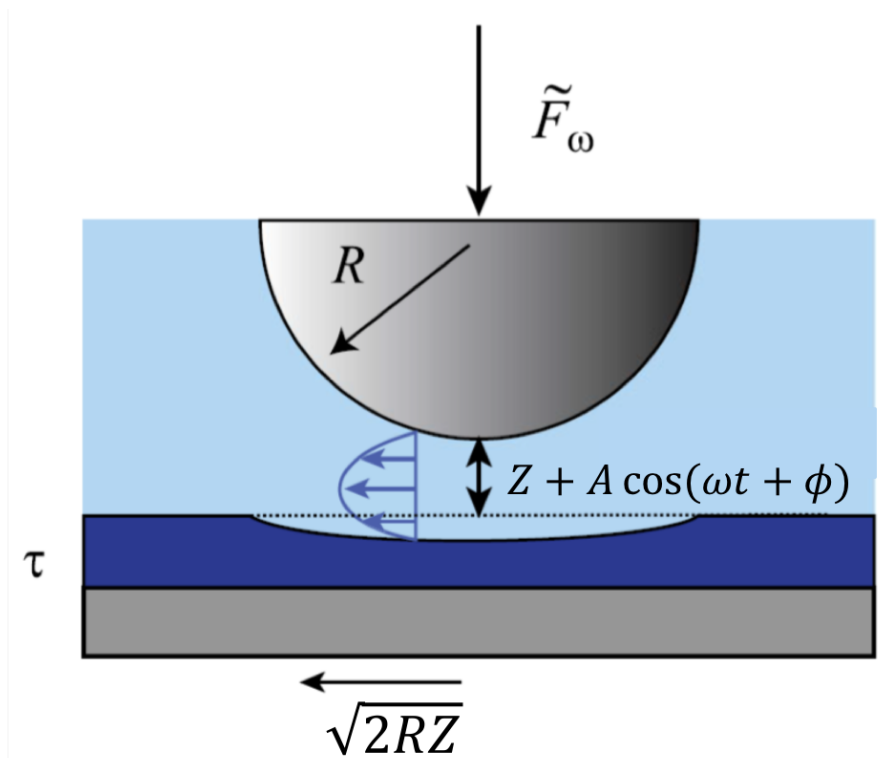


FIGURE 3.0.3 – Principe de la mesure sans contact direct

### 3.1 Motivation de l'utilisation d'une mesure sans contact direct

A l'échelle nanométrique, la mesure de propriétés mécaniques (notamment le module d'Young  $E$  (Pa)) de matière molle implique souvent un contact mécanique. L'échantillon étudié est généralement un fil mince et déposé sur un substrat rigide. La Figure.3.1.1 propose une représentation graphique. Le modèle des contacts pu-

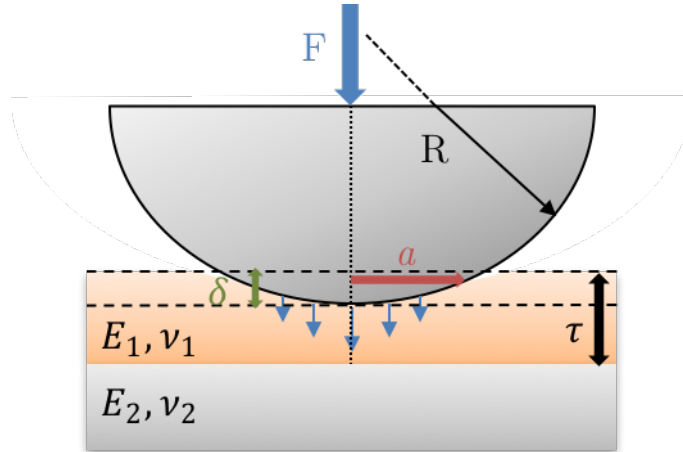


FIGURE 3.1.1 – Test d'indentation classique à l'échelle micro/nanométrique d'un film élastique sans adhésion (module d'Young  $E_1$  et coefficient de Poisson  $\nu_1$ ) d'épaisseur  $\tau$  sur un substrat élastique (module d'Young  $E_2 \gg E_1$  et coefficient de Poisson  $\nu_2$ ). L'indenteur de rayon  $R$  applique une force  $F$  l'échantillon sur un contact de taille typique  $a$  et l'indente d'une quantité  $\delta$ .

rement élastiques entre deux solides homogènes a été établi par Hertz au 18<sup>ème</sup> siècle [90, 91]. Ce modèle fonctionne parfaitement pour des échantillons rigides (pour des modules d'Young supérieur à 1GPa), ce qui implique que le contact de taille typique  $a$  entre l'échantillon et l'indenteur soit inférieure au rayon de courbure  $R$  de l'indenteur. Nous allons voir dans cette section les possibilités et les limites d'une telle méthode dans le cadre de notre recherche, l'étude de film mince et mou supporté à l'échelle nanométrique. Bien entendu une telle technique implique que les solides confinants l'échantillon, l'indenteur et le substrat, soient très rigides, comparés à l'échantillon étudié.

Le modèle développé par Hertz prend en compte uniquement les effets élastiques qui sont des effets de volume (leur énergie caractéristique est de l'ordre  $Ea^3$  où  $E$  est le module d'Young équivalent des deux solides). Dans le cas où les effets de surfaces ((leur énergie caractéristique est de l'ordre  $2\gamma a^2$  où  $\gamma$  est la tension de surface du

contact), c'est à dire les énergies d'adhésion entre les deux surfaces en contact, sont présents et non négligeables, il y a compétition entre ces forces. On peut ainsi définir la longueur élasto-capillaire, proposée par Shull [88],  $l_c = \frac{2\gamma}{E}$ , qui définit en particulier la taille caractéristique de la sonde pour laquelle l'adhésion dominera et rendra difficile voire impossible la détermination des propriétés élastiques. Dans le cas d'échantillon mou ( $E < 10\text{Mpa}$ ) et où la tension de surface varie peu (de quelques mN/m à quelques dizaines de mN/m), la longueur caractéristique  $l_c$  est de l'ordre du micromètre. Ce qui limite donc l'étude à des capteurs de force micrométrique pour avoir  $a$  suffisamment grand, pour pouvoir négliger les effets de surface. La tension de surface du contact ne variant que très peu par rapport au module d'Young qui peut varier de plus de dix ordres de grandeurs, une figure représentant la longueur caractéristique  $l_c$  par rapport au module d'Young est proposée dans la Figure.3.0.2. Pour des échantillons de 1MPa, la taille caractéristique de la pointe, donnée par  $l_c$ , est supérieure à 100nm. La mesure réalisée par contact direct n'est alors plus locale, ce qui restreint les études à des échantillons homogènes à grandes échelles.

Des modèles ont été développés pour prendre en compte ces énergies d'adhésion tel que le modèle Johnson-Kendall-Roberts (JKR) ou bien Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) qui demande toujours que la condition  $a \ll R$  soit vérifiée. La Figure.3.1.2 propose une description graphique de ces modèles. Ces deux modèles représentent des cas limites. Pour les systèmes que nous allons étudier, où l'énergie d'adhésion est forte et le module d'Young faible, la théorie JKR se révèle la plus pertinente.

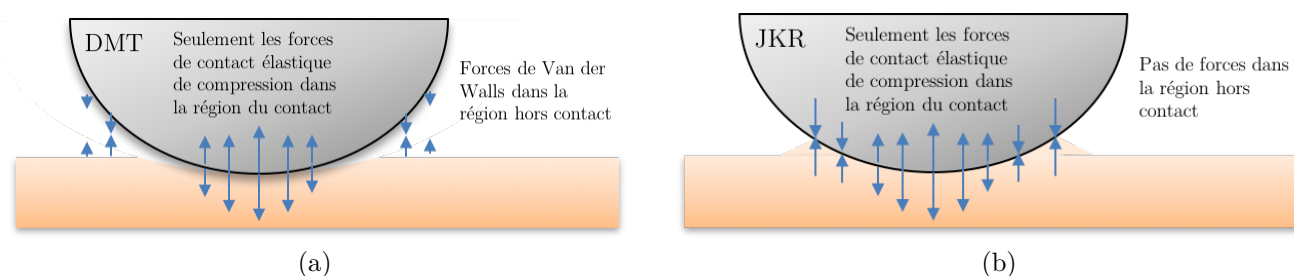


FIGURE 3.1.2 – a) Modèle DMT : le profil de contact est identique au contact de Hertz mais, prend en compte des interactions supplémentaires en dehors de la zone de contact. b) Modèle JKR : les effets d'adhésion sont incorporés au modèle de Hertz, il y a équilibre entre l'énergie stockée et l'énergie gagnée en énergie de surface. Il ne considère que les effets de pression de contact et d'adhésion dans la zone de contact.

Une question se pose alors : pourquoi ne pas mesurer les propriétés mécaniques

de l'échantillon dans la phase d'approche de l'indenteur, l'adhésion à priori, ne doit pas intervenir ? Deux réponses sont alors possibles :

- Si nous désirons mesurer les propriétés mécaniques à différentes fréquences, cela implique un mouvement oscillant de l'indenteur, c'est à dire un mouvement d'aller-retour de l'indenteur. La partie d'adhésion sera donc présente.
- L'interaction entre la sonde et la surface est présente même en phase d'approche. Lors du premier contact, initialement ponctuel à force nulle, l'effet d'adhésion conduit à une instabilité mécanique et au matériau élastique à se déformer à partir du point de contact afin d'élargir sa zone de contact  $a$ . Cette augmentation de la zone de contact conduit à une augmentation de l'énergie élastique stockée. La géométrie finale, aire de contact à charge nulle  $a_0$ , résulte d'un équilibre entre ces deux effets. Une représentation graphique est proposée dans la Figure.3.1.3, pour différents rayons d'indenteur, de 1mm à 50nm. L'instabilité mécanique due aux effets d'adhésion est illustrée dans la Figure.3.1.4. L'aire de contact à charge nulle  $a_0$  est donnée par :

$$a_0 = \left( \frac{9\pi\gamma R^2}{2E^*} \right)^{1/3} \quad (3.1.1)$$

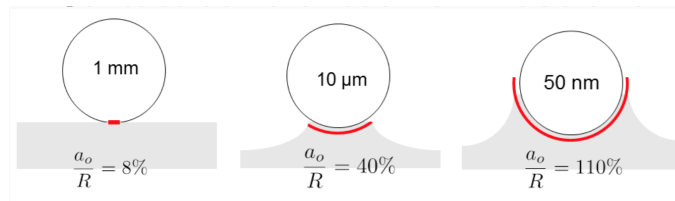


FIGURE 3.1.3 – L'aire de contact lors du contact mécanique entre l'indenteur et l'échantillon mou à charge nulle. Exemple du rapport  $a_0/R$  pour différentes tailles typiques d'indenteur (respectivement de gauche à droite, SFA, sonde colloïdale et pointe AFM) et pour un matériau de module d'Young de l'ordre de 100kPa et de tension de surface 5mN/m. L'aire de contact  $a_0$  est donnée par l'équation Eq.3.1.1.

Quelle que soit la méthode choisie (Hertz, JKR ou DMT), il convient de relier trois grandeurs accessibles dans l'expérience d'indentation : la force normale  $F$  appliquée par l'indenteur, le déplacement relatif entre l'indenteur et la surface indentée  $\delta$  et le rayon de l'aire de contact  $a$ . Pour illustrer ces propos, prenons par exemple le cas du modèle de Hertz<sup>3</sup> :

$$F_{Hz} = \frac{4}{3}E^* \frac{a^3}{R} = \frac{4}{3}E^* \sqrt{R} \delta_{Hz}^{3/2} \quad (3.1.2)$$

3. où  $E^* = E/(1 - \nu^2)$  et  $\nu$  le coefficient de Poisson

$$\delta_{Hz} = \frac{a_{Hz}^2}{R} \quad (3.1.3)$$

En présence d'adhésion, les choses deviennent un peu plus compliquées. En utilisant le modèle JKR nous avons désormais[92] :

$$F_{JKR} = \frac{4}{3}E^* \frac{a^3}{R} - \sqrt{8\pi E^* \gamma a^3} \quad (3.1.4)$$

$$\delta_{JKR} = \frac{a^2}{R} - \sqrt{\frac{2\pi\gamma a}{E^*}} \quad (3.1.5)$$

Il y a alors une nouvelle inconnue : la tension de surface  $\gamma$  qu'il faut définir avec précision pour pouvoir déterminer le module d'Young. Il devient très difficile de modéliser la force d'un tel contact mécanique. La modélisation de la relation force-indentation a été réalisée de façon semi-analytique par Barthel et al.[93, 94]. Nous nous appuyerons donc sur ce modèle pour étayer notre argumentation.

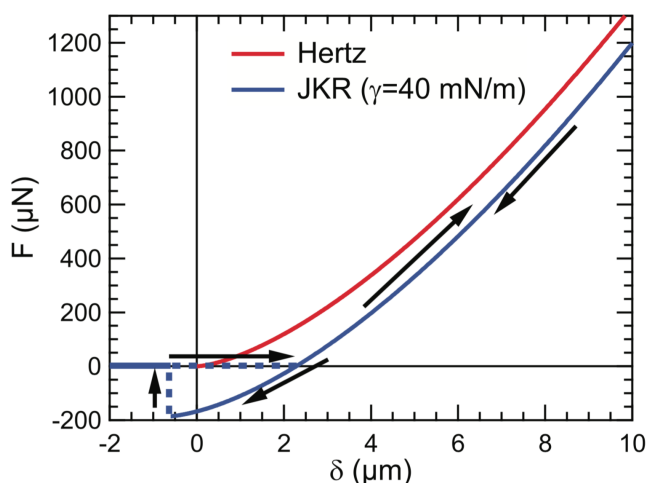


FIGURE 3.1.4 – Courbes aller-retour de force simulées dans le cas d'un modèle de Hertz et d'un modèle JKR en fonction de l'indentation  $\delta$  d'un échantillon élastique  $E=1\text{Mpa}$  avec un indenteur de rayon  $R=1\text{mm}$  (taille typique d'une sonde SFA). Dans le cas JKR, c'est à dire avec de l'adhésion, la courbe de force présente deux instabilités mécaniques (représentées par les traits en pointillés) : la première est due à la création d'une aire de contact  $a_0$  dès qu'il y a un contact mécanique entre les deux surfaces. La deuxième apparaît lors de l'arrachement de l'indenteur lors de la phase retrait. Figure extraite de la thèse de Richard Villey[95]

La Figure.3.1.4 présente la force simulée pour les modèles de Hertz et JKR lors de l'aller-retour de l'indenteur. Dans le cas JKR, c'est à dire avec de l'adhésion, la courbe de force présente deux instabilités mécaniques (représentées par les traits en pointillés) : la première est due à la création de l'aire de contact  $a_0$  (dans ce cas  $a_0$  est environ égal à  $80\mu\text{m}$ ) dès le contact mécanique entre les deux surfaces, comme évoqué précédemment. La deuxième lors de l'arrachement de l'indenteur lors de la phase de retrait de l'indenteur. Dès la première instabilité, la sphère indente de façon importante l'échantillon, de plus de deux micromètres. Pour le système en question,  $E=1\text{Mpa}$ ,  $R=1\text{mm}$ , la longueur caractéristique  $l_c$  est de  $100\text{nm}$ . L'indentation, dès le contact mécanique, est donc déjà supérieure à la longueur caractéristique. Ce qui serait problématique si le film était mince. Dans le cas de film mince déposé sur un substrat, il faut rester à petite aire de contact  $a$  pour ne solliciter que l'échantillon et non le substrat. La force a une portée typiquement de l'ordre du rayon de l'aire de contact. De plus, dans le cas d'échantillons délicats, une telle contrainte pourrait l'endommager de façon irréversible. Un point crucial est la connaissance de la distance  $\delta = 0$ , la position exacte du contact. La position du contact mécanique doit, à priori, être la même que celle de l'apparition du saut au contact. En réalité le saut au contact peut avoir lieu avant le contact mécanique : notamment à cause de la présence des forces de Van der Waals. La distance à laquelle apparaîtra le saut au contact sera donc dépendante de la raideur du levier utilisée ainsi que de la taille de l'indenteur.

La partie approche n'est donc pas favorable à la mesure de films mous et minces supportés. Il faut se concentrer sur la partie en retrait, là où l'indentation est moins importante. Que pouvons-nous espérer de la partie en retrait à faible indentation, où l'adhésion est dominante ?

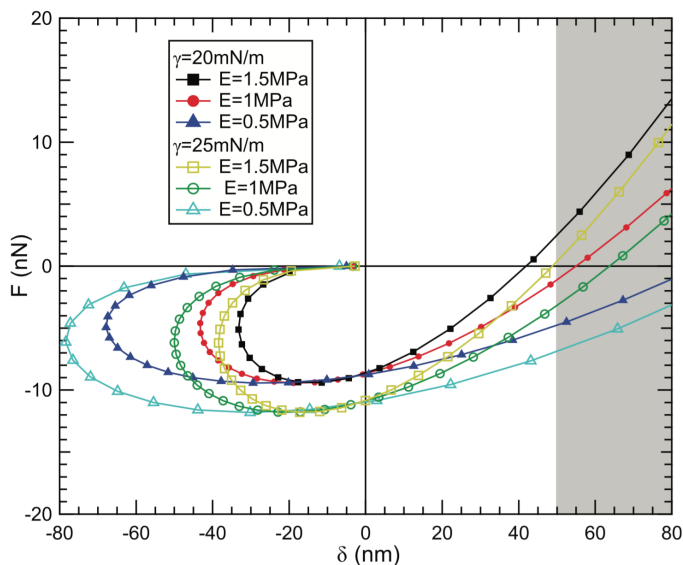


FIGURE 3.1.5 – Résultats de la simulation (basé sur [93]) d'un contact entre une sphère de rayon 100 nm de module d'Young 200 GPa (pointe d'AFM en silicium) et des films incompressibles de module d'Young  $E$  et d'épaisseur  $\tau = 1 \mu\text{m}$  déposés sur un substrat de verre (module 64 GPa). L'énergie d'adhésion entre film et substrat vaut  $\gamma$ . Les points où la courbe « rebrousse chemin » ne sont pas mesurables expérimentalement. Lors d'un test expérimental d'adhésion l'indenteur se détacherait du film (zone d'instabilité mécanique). Comme la sphère est de rayon 100 nm, il n'est pas possible d'indenter le film sur une profondeur équivalente, en particulier en raison de l'approximation parabolique de la sphère qui ne tient plus pour de telles indentations. La zone grisée correspondant à  $\delta > 50 \text{ nm}$ , est une zone où l'algorithme n'est plus correct et serait à modifier. Figure extraite de la thèse de Richard Villey[95]

La Figure.3.1.5 représente les résultats d'une simulation (basé sur [93]) de la force, lors du retrait de l'indenteur, en fonction de l'indentation de films incompressibles de module d'Young  $E$  et d'épaisseur  $\tau = 1 \mu\text{m}$  déposés sur un substrat de verre (module 64 GPa) avec une sphère de rayon 100 nm de module d'Young 200 GPa. Les paramètres expérimentaux représentent les valeurs typiques pour une nano-indentation par AFM.

La Figure.3.1.5 montre clairement que pour différencier théoriquement les modules d'Young il faut indenter d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, au vu de la taille de sonde utilisée, l'indentation ne peut pas dépasser plusieurs dizaines

de nanomètres. La zone d'étude est alors limitée à une dizaine de nanomètre soit une petite aire de contact  $a$ . Une solution serait d'augmenter le rayon de la sonde. Mais dans le cas où l'échantillon a une épaisseur de  $\tau = 1 \mu\text{m}$ , on ne pourra pas indenter l'échantillon sur une très grande distance sans sortir du domaine élastique de l'échantillon. Ceci est d'autant plus vrai pour des échantillons délicats tels que l'on trouve en biologie. De tels échantillons ne peuvent pas tolérer une trop grande déformation sans subir de réorganisation, ou sans être endommagés. Dans le cas de module d'Young plus faible, en gardant les autres paramètres constants, il faudra d'autant plus indenter l'échantillon avant d'avoir une grandeur mesurable. C'est à dire que pour des échantillons minces, nous commencerons à avoir une contribution importante du substrat qu'il sera difficile de dissocier. Ces courbes représentent des résultats théoriques qui ne sont pas comparables à la réalité. Ni l'énergie de surface, ni le module d'Young ne sont à priori connus. L'énergie d'adhésion peut être amenée à changer au cours de l'expérience. Une impureté, une rugosité ou bien une partie de l'échantillon peut se coller sur l'indenteur. Il est donc important d'être capable d'identifier un changement des états de surface.

La zone de mesures accessibles est limitée à quelques dizaines de nanomètres dans ce cas d'étude. C'est à dire que la force dominante est la force d'adhésion. Les courbes sont donc plus fortement affectées par l'énergie d'adhésion que par un changement de module d'Young, ce qu'illustre parfaitement la Figure.3.1.5. Les courbes d'indentation sont plus sensibles, à faible indentation, à un changement de tension de surface, c'est-à-dire un changement d'état de surface, qu'à un changement de module d'Young. Dans ce cas un changement de 25% de la valeur de la tension de surface a un impact plus important qu'un changement de 100% de la valeur du module d'Young. Un changement d'adhésion peut provenir d'une impureté, de rugosité topographique ou de chimie de surface. Un tel changement peut donc alors totalement altérer la lecture de l'expérience.

Plusieurs jeux de paramètres (taille de la pointe, énergie de surface, l'épaisseur de l'échantillon et de module d'Young) peuvent donc donner lieu à la même courbe. Ce qui démontre la difficulté des tests de nano-indentation. Bien que la taille de la sonde puisse être connue, il reste impossible de contrôler sa qualité à ces échelles. La fixation d'une impureté est imprévisible mais, elle vient modifier la nature du contact. De plus, au cours de l'expérience, le rayon de la sonde peut varier, ce qui peut être problématique lorsque l'on cherche à observer des propriétés mécaniques qui doivent évoluer dans le temps. D'autres paramètres peuvent également avoir un impact non négligeable sur la lecture des courbes : la calibration de la raideur du levier, la calibration de la distance pointe-échantillon ainsi que la sensibilité de l'AFM.



### 3.1.1 Conclusion partielle

Nous avons vu dans cette section les possibilités et les limitations offertes par les méthodes d'indentation classiques. Nous allons brièvement résumer les points clefs :

- Les mesures par indentation sont fortement influencées par les effets d'adhésion. A tel point qu'un changement d'énergie d'adhésion ou de chimie de surface, dû à une impureté, peut être interprété comme un changement dans le module d'Young.
- Plusieurs jeux de paramètres peuvent donner les mêmes résultats.
- Il faut une aire de contact  $a$  inférieure au rayon de la sphère et à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'indenteur et le substrat doivent être très rigides par rapport à l'échantillon. Le cas échéant ce ne sera pas uniquement la réponse mécanique de l'échantillon qui sera sondée mais aussi celles du substrat et de l'indenteur.

Les effets liés à l'adhésion de l'échantillon créent de véritables limitations expérimentales. Il convient de trouver le bon compromis entre la taille de la sphère et l'épaisseur de l'échantillon, qu'il n'est pas toujours possible de choisir. L'analyse de la longueur caractéristique conduit à une augmentation de  $R$  lorsque le module d'Young diminue. L'augmentation de la taille de l'indenteur n'est pas toujours une bonne solution, surtout dans le cas de la biologie où les échantillons mesurés sont de tailles comparables au rayon de l'indenteur, voire même inférieures. L'augmentation de la taille de l'indenteur fait donc perdre la localité de la mesure. Il est malgré tout possible de mesurer avec une petite taille d'indenteur, en indentant l'échantillon de façon à ce que la réponse élastique de l'échantillon domine. Dans le cas d'échantillon fragile, une forte indentation peut le détruite ou sortir du régime élastique. La réponse à ces contraintes peut se révéler impossible à trouver. Une solution est donc de s'affranchir des forces d'adhésion et d'indenter l'échantillon sans le toucher. Une idée naïve serait d'être capable de souffler sur l'échantillon de telle sorte à le déformer et pouvoir mesurer sa réponse mécanique, tel un tonomètre[96].

La méthode proposée dans la suite de cette thèse, consiste en une mesure sans contact direct médiée par un liquide. Elle offre une solution intéressante pour s'affranchir de l'adhésion et venir mesurer les propriétés mécaniques d'échantillons mous et fins par le biais d'un liquide médiateur. De plus la technique de mesure sans contact direct présente l'avantage de travailler en milieu liquide qui est indispensable aux échantillons biologiques.

## 3.2 La mesure sans contact direct : outils théorique

Dans cette section nous allons nous intéresser à la mesure sans contact direct et plus précisément à comment mesurer les propriétés mécaniques des interfaces mises en jeu, avec également celles du liquide. La mesure sans contact direct est basée sur l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère et un plan (l'échantillon à étudier) pour « indenter » sans contact direct et en douceur les interfaces. Cette indentation est issue du champ de pression et de cisaillement due à l'écoulement du liquide entre les interfaces (cf Figure.3.2.1).

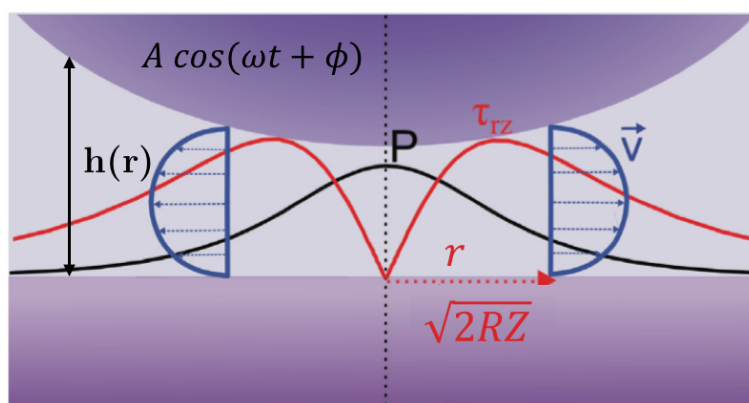


FIGURE 3.2.1 – Principe de la mesure sans contact : l'écoulement du liquide entre les interfaces dû à l'oscillation de la sphère à une fréquence  $\omega/2\pi$  induit un champ de pression et de cisaillement d'une portée de  $\sqrt{2Rz}$ . L'écoulement correspond à un écoulement de Poiseuille. On définit la distance  $r$  comme étant la distance perpendiculaire par rapport à l'axe  $Oz$ .

Le champ de pression, et donc les forces hydrodynamiques résultantes, est d'autant plus fort que la distance  $Z$  entre les interfaces diminue. La force hydrodynamique résultante dans le cadre de l'approximation de lubrification est la force de Reynolds[97] :

$$F_{Rey} = \frac{6\pi R^2 \eta_{liquide}}{Z} \dot{Z} \quad (3.2.1)$$

où  $\dot{Z}$  est la dérivé temporelle de la distance sphère-plan  $z$ , c'est à dire la vitesse perpendiculaire à la surface.

L'approximation de lubrification est donnée pour :

- l'utilisation d'un fluide newtonien et incompressible. Dans nos expériences nous utiliserons de l'eau qui, dans nos conditions, est incompressible et, a un comportement newtonien.
- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds et donc le système répond instantanément à une sollicitation. Dans notre cas le nombre de Reynolds varie de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ .
- l'épaisseur de liquide confiné  $Z$  est petite devant les autres distances caractéristiques du système. Généralement  $Z$  varie de quelques micromètres à zéro au contact. Les sphères utilisées varient de  $5\mu\text{m}$  à  $20\mu\text{m}$  de rayon.
- il n'y a pas de glissement aux parois. C'est à dire que la vitesse aux parois est nulle. Cette condition a été démontrée dans la section 1.4.2.

Nous nous trouvons donc bien dans des conditions expérimentales où l'approximation de lubrification est valable.

Notre technique de mesure exprime la réponse mécanique linéaire d'une interaction<sup>4</sup>. Dans notre cas, c'est la réponse mécanique de l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère oscillante et un échantillon d'intérêt. Dans notre étude l'écoulement est induit par l'oscillation sinusoïdale de la sphère de rayon  $R$  à une fréquence  $\omega/2\pi$  et une amplitude  $A$ . L'amplitude d'oscillation est de l'ordre du nanomètre et est donc très inférieure aux distances caractéristiques du système. Dans le but de mesurer les propriétés mécaniques d'un échantillon compliant, il est indispensable de modéliser théoriquement l'impédance hydrodynamique de l'écoulement d'un liquide, en fonction des différents paramètres mis en jeu. Pour ce faire, nous allons tout d'abord caractériser l'écoulement en présence de parois infiniment rigides. Et nous verrons que même en présence de surfaces très rigides, les forces résultantes de cet écoulement sont telles qu'il faudra prendre en compte la déformation des parois confinantes.

### 3.2.1 Caractéristique de l'écoulement avec des parois infiniment rigides

#### Lien avec une précédente expérience

Nous nous trouvons alors dans le cas présenté dans le Chapitre 1 lors de la mesure de l'effet de proximité sur les interactions hydrodynamiques entre un échantillon plat et rigide et une sphère oscillante[40] présentée dans la section 1.4.2.

Dans le cas où les interfaces sont considérées comme parfaitement rigides et que la seule force en présence est la force de Reynolds, alors la partie réelle de l'impédance hydrodynamique est nulle  $G'(\omega) = 0$ . La partie imaginaire est quant

---

4.  $G(\omega) = \frac{\tilde{F}_{Ac}}{A} = G'(\omega) + jG''(\omega)$  où  $G'(\omega)$  est défini comme une raideur en N/m et  $G''(\omega)$  comme une dissipation visqueuse en N/m.

à elle donnée par :

$$G'' = \frac{6\pi\omega\eta_{\text{liquide}}R^2}{Z} \quad (3.2.2)$$

Il intéressant de souligner que  $G''$  est inversement proportionnel à la distance sphère-plan. Tracer l'inverse de  $G''$  en fonction de  $z$  permet donc d'avoir accès à la position hydrodynamique des parois, comme il a été évoqué dans la section 1.4.2. De plus, la pente nous permet, si tous les autres paramètres sont connus, de mesurer la viscosité du liquide.

### Champ de pression

Afin de connaitre plus en détails les contraintes appliquées par l'écoulement il est intéressant de regarder plus précisément le champ de pression et de cisaillement engendrés. La courbe noire et rouge de la Figure.3.2.1 présentent respectivement une représentation graphique du champ de pression et de cisaillement. Intéressons-nous tout d'abord au champ de pression, qui à une distance  $Z$  fixé ne dépend que de la distance  $r$  par rapport à l'axe  $Oz$  :

$$P(Z, r) = P_0 - \frac{3\eta R \dot{Z}}{Z^2 \left(1 + \left(\frac{r}{\sqrt{2RZ}}\right)^2\right)^2} \quad (3.2.3)$$

où  $P_0$  est la pression hydrostatique du liquide. La Figure.3.2.2 propose une simulation de profil de pression pour différentes distances sphère-plan.

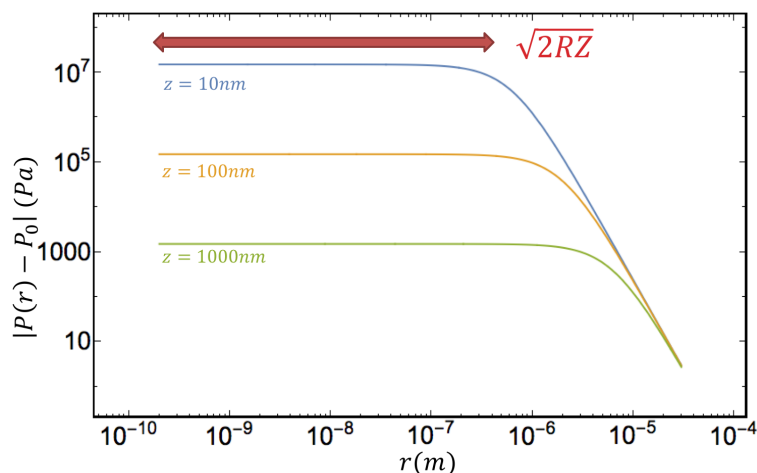


FIGURE 3.2.2 – Caractéristique du champ de pression ( $|P(r) - P_0|$ ) d'écoulement du liquide entre une sphère de rayon  $R=20\mu\text{m}$  à une vitesse  $\dot{Z} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$  en fonction de la distance  $r$  de l'axe de symétrie du système. Une telle vitesse correspond à une oscillation de  $1\text{nm}$  d'amplitude à une fréquence de  $40\text{kHz}$ . Ces paramètres correspondent aux paramètres typiques d'une expérience AFM avec une sonde colloïdale. Le champ de pression est uniforme sur une portée de  $\sqrt{2RZ}$ .

### Taille de sonde $\sqrt{2RZ}$

On remarque que sur une distance de  $\sqrt{2RZ}$ , le champ de pression est constant. Cela signifie que la mesure sans contact applique une déformation dans le plan constante sur une distance  $\sqrt{2RZ}$ . De plus, la portée  $\sqrt{2RZ}$  représente également la résolution latérale de la mesure sans contact. La résolution latérale de la mesure sans contact est donc généralement plus petite que le rayon de la sphère. Nous pouvons donc voir que la résolution latérale est « réglable » grâce à la distance  $Z$ . Nous disposons d'un indenteur, dont nous verrons par la suite, de taille réglable  $\sqrt{2RZ}$  et de force modulable par la viscosité du liquide utilisée ainsi que par la pulsation imposée à notre indenteur. Un autre point important à souligner est le comportement en  $Z^{-2}$  du champ de pression. Quand la distance de confinement tend vers zéro, le champ de pression diverge. Le champ de pression exerce donc de très grandes contraintes sur les parois confinantes.

### Taux de cisaillement

Dû à l'écoulement presque purement tangentiel et à la viscosité du liquide il existe un taux de cisaillement non-nul à  $Z$  fixé donné par :

$$\frac{\partial v(r, h)}{\partial h} = -\frac{3\eta R}{\left(Z + \frac{r^2}{2R}\right)^3} \left(2h - \left(Z + \frac{r^2}{2R}\right)\right) \quad (3.2.4)$$

Il est maximal au niveau des parois et en  $r = \sqrt{2RZ/3}$ . Ce champ, comparé au champ de pression, n'est pas homogène sur une grande portée. Il représente alors la seule limitation de notre technique. La présence de cisaillement est également présente lors des tests d'indentation par contact direct.

### 3.2.2 Caractéristique de l'écoulement avec des parois souples

On considère maintenant le cas d'une surface molle. Nous avons vu comment l'écoulement d'un liquide confiné peut exercer de très grandes contraintes sur les parois confinantes, cf Figure.3.2.2. De plus, la force visqueuse associée à un tel écoulement, est divergente dans le cas de parois infiniment raides. Ce qui n'a pas de sens physiquement. Il arrivera donc une distance de confinement tel que les surfaces se déformeront sous les contraintes exercées par le confinement du liquide avant le contact mécanique entre la sphère et l'échantillon et ne permettront plus au liquide de s'écouler. Par exemple, pour des surfaces confinantes en verre, ayant un module d'Young de  $E=6\text{GPa}$ , oscillant à  $19\text{Hz}$  dans un liquide de viscosité de  $35\text{mPa}\cdot\text{s}$ , cette distance est de  $1.4\text{nm}^5$  [103]. Dès lors, l'écoulement du liquide va évoluer. A partir la réponse hydrodynamique du fluide et de la distance à laquelle ce phénomène va se produire, il devient possible de remonter aux propriétés mécaniques des surfaces indentées. Remplaçons maintenant la surface plane par un échantillon mou dont nous voulons déterminer les propriétés mécaniques. Cette fois-ci une seule des surfaces se déformera en fonction de la distance sphère-échantillon ainsi qu'en fonction de la fréquence et l'amplitude d'oscillation de la sphère, de son rayon  $R$  et de la viscosité du fluide utilisée. Que se passe-t-il alors pour l'écoulement dans le cas où le plan est déformable ?

---

5. De nombreuses études se sont intéressées au comportement de liquide confiné à l'échelle nanométrique (moins de  $1\text{nm}$ ) et ont montré des comportements très surprenant à cette échelle[98, 99, 100, 101]. Cependant, pour des distances de confinement supérieure à une distance caractéristique,  $1\text{nm}$  pour l'eau, le liquide semble garder ses propriétés mécaniques macroscopiques[102]. Dans notre cas, nous sommes toujours supérieur à cette distance caractéristique.

### 3.2.2.1 A grandes distances, régime visqueux

A grandes distances, l'écoulement du liquide crée toujours un champ de pression uniforme sur un rayon de  $\sqrt{2RZ}$ . La contrainte associée est alors  $\frac{F_{Rey}}{2\pi RZ}$  et est uniforme également sur un rayon de  $\sqrt{2RZ}$ . Cette contrainte a une portée dans le matériau de  $\sqrt{2RZ}$ , comme dans le cas du contact de Hertz [90, 91]. Grâce à la loi de Hooke qui relie la contrainte et la déformation relative d'un matériau, nous pouvons donc remonter à l'indentation  $u$  :

$$\frac{u}{\sqrt{2RZ}} \sim \frac{F_{Rey}/2\pi RZ}{E^*} \quad (3.2.5)$$

La seule force appliquée au système due au confinement du liquide est la force de Reynolds, donc visqueuse. L'interaction entre le plan déformé et la sphère peut être modélisée par un système en série amortisseur-ressort reliant les deux surfaces (cf Figure.3.2.3). L'amortisseur représente la dissipation visqueuse due à l'écoulement du fluide et le ressort, la réponse élastique du plan déformable.

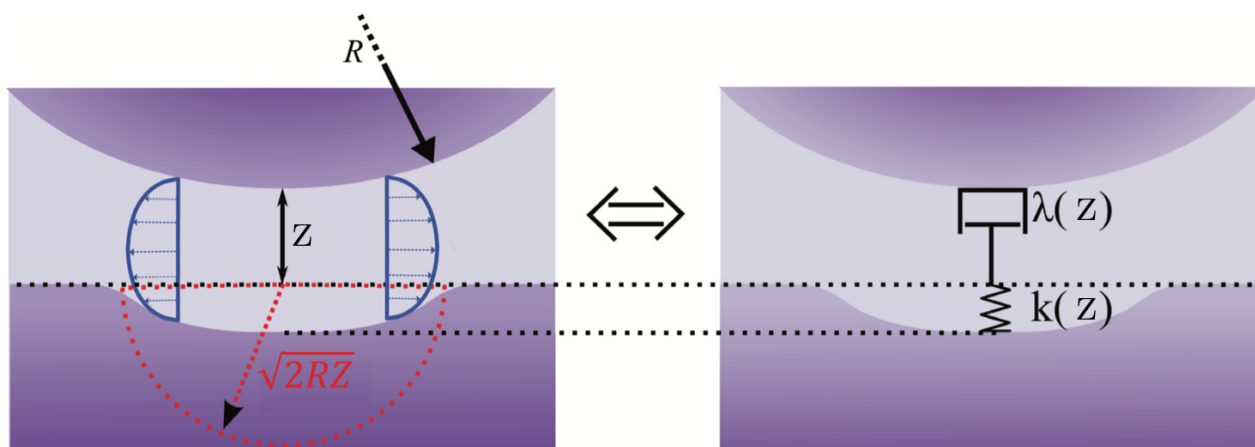


FIGURE 3.2.3 – Modèle amortisseur-ressort représentant l'écoulement du liquide confiné entre la sphère et un échantillon plan déformable pour  $Z \gg Z_c$ . La contrainte due au champ de pression est appliquée sur une portée de  $\sqrt{2RZ}$  et crée une indentation  $u$  petite devant  $Z$ . La réponse élastique de l'échantillon, donnée par la loi de Hooke, est modélisée par un ressort de raideur  $k$ . L'écoulement du liquide peut être décrit par un amortissement de constante  $\lambda = \frac{6\eta\pi R^2}{D}$ .

La raideur  $k$  peut alors être estimée par :

$$k(Z) = \frac{F_{Rey}}{u} \sim \pi E^* \sqrt{2RZ} \quad (3.2.6)$$

La constante d'amortissement  $\lambda$  est quant à elle toujours donnée par la force de Reynolds :

$$\lambda = \frac{6\eta\pi R^2}{D} \quad (3.2.7)$$

L'impédance  $G$  pour un système ressort-amortisseur en série est alors donnée par :

$$G = \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{j\lambda\omega} \right)^{-1} \quad (3.2.8)$$

$k$  et  $\lambda$  étant tout deux fonction de  $Z$ , il existe une distance critique  $Z_c$  pour laquelle la partie élastique mesurée est supérieure à la partie visqueuse :

$$k \approx \lambda \iff Z \approx R \left( \frac{\eta\omega}{E^*} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{Z_c}{8} \quad (3.2.9)$$

A grandes distances,  $Z \gg Z_c$ , le régime visqueux reste le régime dominant. Le système se comporte alors comme dans le cas où les surfaces sont rigides. A une correction près sur le terme élastique, on retrouve alors les résultats présentés dans la section 1.4.2. Pour une sonde de rayon de courbure de  $20\mu\text{m}$  et un échantillon rigide de  $10\text{GPa}$  de grande épaisseur devant les grandeurs caractéristiques  $Z_c = 0.8\text{nm}$ . Dans le cas d'un échantillon souple de  $1\text{Mpa}$ ,  $Z_c = 395\text{nm}$ . Pour des échantillons plus souples,  $Z_c$  sera d'autant plus grand. A  $Z > Z_c$ ,  $G$  peut alors être approximé à :

$$G \approx j\lambda\omega + \frac{(\lambda\omega)^2}{k}$$

Ce qui donne pour la partie réelle de l'impédance  $G'$  se comporte alors en  $Z^{-5/2}$  et la partie imaginaire en  $Z^{-1}$ .

Mais lorsque que  $Z < Z_c$  ceci n'est plus du tout vrai.



### 3.2.2.2 A courtes distances, régime élastique

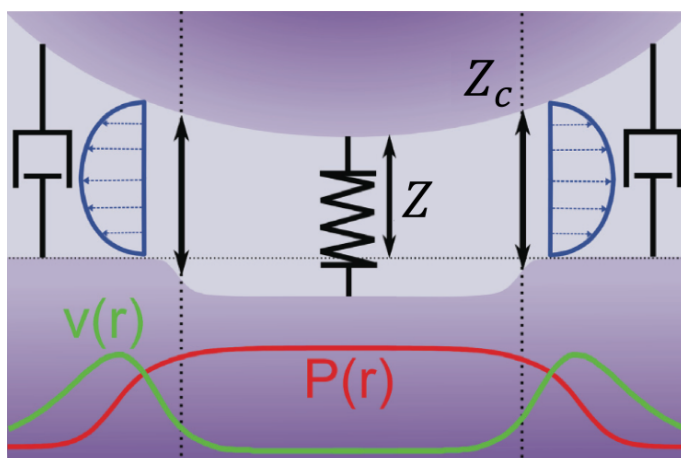


FIGURE 3.2.4 – Modèle amortisseur-ressort représentant l'écoulement du liquide confiné entre la sphère et un échantillon plan déformable pour  $Z < Z_c$ . La réponse élastique de l'échantillon, donnée par la loi de Hooke, est modélisée par un ressort de raideur  $k$ . L'écoulement du liquide peut être décrit par un amortissement de constante  $\lambda$ . La contrainte dû au champ de pression est appliquée sur une portée de  $\sqrt{2RZ_c}$  et est totalement transmise à l'échantillon. Il crée une indentation  $u$  équivalente aux amplitudes d'oscillation de la sphère  $A$ . L'indentation est telle que le liquide ne s'écoule plus et transmet tout le travail de l'indenteur à l'échantillon. En dehors de la zone d'indentation,  $r > \sqrt{2RZ_c}$ , la pression est moins importante et le liquide s'écoule à nouveau.

La Figure.3.2.4 propose une représentation graphique de l'écoulement lorsque  $Z < Z_c$ . A courtes distances, quand  $Z < Z_c$ , le champ de pression atteint sa valeur maximale  $P_{max}$ . La pression due à l'écoulement ne peut augmenter car la surface compliant n'est pas assez rigide pour forcer l'écoulement. Pour des distances  $Z < Z_c$  on peut distinguer deux zones d'écoulement. Là où le champ de pression est constant, c'est à dire sur une distance  $r < \sqrt{2RZ_c}$ , le liquide ne s'écoule plus et transmet le travail fournit par l'indenteur à l'échantillon. L'échantillon présent sous la couche de liquide confiné d'épaisseur inférieure à  $Z_c$  se déforme pour compenser les oscillations de l'indenteur. La déformation de l'échantillon est alors du même ordre de grandeur que les oscillations de l'indenteur. La réponse est alors dominée par l'élasticité de l'échantillon et sature à :

$$G' \approx k(Z_c) \approx \frac{6\pi\eta\omega R^2}{Z_c\delta} \quad (3.2.10)$$

avec  $\delta$  la déformation de l'échantillon. Comme le liquide ne coule plus sur une distance de  $\sqrt{2RZ_c}$ , la dissipation visqueuse sature à  $\lambda(Z_c)\omega$ . En dehors de cette zone, c'est à dire  $r > \sqrt{2RZ_c}$ , la pression et l'indentation sont telles que l'on retrouve l'écoulement du liquide. Ce régime, où une partie du liquide ne s'écoule plus et sonde directement la réponse élastique de l'échantillon, est appelé régime « élastique ». Une description graphique est proposée dans la Figure.3.2.4. L'écoulement étant divisé en deux zones, cette fois-ci le système peut être modélisé par un modèle amortisseur-ressort en parallèle.

### 3.2.3 Conclusion partielle

Nous avons vu que l'écoulement d'un liquide confiné permet théoriquement d'indenter un échantillon sans contact direct. Cette technique de mesure médiée par un liquide permet de s'affranchir de l'adhésion et de tous les problèmes qu'elle engendre lors de la mesure de propriétés mécaniques par indentation directe. La mesure sans contact direct présente également de nombreux avantages :

- l'aire de l'indentation est réglable en jouant sur le rayon de la sphère, la fréquence d'oscillation et la viscosité du fluide. Puisque que l'air d'indentation est donnée par  $\sqrt{2RZ_c}$  où  $Z_c = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{\frac{2}{3}}$ .
- elle permet de sonder des films très minces puisque la portée du champ de pression est égale à  $\sqrt{2RZ_c}$ .
- elle permet d'imposer de petites indentations puisque  $\delta$  est environ égale à l'amplitude d'oscillation de la sphère.
- une réponse mécanique de l'échantillon nécessite que de petites déformations. Ce qui est parfait pour rester dans le domaine élastique d'échantillons délicats.
- La présence d'un liquide est essentiel aux échantillons biologiques.

**A travers la comparaison entre les mesures et la modélisation de l'impédance hydrodynamique du liquide en présence d'une surface par S.Leroy[22] dont le seul paramètre ajustable est le module d'Young, il est donc possible de connaître les propriétés mécaniques de l'échantillon.** La connaissance du rayon de courbure étant crucial pour le bon déroulement de l'expérience, l'utilisation de sonde colloïdale est donc indispensable. Cependant, le prix de telles sondes peut être un frein pour beaucoup d'équipe. C'est pour cela que nous proposons en Annexe B une solution pour fabriquer des sondes colloïdales à l'aide d'un AFM afin de rendre les utilisateurs autonomes.

### 3.3 Test sur PDMS réticulé

Nous avons démontré, lors des deux chapitres précédents, les capacités du FFM à mesurer simultanément, avec grande précision, la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ . Nous avons constaté, dans le Chapitre 1, que le FFM est capable de mesurer la réponse hydrodynamique d'un fluide lors celui-ci est confiné entre une sphère oscillante et un substrat plat dans le cas de surfaces rigides. Dans cette section nous allons démontrer, expérimentalement, que la mesure sans contact direct marche à l'échelle micrométrique, à l'aide du FFM, pour mesurer les propriétés mécaniques d'échantillons mous. Pour extraire les propriétés mécaniques de nos mesures nous les comparerons à la théorie élasto-hydrodynamique présentée succinctement dans la section précédente. Le principe de la mesure sans contact a été validé sur le SFA pour différents types d'échantillons mous : des échantillons mous et épais tel que le PDMS réticulé (PolyDiMéthylSiloxane), des échantillons fins et mous, toujours avec du PDMS réticulé mais, avec une épaisseur bien inférieure, et enfin, sur un réseau régulier de bulles submicrométriques intégré dans les trous d'une surface de silicium silanisé texturée[89]. La théorie élasto-hydrodynamique a été établie par S.Leroy et E.Charlaix[22]. Nous verrons donc que le FFM se comporte une nouvelle fois comme un « nano-SFA ». Comme le contrôle du rayon de courbure de la pointe est primordial, nous utiliserons des sondes colloïdales (cf Figure.1.4.1). L'état de surface, de la chimie de surface et de la rugosité jouent des rôles clés dans ce type d'expérience. Un mauvais contrôle de la rugosité de surface peut mener à un contact mécanique, avant d'atteindre le régime élastique de la mesure sans contact. Un état de surface, une chimie de surface ou un environnement mal contrôlés peuvent mener à des interactions électrostatiques de longue portée et même à des gradients de force tels que le FFM ne pourra pas les contrer. Afin de limiter la portée d'interactions électrostatiques le liquide que nous utilisons est de l'eau saturée en sel. Nous avons par exemple remarqué que l'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) changeait l'état de surface de notre sonde et rendait la mesure impossible en raison de l'apparition d'une force attractive. Le contrôle de ces paramètres est donc crucial pour mesurer correctement la réponse élasto-hydrodynamique.

Nous avons décidé de faire la démonstration expérimentale de la mesure sans contact direct sur du PDMS réticulé Sylgard de 3 mm d'épaisseur. Le PDMS réticulé présente l'avantage d'être facilement réalisable dans notre laboratoire et est un système très utilisé et étudié dans de nombreux domaines[104, 105, 106, 107]. Le PDMS réticulé présente un module d'Young variant de 1.32MPa à 2.97MPa [108], qui dépend du processus de fabrication. Il représente donc une limite haute pour la mesure sans contact direct avec le FFM. Dans le cas d'échantillon plus souple, la distance  $Z_c$  sera plus élevée et la transition du régime visqueux à élastique plus

facile à mesurer.

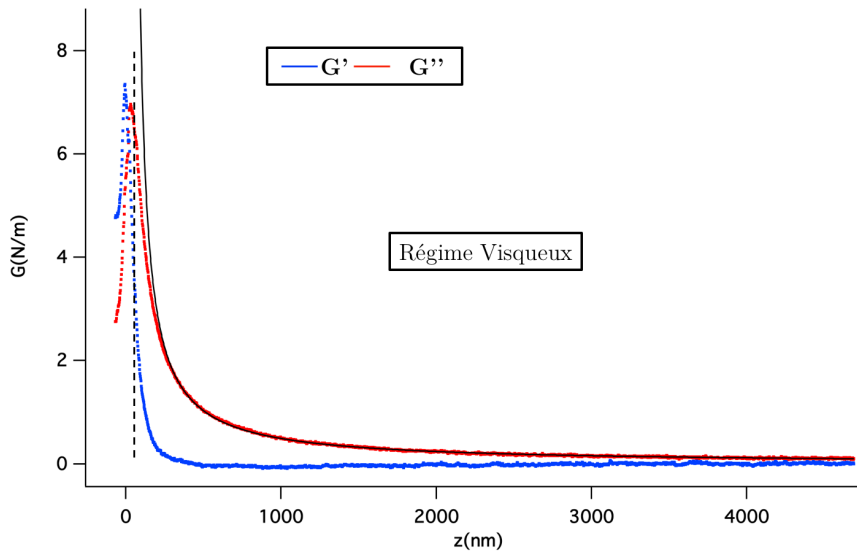


FIGURE 3.3.1 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 10kHz avec une sonde de 20 $\mu$ m de rayon durant la phase d'approche dans de l'eau saturée en sel. A grande distance, le régime est dit « visqueux ». La dissipation  $G''$  domine et est égale à la dissipation théorique donnée par l'équation Eq.??, représentée par la courbe noire. Quand la distance pointe-échantillon équivaut à  $Z_c$  la réponse élastique égale la réponse visqueuse. Pour  $Z < Z_c$ , la réponse élastique est dominante, le régime est dit « élastique ». Le zéro est défini comme étant le zéro hydrodynamique. Il est déterminé en utilisant le croisement entre l'inverse de la dissipation et l'axe des abscisses présenté dans la Figure.3.3.2.

La Figure.3.3.1 présente l'impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $Z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 10kHz avec une sonde de 20 $\mu$ m de rayon durant la phase d'approche. Le levier a une raideur de 8.5N/m et a une fréquence de résonance  $f = 27.5kHz$  et facteur de qualité  $Q = 4$  dans l'eau. La viscosité de l'eau à 20°C est de 1mPa.s. A grande distance, on retrouve le régime « visqueux » où la dissipation domine. Dans ce régime, la dissipation peut être directement comparée à la force de Reynolds (Eq.??), représentée dans la figure par le trait noir continu. On voit alors un accord parfait entre la théorie et les valeurs mesurées. Cet accord se fait **sans aucun paramètre ajustable**. Cela permet de vérifier in-situ que la calibration des différents paramètres du FFM est bonne. On remarque également que contrairement

à la mesure de  $G'$  et  $G''$  avec des parois rigides, présentées dans la section 1.4.2, cette fois-ci il y a une raideur  $G'$  qui est non-nulle avant le contact mécanique et peut être modélisée par l'équation Eq.3.2.8.

A une distance pointe échantillon  $Z < Z_c$ , la réponse élastique devient supérieure à la réponse visqueuse. Nous entrons donc dans le régime « élastique ». Comme expliqué précédemment, la réponse du système peut être, cette fois-ci, modélisée par un système ressort/amortisseur en parallèle comme illustré dans la Figure.3.2.4. Pour une distance  $r < \sqrt{2RZc}$  par rapport à l'axe de symétrie, le liquide indente l'échantillon et le liquide ne s'écoule plus. Le liquide transmet tout le travail de l'indenteur à l'échantillon. L'indentation est donc médiée par le liquide. Au-delà de  $r > \sqrt{2RZc}$ , le liquide s'écoule et se comporte comme précédemment. Le zéro est défini comme le zéro hydrodynamique extrait à partir de l'intersection entre l'inverse de la dissipation et l'axe des abscisses, présenté dans la Figure.3.3.2. On remarque que contrairement au cas de surface rigide, l'inverse de la dissipation ne tend pas vers zéro pour de petites distances. Cela ne signifie pas que nous sommes en présence de glissements aux parois[109]. La réponse de la dissipation est uniquement due à la présence d'une surface compliant.

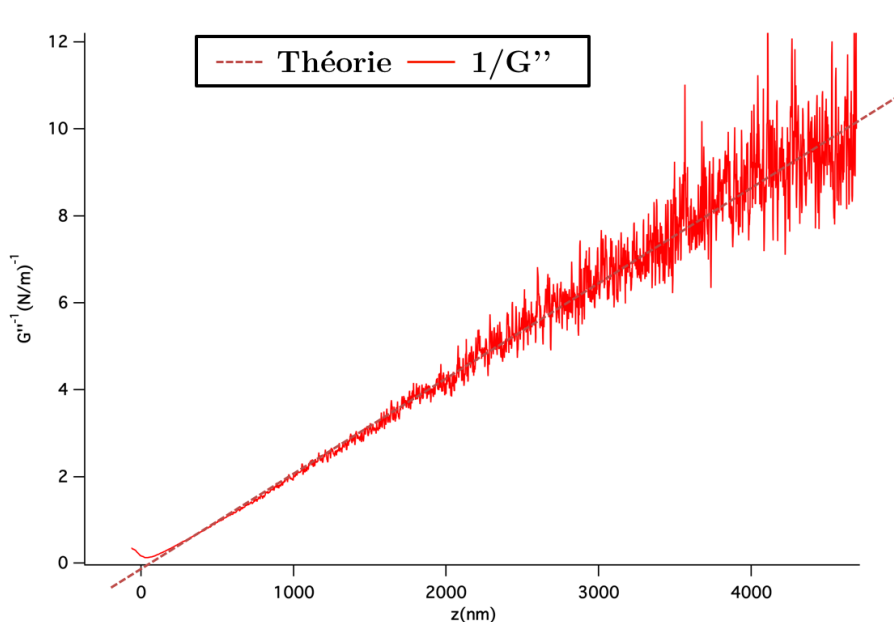


FIGURE 3.3.2 – Inverse de la dissipation présenté dans la Figure.3.3.1 en fonction de la distance pointe-échantillon  $z$ . La courbe  $1/G''$  est comparée à l'inverse de la dissipation théorique. Cela permet de montrer le comportement en  $1/z$  de la dissipation et de trouver le zéro hydrodynamique. Le zéro hydrodynamique est défini comme le croisement entre l'inverse de la dissipation et l'axe des abscisses.

La force statique associée à la mesure de  $G$  à 10 kHz (présentée dans la Figure.3.3.1) est présentée dans la Figure.3.3.3a. Le zéro est défini à partir du zéro hydrodynamique. On remarque la présence d'une force statique pour des distances pointe-échantillon supérieures au zéro hydrodynamique lors du retrait de l'échantillon. Cela est dû à la présence de forces de surface. C'est pour cela que la mesure sans contact s'effectue durant la phase d'approche. Durant la phase d'approche, il n'y a pas de force statique hormis au contact mécanique entre la sonde et l'échantillon. Les forces de surfaces n'ont pas d'influence sur la réponse hydrodynamiques hors du contact mécanique. Pour les distances inférieures à zéro, la force statique est essentiellement due au contact mécanique entre la sonde et l'échantillon.

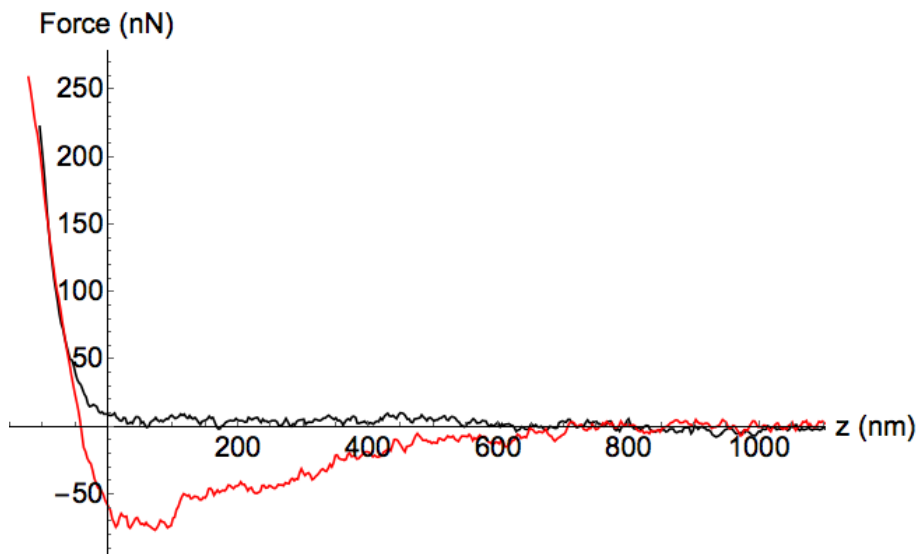


FIGURE 3.3.3 – Force statique associée à la mesure de  $G$  à 10 kHz présentée dans la Figure.3.3.1. Le zéro est défini à partir du zéro hydrodynamique.

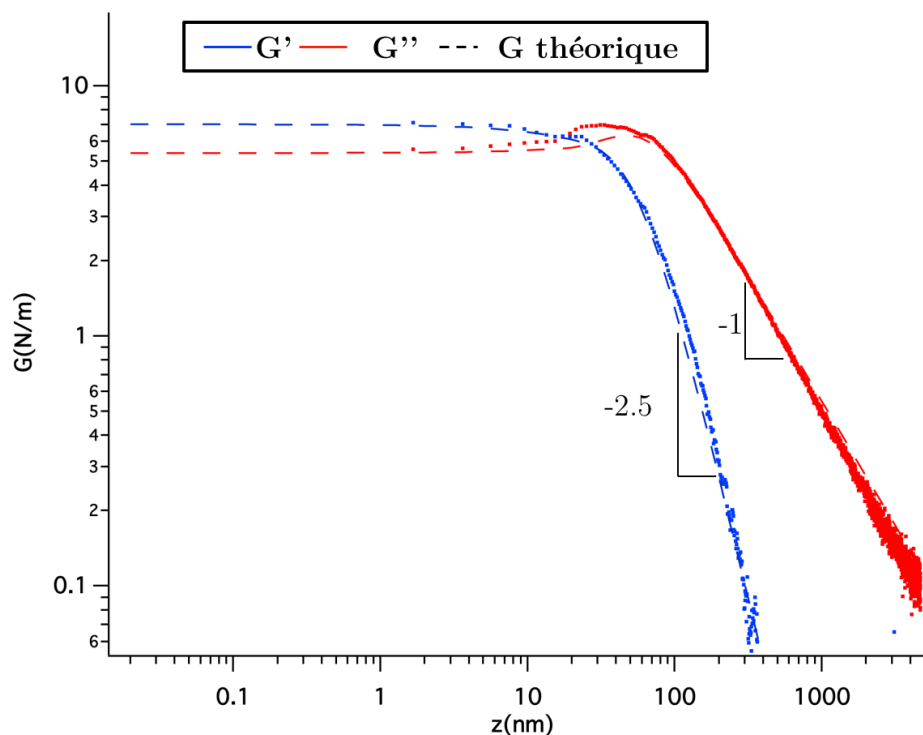


FIGURE 3.3.4 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 10kHz avec une sonde de  $20\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E'=2\text{MPa}$  et  $E''=0.4\text{MPa}$ .

La réponse hydrodynamique du liquide mesurée à 10 kHz avec une sonde de  $20\mu\text{m}$  de rayon a été représentée en échelles logarithmiques et comparée à la théorie élasto-hydrodynamique, développée dans l'article de S.Leroy et al.[22]. Le résultat est présenté dans la Figure3.3.5. On retrouve alors le comportement en  $Z^{-5/2}$  pour la raideur  $G'$  et en  $Z^{-1}$  pour la dissipation  $G''$  à grandes distances. Ce qui permet de valider la calibration du FFM. Les mesures sont présentées en échelles logarithmiques pour un ajustement plus précis. Dans ce cas de figure, le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe de l'échantillon sondé : c'est à dire  $E = E' + jE''$ . Où, on rappelle que  $E'$  est défini comme le module de stockage et  $E''$  comme le module de pertes. Les autres paramètres entrant en jeu dans la théorie étant parfaitement connus : le rayon de la pointe, la viscosité du fluide, l'épaisseur de l'échantillon, le zéro hydrodynamique.

En ajustant le module d'Young complexe, nous sommes capables d'obtenir un accord très satisfaisant avec les mesures. La partie cruciale consiste à calibrer correctement le FFM. La calibration se faisant en début de spectroscopie, c'est à dire que l'impédance  $G$  est fixée à zéro au début de la spectroscopie. Avec des interactions longues portées, il peut y avoir une petite contribution de l'échantillon à grandes distances. Ce qui résulte en un décalage de moins de 1% entre la théorie et les valeurs mesurées. Si les interactions à longues portées sont connues théoriquement, nous nous accordons le droit de corriger de 1% les valeurs, de telle manière qu'elles s'accordent à la théorie à grande distance. L'ajustement du module d'Young complexe nous donne  $E' = 2\text{MPa}$  et  $E'' = 0.4\text{MPa}$  pour la mesure à 10kHz. Ce résultat est alors en total accord avec la littérature, qui nous donne des modules d'Young variant de 1.32MPa à 2.97MPa.

Une des forces du FFM étant de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à n'importe quelle fréquence, nous avons effectué une nouvelle mesure des propriétés mécaniques du PDMS réticulé à 26 kHz présentée dans la Figure.3.3.4. On retrouve le comportement en  $Z^{-5/2}$  pour la raideur  $G'$  et en  $Z^{-1}$  pour la dissipation  $G''$  à grandes distances. La comparaison à la théorie nous donne  $E' = 1.2\text{MPa}$  et  $E'' = 0\text{MPa}$ . Ce qui est cohérent avec ce qui a été mesuré précédemment.

Un point remarquable est qu'à grande distance la pression est faible mais déforme les surfaces. Malgré ces faibles déformations, la sensibilité du FFM permet de mesurer de très petites composantes élastiques, de l'ordre de 0.1N/m hors résonance comme l'illustre la Figure.3.3.4.



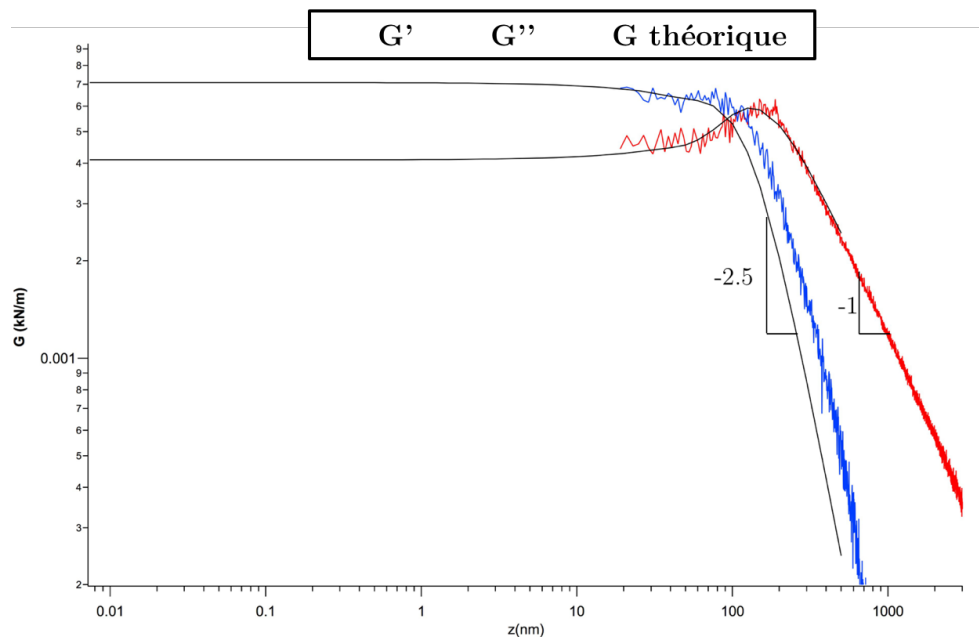


FIGURE 3.3.5 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 26kHz avec une sonde de  $20\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E'=1.2\text{MPa}$  et  $E''=0\text{MPa}$ .

### Expérience SFA

La même expérience a été effectuée sur le même échantillon à l'aide d'un SFA dans de l'eau. Le SFA utilise une sphère de  $3\text{mm}$  de rayon et une fréquence de travail de  $30\text{Hz}$ . Le résultat de l'expérience est présenté dans la Figure.3.3.6. L'ajustement entre la théorie et l'expérience donne  $E'=1.68\text{MPa}$  et  $E''=0\text{MPa}$ . Il est intéressant de souligner que, malgré que les distances de coupure  $Z_c$  ne soient pas les mêmes entre le FFM et le SFA pour un même échantillon, le comportement de l'impédance  $G$  reste le même. On retrouve alors le comportement en  $Z^{-5/2}$  pour la raideur  $G'$  et en  $Z^{-1}$  pour la dissipation  $G''$  à grandes distances. Puis passé la distance critique  $Z_c$ , on retrouve la saturation de  $G'$  et de  $G''$ . Bien que les expériences entre le FFM et le SFA diffèrent de plusieurs ordres de grandeur entre l'indenteur utilisé et la

fréquence de travail, le module d'Young obtenu est le même. Et cela sans autre paramètre ajustable.

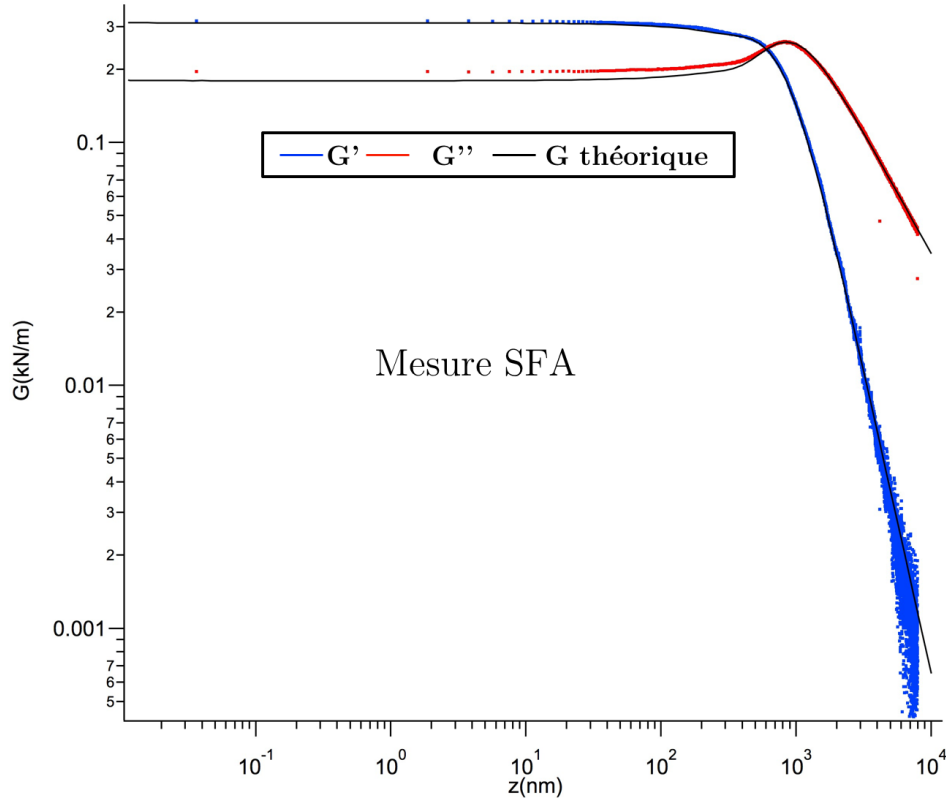


FIGURE 3.3.6 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée par SFA à une fréquence de 30Hz avec une sonde de 3mm de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E' = 1.68 \text{MPa}$  et  $E'' = 0 \text{MPa}$ . Figure de la thèse de Chloé Barraud

### 3.3.1 Comparaison aux mesures par contact direct

Nous avons vu, dans les parties précédentes, les difficultés de la mesure des propriétés mécaniques par indentation classique sur des échantillons mous. Dans cette partie nous allons tenter de mesurer les propriétés mécaniques du même échantillon de PDMS réticulé par une indentation classique, afin de les comparer aux mesures effectuées par la mesure sans contact direct. Cela implique tout d'abord d'éviter des contributions autres que la réponse élastique de l'échantillon tel que la présence d'un ménisque d'eau toujours présent en condition ambiante.

#### Mesure en milieux liquide

La mesure en milieu liquide est difficile puisque, il y a toujours une contribution de l'écoulement du liquide en statique, malgré de faible vitesse de déplacement. Nous utiliserons la force statique obtenue simultanément lors de la mesure sans contact à 10kHz présentée précédemment. Une courbe modélisée à partir de la théorie de Hertz est présentée dans la Figure.3.3.7. Le paramètre ajustable est le module d'Young. Sa valeur est de  $E'=2\text{MPa}$ , ce qui correspond à la valeur mesurée à 10kHz lors de la mesure sans contact. Une seconde courbe modélisée à partir de la théorie JKR est présentée dans la Figure.3.3.7. Les deux paramètres ajustables sont le module d'Young et la tension de surface. Nous avons pris pour le module d'Young  $E'=2\text{MPa}$ , ce qui correspond à la valeur mesurée à 10kHz lors de la mesure sans contact. L'énergie de surface est  $\gamma = 1\text{mN/m}$ , cette dernière étant la valeur permettant de se rapprocher le plus de la force statique mesurée.

Que ce soit la courbe modélisée avec la théorie de Hertz ou JKR, on voit clairement que nous n'arrivons pas à modéliser correctement la force statique mesurée.

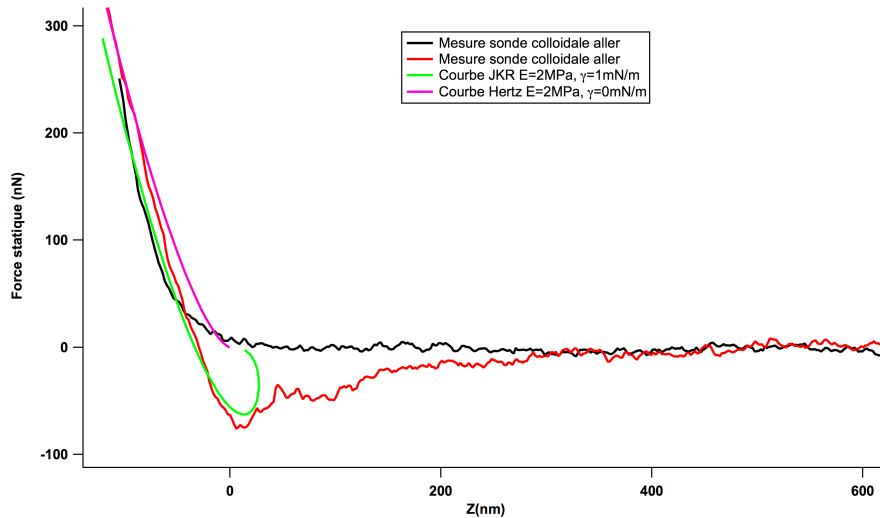


FIGURE 3.3.7 – Courbe d’indentation en milieu liquide aller-retour (respectivement noire et rouge) réalisée avec une colloïdale de  $5\mu\text{m}$  de rayon sur l’échantillon de PDMS réticulé utilisé lors de la mesure sans contact direct. Cette courbe est la force statique associée à la mesure sans contact présentée dans la section précédente. Elle a été mesurée simultanément. La courbe rose correspond à la modélisation du contact direct par la théorie développée par Hertz. La courbe verte correspond à la modélisation du contact direct par la théorie développée par JKR. Le module d’Young utilisé dans ces deux modélisation est issue de la mesure sans contact direct. Dans le cas JKR, la valeur de la tension de surface est choisie de façon à se rapprocher le plus possible de la force statique mesurée.

### Mesure sous vide

Pour éviter la présence d’interactions autre que la réponse mécanique de l’échantillon, tel que la nucléation d’un nanoménisque ou bien la présence d’un liquide entre l’indenteur et l’échantillon, l’expérience est réalisée sous un vide secondaire (environ  $10^{-4}$  hPa). L’utilisation d’un vide poussé limite donc les études à des échantillons non-vivants. Les mesures sont réalisées grâce au mode statique du FFM.

Nous avons réalisé deux indentations sur le même échantillon de PDMS réticulé utilisé pour les expériences de mesure sans contact. Une première avec une pointe AFM avec un rayon de courbure de  $10\text{nm}$  et une seconde avec une sonde colloïdale de  $5\mu\text{m}$  de rayon. Nous appliquerons la théorie développée par Barthel et al. pour comparer les courbes d’indentation obtenues à celles attendues, avec les paramètres

que nous avons mesurés précédemment. Les deux seuls paramètres ajustables de cette théorie sont le module d'Young de l'échantillon et l'énergie d'adhésion.

La courbe d'indentation associée à la sonde colloïdale de  $5\mu\text{m}$  de rayon, est présentée dans la Figure.3.3.8. On remarque que dès le contact mécanique, il y a l'apparition d'une très grande force attractive due à la création d'une aire de contact à charge nulle  $a_0 \approx 1\mu\text{m}$ . Les effets d'adhésion sont dominants sur une distance de plusieurs centaines de nanomètres. Il est alors impossible de connaître les propriétés mécaniques de l'échantillon sondé, sans indenter de plus d'un micromètre l'échantillon. Une courbe modélisée à partir de la théorie JKR est présentée dans la Figure.3.3.8. Les deux paramètres ajustables sont le module d'Young et la tension de surface. L'ajustement des courbes nous donne : une énergie de surface de  $\gamma = 21\text{mN/m}$  et un module d'Young de  $E'=1.2\text{MPa}$ . La partie de la courbe modélisée où les points « rebroussement chemin » représente une instabilité mécanique : on la retrouve dans la mesure de la force par FFM par un saut en force. Il correspond au détachement de l'échantillon de PDMS réticulé avec la pointe. Le module d'Young obtenu reste cohérent avec ce que nous avons mesuré lors de la mesure sans contact.

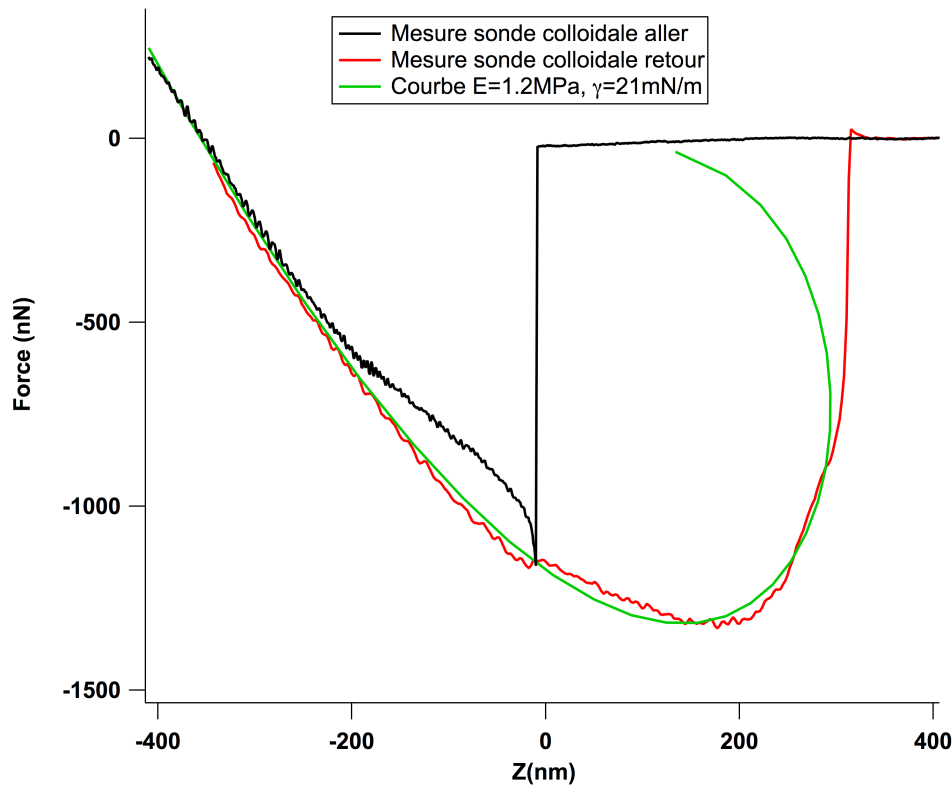


FIGURE 3.3.8 – Courbe d’indentation sous vide aller-retour (respectivement noire et rouge) réalisée avec une colloïdale de  $5\mu\text{m}$  de rayon sur l’échantillon de PDMS réticulé utilisé lors de la mesure sans contact direct. L’ajustement de la courbe verte modélisée à partir de la théorie JKR nous donne : une énergie de surface de  $\gamma = 21\text{mN/m}$  et un module d’Young de  $E'=1.2\text{MPa}$ .

La courbe d’indentation associée à la pointe AFM est présentée dans la Figure.3.3.9. Elle a été réalisée avec un levier AFM d’une raideur de  $2.7\text{N/m}$  et présentant un rayon de courbure nominal de  $10\text{nm}$ . Le rayon de contact à charge nulle vaut environ  $a_0 = 17\text{nm}$  avec une énergie de surface de  $\gamma = 21\text{mN/m}$  et un module d’Young de  $E'=1.2\text{MPa}$ , valeur mesurée précédemment. La condition  $a \ll R$ , pour appliquer la théorie JKR n’est pas valable. Il est donc impossible de modéliser la courbe d’indentation. L’effet d’adhésion est prédominant à faible indentation et n’a quasiment plus d’effet lorsque l’indentation est importante. Il est nécessaire d’indenter de plusieurs centaines de nanomètres l’échantillon avant de pouvoir négliger les effets d’adhésion. Dans le cas d’un échantillon mince, l’indenteur sonderait également le substrat. Dans le cas d’un échantillon délicat, l’indentation l’aurait déformé de façon irréversible. On peut apercevoir que lors de la

phase de retrait (courbe rouge) l'adhésion est toujours présente et dominante. On retrouve l'hystérésis présentée dans la Figure.3.1.4. Nous avons tout de même modéliser les courbes d'indentation à la l'aide la théorie JKR. Nous avons modélisé la force attendue avec les paramètres mesurés précédemment, présentée en orange sur la Figure.3.3.9. On voit clairement que la courbe modélisée ne correspond pas à la mesure réalisée avec le FFM. La courbe verte représente la meilleur modélisation de la force que nous pouvons réaliser. Les paramètre utilisés sont :  $E'=5.2\text{MPa}$  et  $\gamma = 23\text{mN/m}$ .

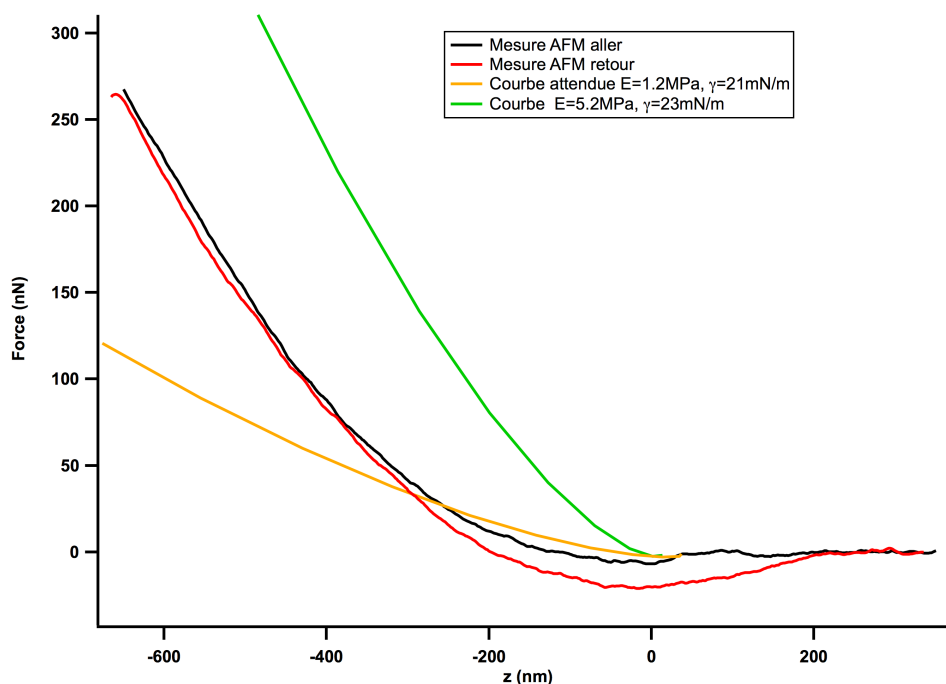


FIGURE 3.3.9 – Courbe d'indentation sous vide aller-retour (respectivement noire et rouge) réalisée avec une pointe AFM sur l'échantillon de PDMS réticulé utilisé avec lors de la mesure sans contact direct. La courbe orange modélisée à partir de la théorie JKR avec énergie de surface de  $\gamma = 21\text{mN/m}$  et un module d'Young de  $E'=1.2\text{MPa}$ , valeur obtenue avec la courbe d'indentation réalisée avec une sonde colloïdale de  $5\mu\text{m}$ , ne modélise pas correctement la force statique mesurée. L'ajustement de la courbe verte modélisée à partir de la théorie JKR nous donne : une énergie de surface de  $\gamma = 23\text{mN/m}$  et un module d'Young de  $E'=5.2\text{MPa}$ .

Nous venons de voir que la mesure de propriétés mécaniques par indentation directe pose plusieurs problèmes. Premièrement, il faut éviter des contributions

autres que la réponse élastique de l'échantillon. Cela implique de contrôler parfaitement le milieu dans lequel l'expérience est effectuée. Deuxièmement, une fois le premier point maîtrisé, on a vu que les effets d'adhésion ne nous permettent pas de mesurer et d'interpréter correctement les contributions élastiques de l'échantillon.

### 3.4 Conclusion

Nous venons de démontrer expérimentalement qu'il est possible de mesurer les propriétés mécaniques d'un échantillon mou sans contact direct en s'appuyant sur les expériences réalisées avec le SFA et de comparer les résultats aux résultats obtenus avec des méthodes d'indentation par contact solide. Nous avons également vu les problèmes liés à la méthode de mesure par indentation à l'échelle nanométrique en matière molle : taille de l'indenteur, milieu contrôlé, effets d'adhésion. Les mesures par indentations directes sont toujours sujetes aux effets d'adhésion qui compliquent voire empêchent toute analyse. La mesure sans contact direct évite ces effets de surface et les complications qu'ils entraînent. La mesure sans contact direct permet de sonder avec délicatesse des échantillons mous et délicats sans risques de les détruire. La portée de l'indentation est également réglable en fonction de la viscosité du fluide utilisée, du rayon de la pointe et de la fréquence de mesure. Il est alors possible de mesurer la réponse mécanique d'échantillons minces et mous tels que des cellules. Qui pour avoir une grandeur mesurable lors d'une indentation classique par AFM, doit être indentées de 50% de sa taille. L'utilisation d'un FFM « fait maison » pour la mesure sans contact direct limite l'utilisation de cette méthode de mesure à un nombre restreint de personnes. Nous allons voir dans le chapitre suivant dans quelles mesures nous pourrions effectuer des mesures sans contact direct avec un AFM commercial.





## Chapitre 4

# Mesure sans contact direct avec un AFM commercial

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'une nouvelle fois, le FFM pouvait être défini comme un nano-SFA et qu'il pouvait effectuer des mesures sans contact direct de propriétés mécaniques en matières molles à différentes fréquences. Cela a été rendu possible, d'une part, par la réponse linéaire permise par le FFM. Mais, également, par la mesure de la position exacte de la pointe par une détection fibrée. Le problème majeur du FFM « fait-maison » est l'utilisation de cette fibre optique comme système de détection. La fibre optique permet de mesurer la position exacte de la pointe dans le référentiel du laboratoire. La connaissance de la position exacte de la pointe dans le référentiel du laboratoire nous permet d'appliquer la seconde loi de Newton à la pointe (cf Eq.1.2.1) et ainsi de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ . La plupart des AFM disponibles dans le commerce utilise le système « beam deflection ». L'utilisation d'une fibre optique comme système de détection limite donc notre technique de mesure sans contact aux experts étant capable de fabriquer un AFM avec un système de détection fibré. Mais il a été démontré dans l'article de V.Vitorino[47] qu'il est possible de faire du FFM avec un AFM muni d'un système de détection « beam deflection ». Ceci à condition d'appliquer une contre-force et une excitation par le biais d'une rotation telle que la déflexion soit directement proportionnelle à la position de la pointe, comme il est illustré dans la Figure.4.0.2. Cela nécessite une modification de l'AFM lui même. Dans le cas d'une excitation acoustique par un élément piézoélectrique à la base du levier, hormis à la résonance (où une petite excitation implique une grande réponse en amplitude de l'oscillateur), le mouvement de la base du levier nécessaire pour exciter le levier est tel que l'angle de déflexion n'est plus proportionnel à la position de la pointe. La trajectoire de la pointe dans le référentiel du laboratoire est alors une somme de translation, due à l'excitation, et de rotation, due aux interactions

de la pointe avec son environnement. Il est donc quasiment impossible d'utiliser la seconde loi de Newton et donc de mesurer la réponse dynamique d'une interaction à des fréquences autres que les modes propres. Une représentation graphique entre ces différentes techniques d'excitation est proposée dans la Figure.4.0.2. Il reste néanmoins que la mise en place d'une excitation autour d'un point de rotation se révèle délicate à mettre en place dans un AFM commercial. Qu'en est-il si l'excitation du levier est telle que la base du levier reste immobile et que la déflexion du levier est proportionnelle à la position de la pointe ? Il sera alors possible, si les oscillations sont telles que la réponse du système est linéaire, de mesurer la réponse dynamique d'une interaction à des fréquences autres que les modes propres. L'excitation doit alors éviter de bouger la base du cantilever. Si nous voulons mesurer les propriétés mécaniques sans contact en matière molle il convient que l'excitation marche également en milieu liquide. On peut donc exclure les excitations par couplage électrostatique. De préférence, il doit marcher avec tout type de levier sans préparation particulière. L'excitation magnétique n'est donc pas la meilleure solution. Parmi les AFM commerciaux un appareil a retenu notre attention : le Cypher de chez Asylum Research présenté dans la Figure.4.0.1 qui ne nécessite aucune modification. Le Cypher nous a été mis à disposition par l'ESRF.



FIGURE 4.0.1 – Le Cypher de chez Asylum Research

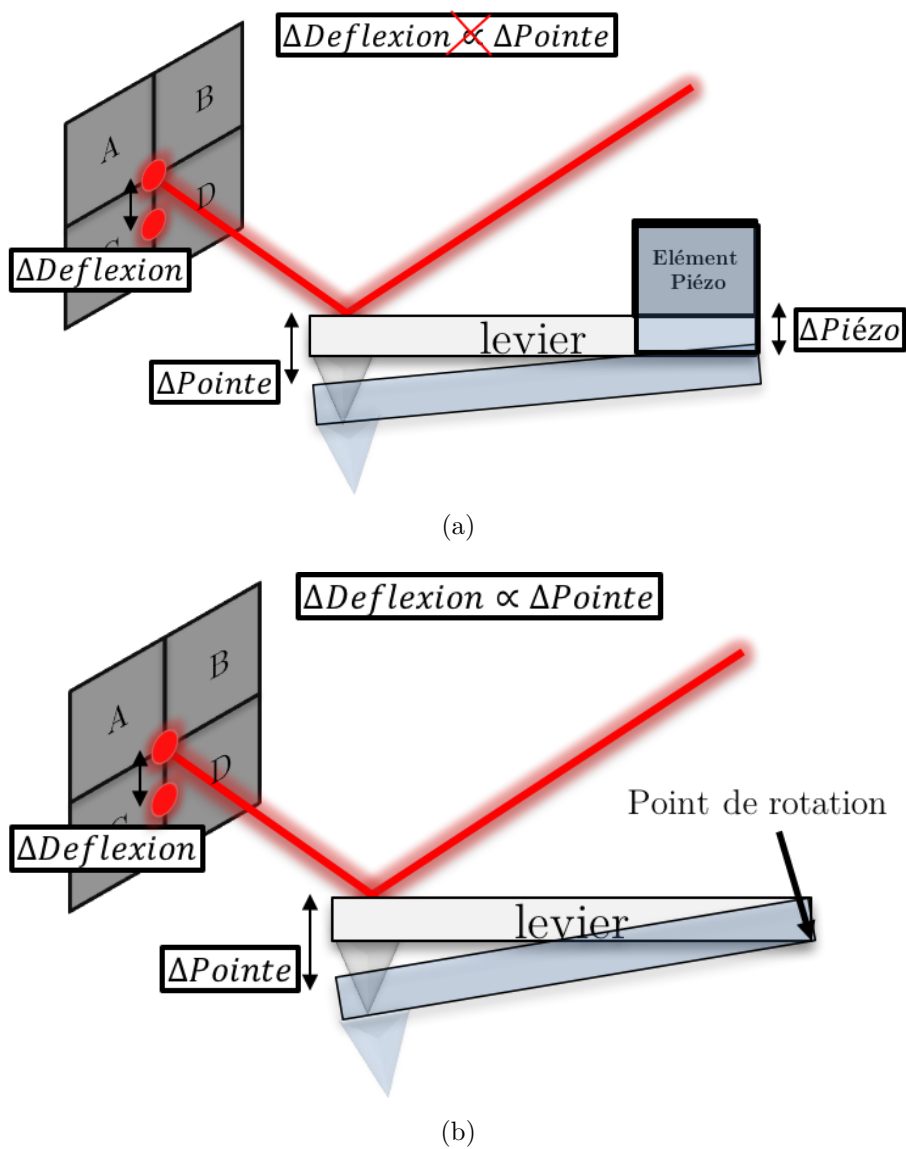


FIGURE 4.0.2 – Comparaison entre différentes techniques d'excitation. a) excitation du levier en bougeant la base du levier grâce à un élément piézoélectrique. La position de la pointe n'est alors pas proportionnelle à la déflexion mesurée car la base du levier bouge également. b) exemple d'excitation en bougeant la base du levier suivant un point de rotation. La position de la pointe est alors proportionnelle à la déflexion mesurée.

## 4.1 Pourquoi le Cypher

Nous l'avons vu, pour pouvoir transférer les avantages du FFM sur un AFM commercial celui-ci doit répondre à certaines contraintes, notamment celle de l'excitation. Nous avons choisi le Cypher car il intègre un système d'excitation innovant basé sur l'excitation photothermique[110, 111] du levier appelé BlueDrive. Un laser de puissance (typiquement de 0.1mW à 10mW) est modulé à la fréquence d'excitation (jusqu'à 8MHz) que l'on désire et est focalisé sur le levier comme présenté sur la Figure.4.1.1. Le gradient de stress créé selon son épaisseur par l'échauffement est renforcé par l'effet bilame sur les cantilevers métallisés, amène le levier à osciller. Dans le cas du BlueDrive, la longueur d'onde utilisée est de 405nm. Cette longueur d'onde est très bien absorbée par l'or, ce qui est avantageux pour nous, puisque nos leviers sont revêtus d'une mince couche d'or. De plus, la longueur d'onde du laser de détection dans le rouge (850nm) est très bien réfléchi par l'or. Nous sommes dans une situation idéale. Les deux longueurs étant dans le spectre visible cela permet également d'utiliser des optiques conventionnelles. La différence la plus importante de l'excitation piézoacoustique est que le mécanisme photothermique excite directement le cantilever[112]. L'excitation photothermique n'entraîne pas d'autres résonances du système. Il n'y a pas de forêt de pics. En milieu liquide, il devient alors très facile de trouver la résonance et de la modéliser et donc, de calibrer le FFM. La Figure.4.1.2 présente la réponse en amplitude et en phase d'un levier excité en milieu liquide avec le BlueDrive. On voit clairement que la réponse en amplitude et en phase est telle que donnée par la théorie d'un oscillateur harmonique et sans pic parasite. Un récapitulatif des différences et similitudes entre le FFM « fait maison » et le Cypher est proposé dans le Tableau.4.1.

Dans le cas de mesures sans contact en milieu liquide, si les états et la chimie de surfaces sont bien contrôlés il n'est pas nécessaire d'avoir un système de contre-force. La linéarité dans ce cas-là, sans instabilités mécaniques, est assurée par de petites oscillations du levier. L'excitation photothermique est facilement implantable dans la plupart des AFMs commerciaux. Ce qui représente un avantage majeur.

	FFM	Cypher
Pointe	AFM/Sphère	AFM/Sphère
Liquide	idem	idem
Substrat	idem	idem
Excitation	Piézoélectrique	Photothermique
Détection	Fibre optique	Beam deflection
Acquisition	idem	idem

TABLE 4.1 – Récapitulatif des différences et similitudes entre le FFM « fait maison » et le Cypher

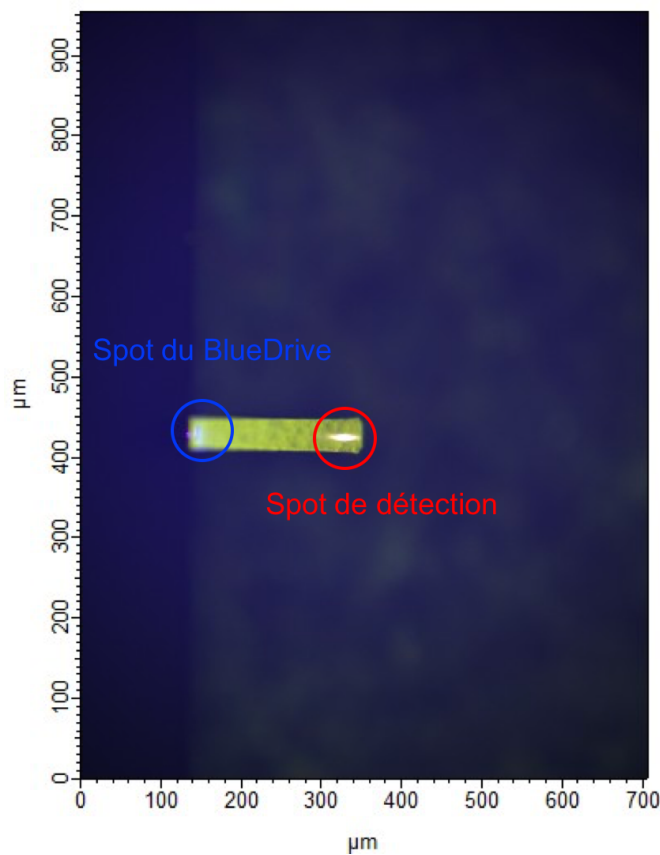


FIGURE 4.1.1 – Photographie de la vue fournie par le Cypher pour positionner le spot du BlueDrive (excitation) et le spot de détection. L'excitation photothermique utilise un second laser focalisé pour exciter directement le cantilever. Le spot du BlueDrive du Cypher, dont la longueur d'onde est de 405 nm, est focalisé à la base du levier. Le laser de détection de déflexion (850 nm) reste focalisé près de la pointe

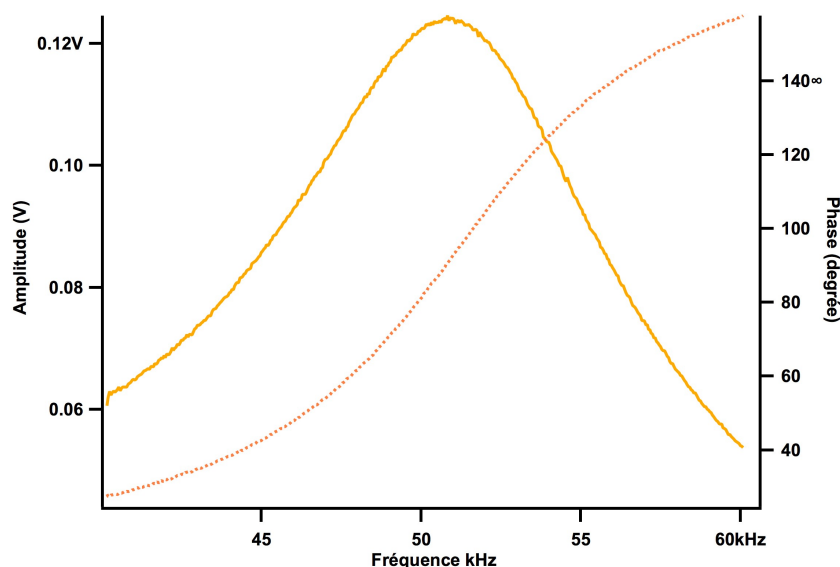


FIGURE 4.1.2 – Réponse en amplitude et en phase d'un cantilever immergé dans de l'eau excité par le BlueDrive.

## 4.2 Validation et détection d'erreur dans les mesures

### 4.2.1 Excitation photothermique : limitations

Bien que le BlueDrive présente beaucoup d'avantage pour les mesures sans contact, l'excitation photothermique diffère en quelque point de l'excitation piézoacoustique [113]. L'excitation piézoacoustique est une excitation purement mécanique. Dans le cas de l'excitation photothermique, la transformation de l'énergie optique en énergie mécanique ce fait par l'intermédiaire d'une étape thermique. La théorie développée par Ramos et al.[113] montre que l'oscillation mécanique du levier dépend de la courbure du mode propre à la position d'excitation et le chauffage induit par le laser d'excitation, qui décroît avec la fréquence. L'excitation piézoacoustique peut être considérée comme ponctuel à l'extrémité clampée du levier, ce qui n'est pas le cas de l'excitation photothermique. Le modèle, d'un système masse/ressort excité par la partie fixée, utilisé dans notre théorie, doit être utilisé avec délicatesse. Lorsque l'excitation utilisée est photothermique, la réponse en amplitude et en phase du levier peut être différente de la réponse donnée par un oscillateur harmonique. La Figure.4.2.1 représente la réponse en amplitude et en phase du premier mode propre d'un cantilever pour différentes positions sur le levier du spot laser d'excitation. La position 1 étant la plus proche de la partie clampée du levier et la position 5 la plus loin, les positions 2 à 4 sont des positions

intermédiaires. La position exacte du spot BlueDrive à associer à chaque réponse est présentée dans la Figure.4.2.2.

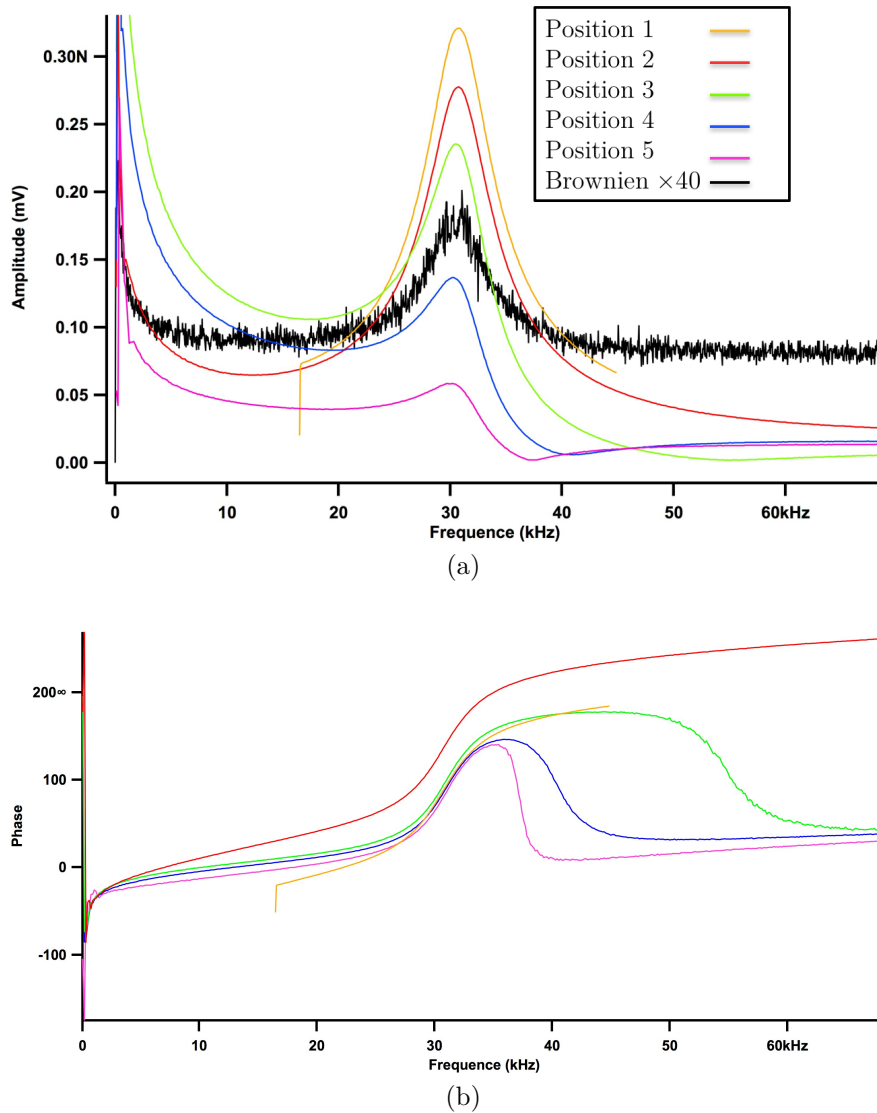


FIGURE 4.2.1 – Réponse en amplitude (a) et en phase (b) du premier mode propre d'un cantilever immergé dans de l'eau excité par un laser modulé en fréquence dont le spot est positionné à différentes distances de la partie clampée du levier. Les positions sont à visualiser dans la Figure.4.2.2



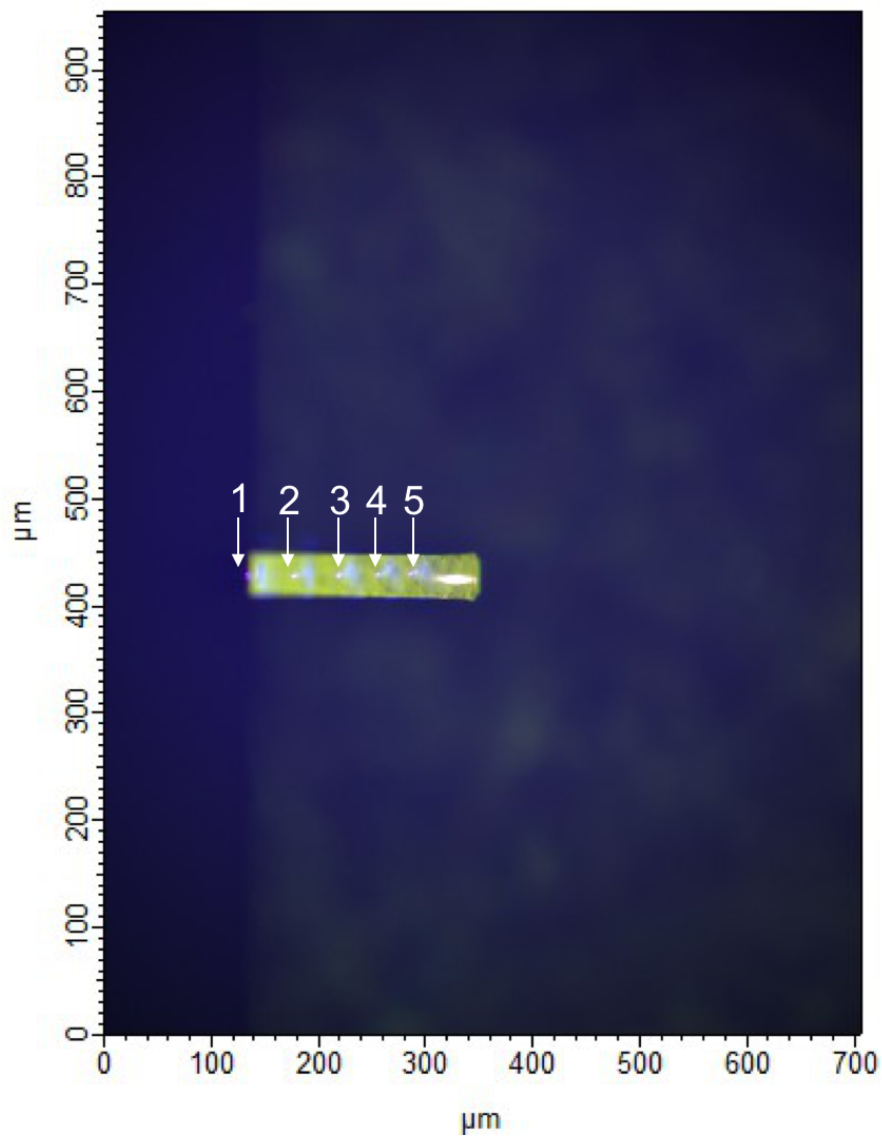


FIGURE 4.2.2 – Position du spot Blue drive pour la Figure.4.2.1

On voit clairement sur les réponses en amplitude et en phase que la position du spot a une influence importante. Dans la Figure.4.2.1a, il est clair que la position du spot a une influence claire sur l'amplitude d'oscillation de la pointe. On pourrait alors être tenté de changer la position du spot pour maximiser les amplitudes d'oscillation à la fréquence qui nous intéresse, qui, je le rappelle, n'est pas nécessairement la fréquence de résonance. Cela n'est clairement pas une bonne idée puisque la position du spot a également une influence sur la fréquence de résonance[113]. De plus, la réponse en amplitude ne correspond plus à la réponse d'un oscillateur harmonique puisque l'on voit même l'apparition d'anti-résonance pour les positions 4 et 5. Notre modèle pour obtenir la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires ne pourra pas être utilisé. Bien entendu la réponse en amplitude et en phase par rapport à la position du spot d'excitation dépend fortement du mode de vibration étudié. L'importance de la position du spot est encore plus problématique sur la réponse en phase du premier mode du cantilever (cf Figure.4.2.1b). Pour des fréquences autres que celle du premier mode propre la réponse en phase n'est pas celle donnée par un oscillateur harmonique. Pour les positions 3, 4 et 5, on voit clairement que pour des fréquences supérieures à la fréquence de résonance, la phase n'est plus celle donné par le modèle d'un oscillateur harmonique.

Cependant, lorsque que le spot de l'excitation photothermique se situe à la base du cantilever comme c'est le cas pour la position 1 dans les Figures.4.2.1 et 4.2.2, la réponse en amplitude et en phase du premier mode propre du cantilever est très proche de celle donnée par un oscillateur harmonique excité mécaniquement. Il est alors possible d'utiliser notre théorie, par le biais de la transformation linéaire de l'amplitude et de la phase, de remonter à la raideur  $G'$  et à la dissipation  $G''$ . Il reste indispensable de modéliser l'excitation photothermique pour, par la suite, l'intégrer à notre modèle pour une mesure précise de la raideur  $G'$  et de la dissipation  $G''$ .

#### 4.2.1.1 Effet de la position du BlueDrive sur la réponse dynamique de l'écoulement

Afin d'illustrer les problèmes liés au positionnement du spot d'excitation sur la mesure de la réponse dynamique, nous allons étudier de nouveau l'effet de proximité d'un échantillon mou, ici du PDMS réticulé, sur l'écoulement induit par une sphère oscillante, c'est à dire la force de Reynolds. Nous avons effectué la mesure avec un levier de raideur  $k_i=5\text{N/m}$  muni d'une sphère de  $20\mu\text{m}$  de rayon dans de l'hexadecane qui possède une viscosité  $\eta = 3 \cdot 10^{-3}\text{Pa.s}$ , soit trois fois plus visqueux que l'eau. La fréquence de résonance du levier dans l'hexadecane est de  $f_0=27\text{ kHz}$  et le facteur de qualité est de  $Q=1$ . Les spectres associés à ce levier dans l'hexadecane sont présentés dans la Figure.4.2.3. Le spot d'excitation est positionné de

telle sorte à avoir une réponse en amplitude et en phase différente de celle donnée par un oscillateur harmonique amorti excité par la partie fixe. La Figure.4.2.4 présente la mesure de l'impédance  $G$  à 17kHz dans l'hexadecane. On peut voir que la raideur et la dissipation mesurées sont du même ordre de grandeur et ont le même comportement. Ce qui n'est pas cohérent avec les mesures effectuées dans le chapitre précédent. La raideur  $G'$  doit se comporter en  $Z^{-5/2}$  et la dissipation  $G''$  en  $Z^{-1}$  à grandes distances Cette différence est due au mauvais positionnement du spot d'excitation photothermique. De plus, nous pouvons voir que la mesure s'arrête avant le zéro hydrodynamique. Cela est dû à la présence d'une impureté ou d'une rugosité importante. La présence d'une impureté ou d'une rugosité trop importante est alors aisément détectée grâce à la dissipation visqueuse à grande distance.

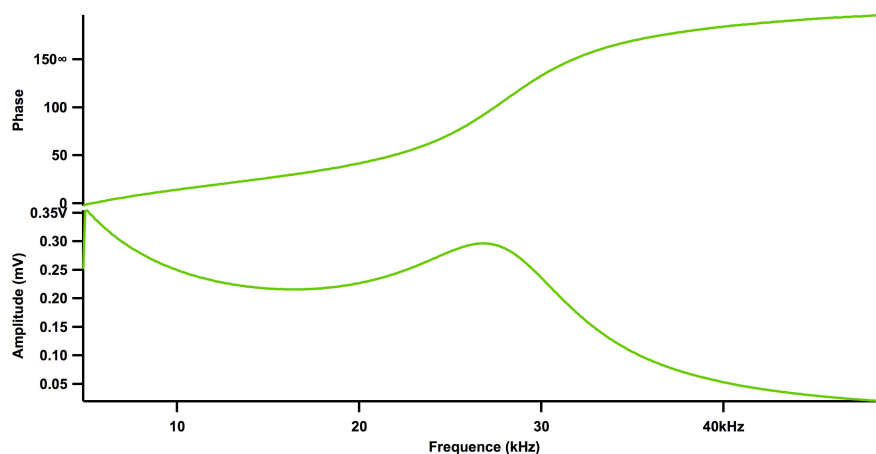


FIGURE 4.2.3 – Phase et amplitude du levier excité par le BleuDrive dans de l'hexadecane

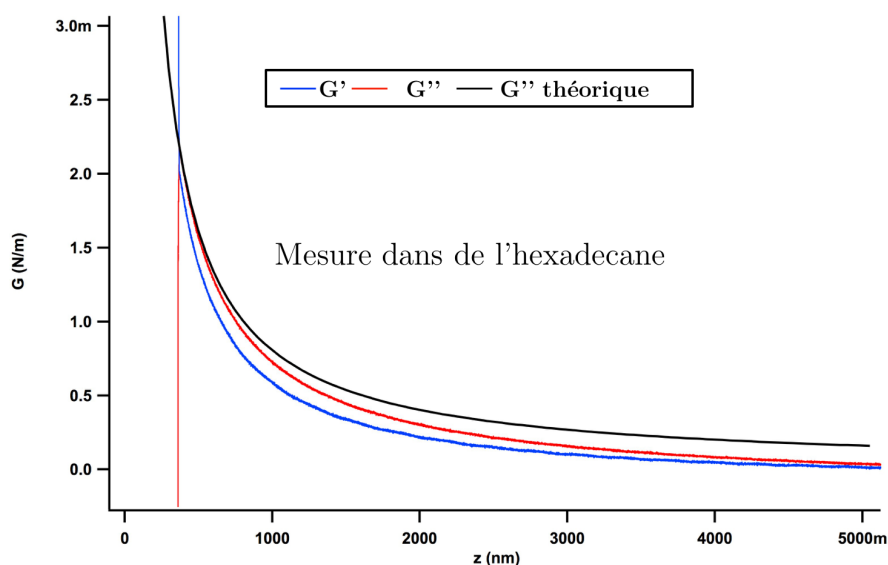


FIGURE 4.2.4 – Mesure de la réponse hydrodynamique de l'écoulement d'hexadécane entre la sonde colloïdale oscillante de  $20\mu\text{m}$  de rayon et une surface plane de PDMS réticulé, mesurée avec un levier de raideur  $k_i=5\text{N/m}$ , d'une fréquence de résonance dans l'hexadécane de  $f_0=27$  kHz et un facteur de qualité  $Q=1$ . La fréquence de mesure est de  $17\text{kHz}$ . Le trait noir continu représente la dissipation théorique attendue.

#### 4.2.2 Effet électrostatique

Une fois le problème du positionnement du spot d'excitation limité, afin de démontrer la validité des mesures faites avec le Cypher, nous allons étudier de nouveau l'effet de proximité d'un échantillon rigide, ici du mica, sur l'écoulement induit par une sphère oscillante. Nous verrons que la dissipation induite par l'écoulement correspond à la théorie mais que la présence d'une interaction longue portée ne nous permet pas de mesurer la composante réelle de l'impédance hydrodynamique de l'écoulement. Nous avons effectué la mesure avec un levier de raideur  $k_i=10\text{N/m}$  muni d'une sphère de  $20\mu\text{m}$  de rayon dans de l'eau déionisée. La fréquence de résonance du levier dans l'eau est de  $f_0=30$  kHz avec un facteur de qualité  $Q=4$ . La Figure.4.2.5 présente le résultat de la mesure. On peut s'apercevoir que, comme attendu, la dissipation correspond à la dissipation théorique. La mesure étant réalisée sur une surface mica, nous ne devrions pas être en mesure de détecter une raideur  $G'$ . Celle-ci étant trop faible pour être mesurée dans ce cas de figure hormis lors du contact mécanique. Cependant, on s'aperçoit qu'il y a une partie réelle qui est mesurée dans la réponse dynamique de l'interaction. La Figure.4.2.5 présente

donc une partie réelle  $G'$  non nulle due à la présence de force électrostatique en milieu liquide[24]. Ces forces électrostatiques sont responsables en grande partie de la non-reproductibilité des mesures avec le Cypher. Elles étaient également présentes dans les mesures réalisées avec le FFM mais elles ont totalement disparu lors de l'ajout de sel dans l'eau. Ces courbes ont le double avantage de montrer à la fois la validité de la mesure linéaire dans le cadre d'un AFM commercial ainsi que de la capacité à montrer tout problème qui pourrait survenir : impureté, effet électrostatique, glissement aux parois... La présence d'interaction autre que celle de l'écoulement du fluide en présence d'une paroi déformable vient alors fausser les mesures. Il devient alors impossible d'extraire les propriétés mécaniques de l'échantillon.

Cette figure montre donc à la fois la validité des mesures réalisées avec le Cypher ainsi que les problèmes auxquels nous sommes toujours confrontés.

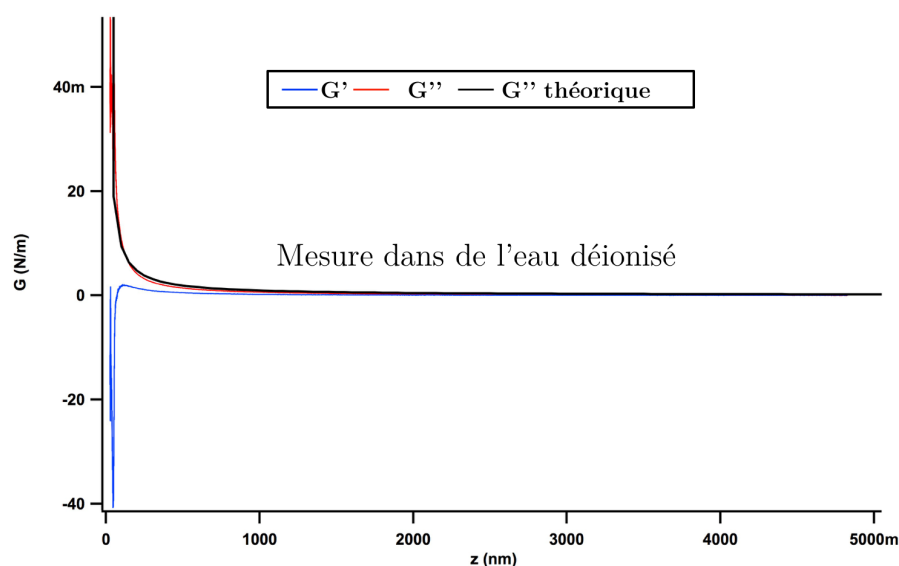


FIGURE 4.2.5 – Mesure de la réponse hydrodynamique de l'écoulement d'eau déionisée entre la sonde colloïdale oscillante de  $20\mu\text{m}$  de rayon et une surface plane de mica, mesurée avec un levier de raideur  $k_i=10\text{N/m}$ , d'une fréquence de résonance dans l'eau déionisée de  $f_0=30\text{kHz}$  et un facteur de qualité  $Q=1$ . La fréquence de mesure est de  $20\text{kHz}$ . Le trait noir continu représente la dissipation théorique attendue.

### 4.2.3 Limitation du rayon de la sphère

Nous avons vu durant la thèse qu'il était possible d'utiliser des sondes colloïdales de  $5\mu\text{m}$  de rayon pour mesurer les propriétés mécaniques sans contact. Nous avons vu que le rayon de la pointe est crucial pour pouvoir être quantitatif sur l'interaction mesurée ou pour extraire des informations de la mesure de  $G'$  et  $G''$ . La réduction du rayon de courbure de la pointe implique forcément une interaction plus faible et donc plus difficile à mesurer. Ce qui peut être compensé en diminuant raisonnablement la raideur du levier. La diminution de la taille de la sphère ne pose donc pas de problème à priori. Excepté que, plus la sphère est petite, plus le levier est proche de l'échantillon. Et au vu de la surface mise en jeu par le levier (typiquement  $200\mu\text{m}$  par  $30\mu\text{m}$ ), on peut s'attendre à ce qu'à un certain moment, il commence à interagir avec l'échantillon. Mais jusqu'à quel point pouvons-nous diminuer la taille de la pointe avant que la contribution du levier ne soit problématique ? Nous avons utilisé une sonde colloïdale de  $2\mu\text{m}$  de rayon pour mesurer les propriétés mécaniques sans contact sur un échantillon de PDMS réticulé. L'extrémité du levier se trouve donc à  $4\mu\text{m}$  de l'extrémité de la sphère. Nous avons effectué des mesures de l'effet de proximité d'un échantillon rigide, ici du mica, sur l'écoulement induit par une sphère oscillante. L'impédance hydrodynamique est présentée dans la Figure.4.2.6. La dissipation  $G''$  est directement comparée à la dissipation théorique donnée par l'équation Eq.1.4.2. On voit clairement que la dissipation mesurée est très supérieure à celle attendue à  $37\text{kHz}$  et elle ne se comporte pas en  $1/z$ . Afin de comprendre si la dissipation obtenue provient de la proximité du levier avec l'échantillon, nous avons procédé à la même mesure avec un levier sans pointe sur un échantillon de mica à une fréquence de  $34\text{kHz}$ , comparable à la fréquence utilisée précédemment. L'impédance hydrodynamique mesurée pour un levier sans pointe est présentée dans la Figure.4.2.7. Le zéro est fixé par rapport au zéro mécanique. Malgré une fréquence d'oscillation proche, les deux spectroscopies ne sont pas directement comparables puisque que les leviers utilisés n'ont pas les mêmes caractéristiques. Cependant, nous pouvons voir que le comportement de la dissipation dans les deux cas est similaire. On peut donc en conclure qu'une sonde colloïdale de  $2\mu\text{m}$  n'est pas utilisable en l'état. Il faudra trouver une parade à la contribution du levier. De la Figure.4.2.7, nous apprenons que passé  $4\mu\text{m}$  de distance le levier a très peu de contribution. On peut donc en conclure qu'une sonde de  $5\mu\text{m}$  représente la limite basse de sonde que nous pouvons utiliser. Afin de diminuer la contribution du levier il faudrait pouvoir l'éloigner de l'échantillon. Car à la vue de la surface mise en jeu par le levier, celle-ci dominera l'interaction avec la surface par rapport à une sphère de petit diamètre. Une solution serait de coller une sphère directement sur une pointe AFM. La présence de la pointe aura pour but d'éloigner le levier au maximum de la surface.

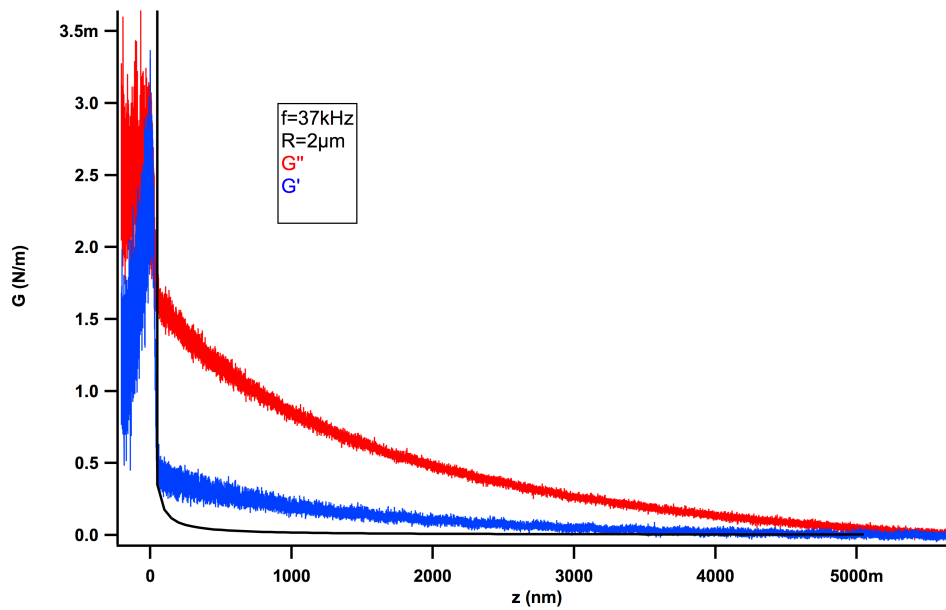


FIGURE 4.2.6 – Impédance hydrodynamique  $G$  dans de l’eau en fonction de la distance  $z$  en présence d’un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 37kHz avec une sonde de  $2\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d’approche. La fréquence de résonance du levier dans l’eau est de  $f_0 = 49\text{kHz}$  avec un facteur de qualité de  $Q = 6$  pour une raideur de  $k_i = 2\text{N/m} = 2\text{N/m}$

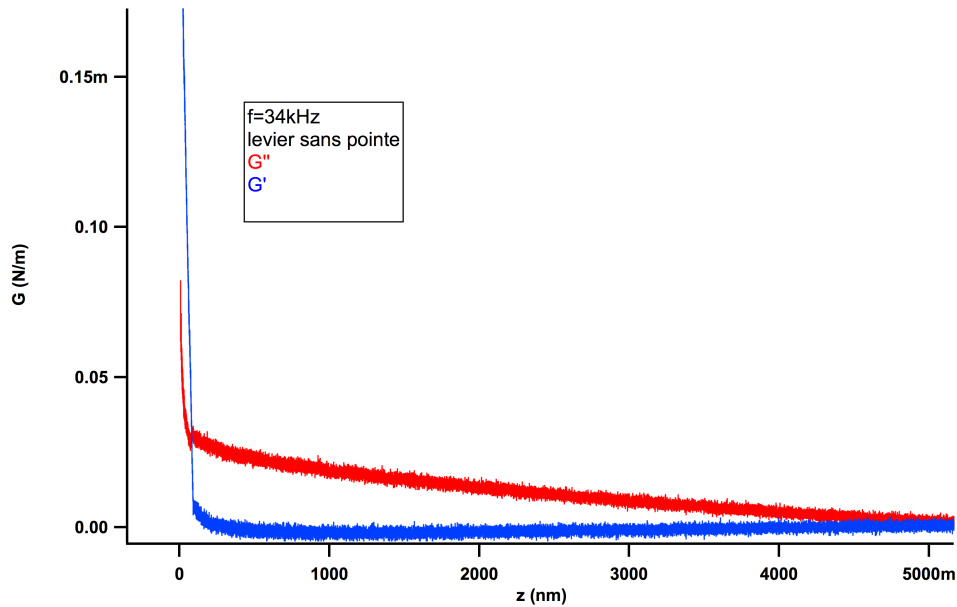


FIGURE 4.2.7 – Impédance hydrodynamique  $G$  dans de l’eau en fonction de la distance  $z$  en présence d’un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 34kHz avec un levier sans pointe durant la phase d’approche. La fréquence de résonance du levier dans l’eau est de  $f_0 = 24kHz$  avec un facteur de qualité de 4 pour une raideur de  $k = 0.14N/m$

### 4.3 Mesure sans contact avec le Cypher

Malgré le manque de reproductibilité et les difficultés liées à l’utilisation d’une excitation photothermique, il a été possible d’effectuer plusieurs mesures de propriétés mécaniques sur des échantillons de PDMS réticulé. Les échantillons de PDMS réticulé ne sont pas les mêmes que ceux utilisés avec le FFM. Le processus de fabrication reste le même mais l’on peut s’attendre à des propriétés mécaniques légèrement différentes.



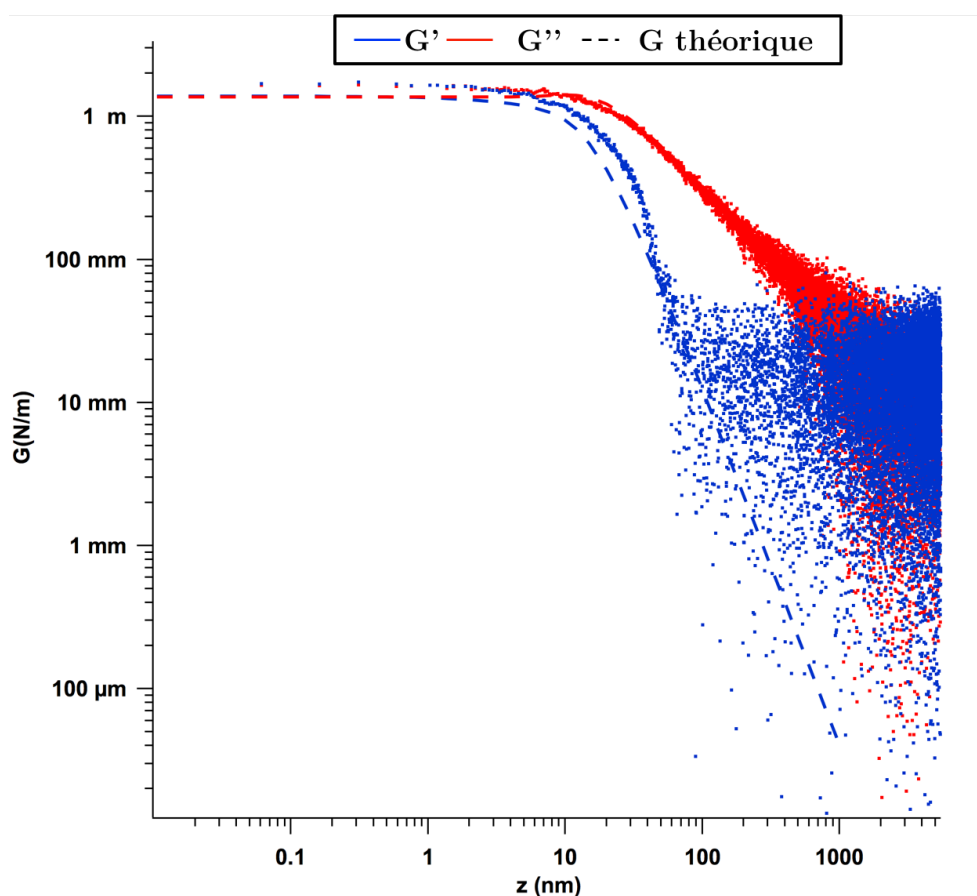


FIGURE 4.3.1 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 12kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représenté en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E'=3\text{MPa}$  et  $E''=0.3\text{MPa}$ .

La Figure.4.3.1 représente l'impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $Z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 12kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon durant la phase s'approche. Le levier a une raideur de  $5\text{N/m}$  et a une fréquence de résonance  $f_0 = 52\text{kHz}$  et facteur de qualité  $Q = 4$  dans l'eau. La réponse hydrodynamique du liquide mesurée à 12 kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon a été représentée en échelles logarithmiques et comparée à la théorie élasto-hydrodynamique développée dans l'article de S.Leroy et al.[22]. Le résultat est présenté dans la Figure.4.3.1. On retrouve alors le comportement en  $Z^{-5/2}$  pour la raideur  $G'$  et en  $Z^{-1}$  pour la dissipation  $G''$  à

grandes distances. Ce qui permet de valider la calibration du Cypher. Les mesures sont présentées en échelles logarithmiques pour un ajustement plus précis. Dans ce cas de figure, le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe de l'échantillon sondé : c'est à dire  $E = E' + jE''$ . On définit alors  $E'$  comme le module de stockage et  $E''$  comme le module de pertes. Les autres paramètres entrant en jeu dans la théorie étant parfaitement connus : le rayon de la pointe, la viscosité du fluide, le zéro hydrodynamique...

En ajustant le module d'Young complexe nous sommes capables d'obtenir un accord très satisfaisant avec les mesures. La partie cruciale est de calibrer correctement le Cypher. La calibration se faisant en début de spectroscopie, c'est à dire que l'impédance  $G$  est fixée à zéro au début de la spectroscopie. Avec des interactions longues portées, il peut y avoir une petite contribution de l'échantillon à grande distance. Ce qui résulte en un décalage de moins de 1% entre la théorie et les valeurs mesurées. Si les interactions à longues portées sont connues théoriquement, nous nous accordons le droit de corriger de 1% les valeurs de telle sorte qu'elles s'accordent à la théorie à grande distance. L'ajustement du module d'Young complexe nous donne  $E'=3\text{MPa}$  et  $E''=0.3\text{MPa}$ . Ce qui est tout à fait cohérent avec ce qui avait été mesuré par le FFM :  $E'=2\text{MPa}$  et  $E''=0.4\text{MPa}$ .

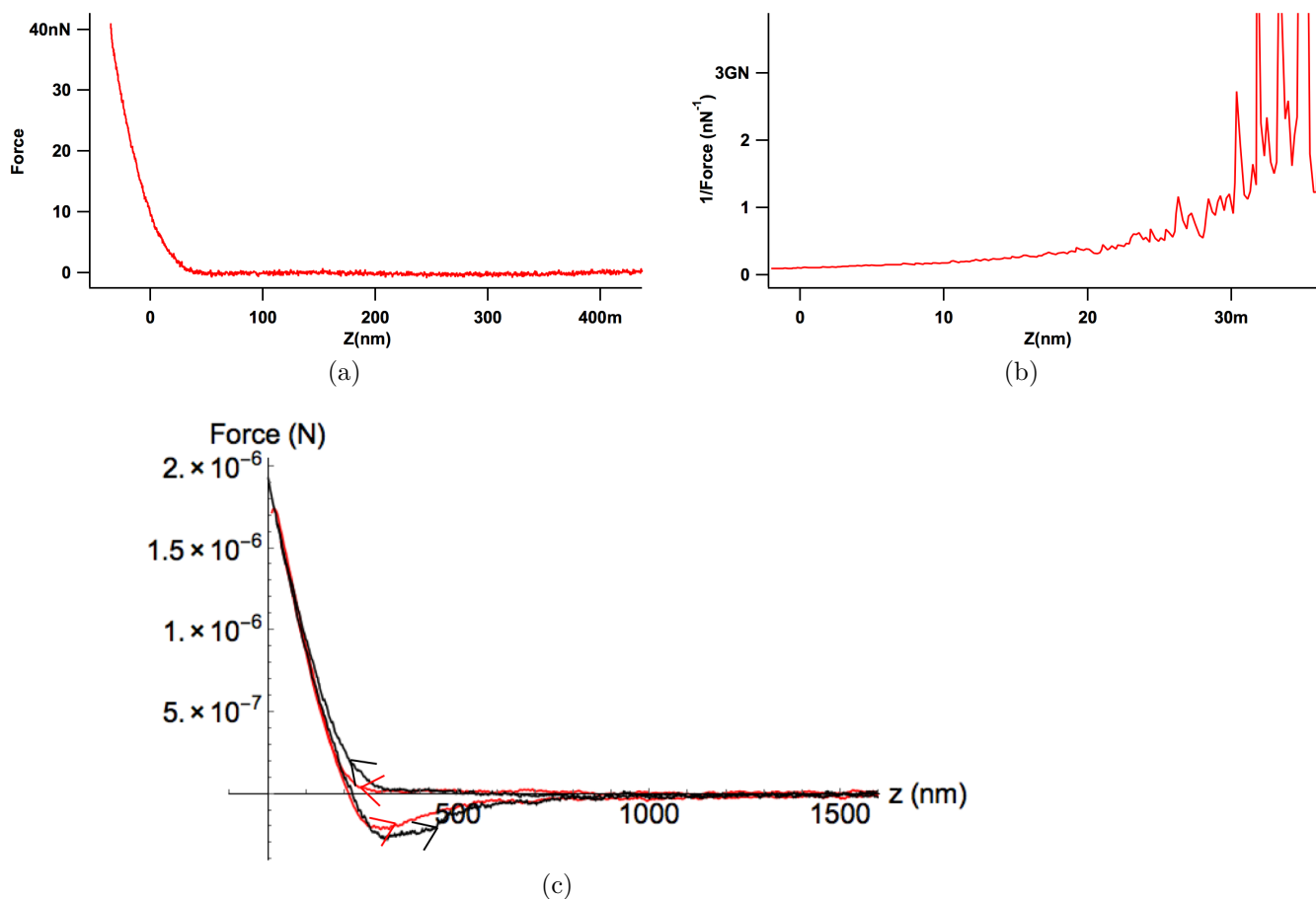


FIGURE 4.3.2 – a) Force statique associée à la mesure de  $G$  à 12 kHz présentée dans la Figure.3.3.1. Le zéro est défini à partir du zéro hydrodynamique. b) Inverse de la force statique versus la distance pointe-échantillon. c) Comparaison entre deux aller-retours à des vitesses différentes de déplacement. Cette courbe permet de vérifier que la réponse statique du liquide contribue à la force statique. L'aller-retour 1 (noir) a été fait avec une vitesse de déplacement de 50nm/s contre 100nm/s pour l'aller-retour 2 (rouge)

La force statique associée à la mesure de  $G$  à 12 kHz (présentée dans la Figure.3.3.1) est présentée dans la Figure.3.3.3a. Le zéro est défini à partir du zéro hydrodynamique. On remarque la présence d'une force statique pour des distances pointe-échantillon supérieures au zéro hydrodynamique. Cette force statique est également présente dans les expériences SFA. Cette force statique peut avoir deux origines : soit mécanique, due à un contact mécanique entre la pointe et l'échan-

tillon à cause d'une rugosité importante ou d'une impureté. Soit, hydrodynamique due à la vitesse d'approche ou de retrait de la sphère qui crée une faible force hydrostatique. Cette composante statique peut être approximé par la force de Reynolds :  $6\pi\eta v R^2/z$  où  $v$  est la vitesse de déplacement de l'échantillon, généralement 100nm/s. Afin de vérifier une contribution hydrostatique du liquide sur la force statique en  $1/z$ , il faut tracer l'inverse de la force statique. L'inverse de la force statique est présentée dans la Figure.3.3.3b. On voit que la courbe obtenue n'est pas linéaire, ce qui signifie que la contribution n'est a priori pas hydrostatique. Cependant, si l'on s'attarde sur la Figure.3.3.3c, qui représente des forces statiques aller-retour pour différentes vitesses de déplacement, on remarque que ce paramètre a une influence. La force statique est moins importante lors de la phase d'approche lorsque la vitesse de déplacement est plus importante. De même, lors de la phase de retrait. On ne peut donc pas exclure la contribution hydrostatique à la force statique. La force statique est sûrement due à la présence d'une rugosité importante. Le fait que la force dépende de la vitesse de déplacement signifie que nous sommes en train de sonder les propriétés viscoélastique de l'échantillon. Un point important à souligner est que, malgré la présence d'un liquide, il existe toujours une partie attractive lors de la phase de retrait. Cette composante attractive est en partie due à la présence de force d'adhésion. Comme c'est le cas dans la Figure.3.3.3.c, la portée des forces d'adhésion est supérieure à la distance  $Z_c$ . Pour nos mesures sans contact direct, il est donc préférable de les effectuer lors de la phase d'approche afin d'éviter toute autre contribution telles que des forces d'adhésion.

Les forces hydrodynamiques liées à l'avancée ou au retrait quasi-statique de la sphère n'ont à priori pas d'influence sur les impédances hydrodynamiques mesurées. Cependant on peut apercevoir dans la Figure.4.3.1 qu'à une distance sonde/échantillon d'environ 40nm, la mesure de  $G'$  s'écarte légèrement de la théorie. Cette distance correspond à la distance Afin de vérifier l'influence de la force statique sur la mesure dynamique, nous avons modélisé la partie positive force statique lors de la phase d'approche par un polynôme du second degré (de  $Z=40\text{nm}$  à  $Z=0$ ). Puis nous l'avons dérivé par rapport à la distance pointe/échantillon dans le but d'obtenir  $\frac{-dF}{dZ}$ . La Figure.4.3.3 présente la réponse hydrodynamique de la dissipation  $G''$  et de la raideur plus le gradient calculé  $G' + \frac{-dF}{dZ}$ . Il est alors flagrant de remarquer que l'écart à la théorie présenté dans la Figure.4.3.1 a totalement disparu.

Une des force des mesures linéaires étant de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à n'importe quelle fréquence, nous avons effectué une autre mesure des propriétés mécaniques du PDMS réticulé à 32kHz présenté dans la Figure.3.3.4. On retrouve le comportement en  $Z^{-5/2}$  pour la raideur  $G'$  et en  $Z^{-1}$  pour la dissipation  $G''$  à grandes distances. La comparaison à la théorie nous donne  $E'=2.8\text{MPa}$  et  $E''=0\text{MPa}$ . Le module d'Young mesuré est supérieur à ceux précédemment me-

surés. A de telles fréquences il est possible d'avoir une dépendance temporelle.

Les résultats présentés ici sont les meilleurs obtenus avec le Cypher. La présence d'interaction longue portée, que nous considérons d'origine électrostatique, a empêché les bonnes interprétations de la majorité de nos expériences. Nous n'avons toujours pas trouvé leurs provenances et réussit à les éliminer, malgré l'ajout de NaCl. Qui, pour les expériences FFM, avait annulé cette contribution électrostatique.

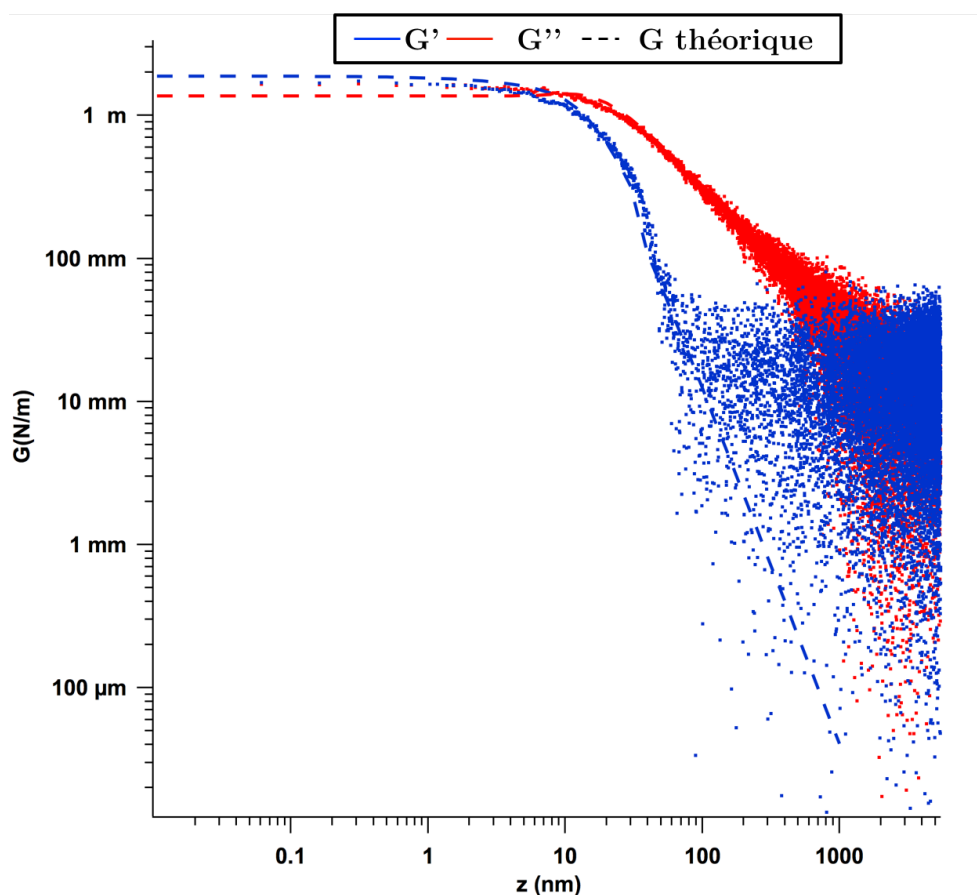


FIGURE 4.3.3 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 12kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie hydrodynamique plus le gradient associé au contact mécanique. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E' = 1.6\text{MPa}$  et  $E'' = 0.6\text{MPa}$ .

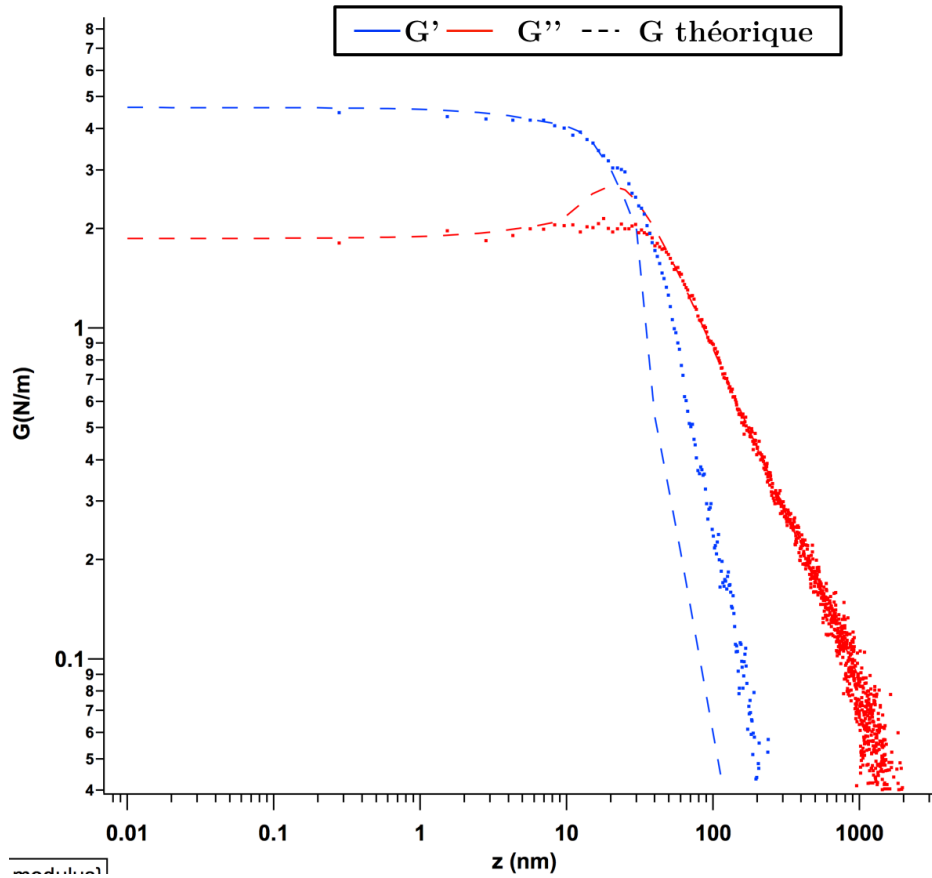


FIGURE 4.3.4 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'un échantillon de PDMS réticulé compliant mesurée à une fréquence de 32kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E'=2.8\text{MPa}$  et  $E''=0\text{MPa}$ .

## 4.4 Conclusion

Nous venons de démontrer expérimentalement qu'il est possible de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  avec un AFM commercial à des fréquences autres que les modes propres des leviers avec un système de détection « beam deflection ». Pour cela nous avons établi les critères auxquels doit répondre l'AFM commercial. Hormis la mesure sans contact direct, cela permet d'envisager l'étude d'interactions dépendantes du temps. Bien entendu il faut que la pointe ne soit pas soumise à des

instabilités mécaniques. L'étude d'un nanoménisque ne peut donc pas être effectuée avec un AFM commercial. Nous avons également démontré qu'il était possible de mesurer les propriétés mécaniques d'un échantillon mou sans contact direct en s'appuyant sur les expériences réalisées avec le SFA et le FFM. Cela donne alors accès à une grande communauté le moyen de mesurer de façon quantitative et locale les propriétés mécaniques d'éléments biologiques en milieu liquide. Cependant, il reste à prendre en compte la modélisation de l'excitation photothermique pour une mesure plus précise de la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$ . Il faut également contrôler de façon plus précise les surfaces mises en jeu pour éviter la pollution des mesures par d'autres interactions.

# Conclusion

Nous avons pu voir à travers cette thèse et des différents articles [74, 40, 73, 47, 39, 114], que le FFM est capable de mesurer simultanément la force statique, la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  dans tous les milieux tout en évitant les instabilités mécaniques, ce qui le définit comme un nano-SFA. Il permet d'allier les avantages du SFA et de l'AFM, et ainsi répondre au défi qu'est la mesure quantitative des propriétés mécaniques à des fréquences arbitraires à l'échelle nanométrique. Nous avons d'abord validé la méthode de mesure avec des interactions bien connues en l'absence de paramètre ajustable[40, 39]. Cela nous a permis de démontrer les capacités expérimentales de notre microscope.

Nous avons, par la suite, mené une étude sur l'influence de la fréquence d'oscillation d'un nanoménisque en mesurant simultanément la réponse statique et dynamique[74]. Nous avons, pour la première fois, mesuré la réponse statique complète d'un nanoménisque d'eau à l'échelle nanométrique grâce à la présence d'une contre-force qui maintient en temps réel la position de la pointe constante. Nous avons également, pour la première fois, démontré un régime hors équilibre pour un nanoménisque, oscillant à volume constant avec une ligne triple ancrée. La réponse du nanoménisque est alors fortement répulsive,  $G'=10\text{N/m}$  et la dissipation est moins importante que lorsque le nanoménisque est à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique est établi sur des temps longs. Le nanoménisque échange des molécules avec sa phase vapeur pour adapter ses rayons de courbure. La réponse mécanique du nanoménisque est alors caractéristique d'une interaction attractive. L'utilisation du FFM nous a permis d'interpréter théoriquement les mesures, grâce à l'utilisation d'une pointe unique, le comportement du nanoménisque étant extrêmement sensible aux états des surfaces, rayon de courbure de la pointe... Ces résultats démontrent l'importance d'adapter la fréquence de mesure à l'échantillon étudié, ce que permet de faire le FFM. De plus, à la vue de l'importance des changements observés dans les propriétés viscoélastiques ( $G'=\pm 10\text{N/m}$  à hautes fréquences) de l'eau à l'échelle nanométrique cela ouvre une perspective plus large, puisque les nanoménisques sont maintenant connus pour être importants dans les interactions de surface, non seulement à différentes échelles, mais aussi à des échelles de temps différentes, dans de nombreux domaines.



Nous avons également démontré, pour la première fois, à l'échelle micrométrique, la mesure sans contact direct de propriétés mécaniques d'échantillon mou et délicat. Nous avons vu que les échantillons mous et délicats ne peuvent pas être mesurés par une technique impliquant un contact direct. Notamment dû à la présence de forces de surfaces qui dans le cas de tels échantillons sont plus importantes que les forces volumiques d'intérêt. A l'aide des avantages du FFM, qui se définit comme un nano-SFA, nous avons pu transférer la technique de mesure sans contact direct développée par E.Charlaix, à l'échelle micrométrique. La mesure sans contact direct permet d'éviter les effets de surfaces et donc toutes les complications qu'elles engendrent. Elle permet la mesure non ambiguë des propriétés mécaniques en matière molle. La mesure sans contact direct donne la possibilité de régler la portée de l'indentation en fonction de la viscosité du fluide utilisé, le rayon de la pointe et la fréquence de mesure. Il est donc possible de s'adapter à différents échantillons. Nous avons démontré sa faisabilité grâce à l'étude d'un échantillon de PDMS menée simultanément par FFM, SFA et par indentation directe.

Afin de pouvoir faire profiter au plus grand nombre cette technique de mesure et ainsi permettre la mesure quantitative de propriétés mécaniques en matières molles, nous avons transféré et démontré la mesure sans contact direct sur un AFM commercial. Nous avons établi les critères nécessaires à un AFM commercial pour mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires. Nous avons choisi le Cypher de chez Asylum Research qui répond parfaitement aux critères établis sans aucune modification. Nous avons démontré qu'il était possible de mesurer les propriétés mécaniques d'un échantillon mou sans contact direct en s'appuyant sur les expériences réalisées avec le SFA et le FFM. Mais également nous avons démontré expérimentalement qu'il est possible de mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  avec un AFM commercial à des fréquences autres que les modes propres des leviers avec un système de détection « beam deflection ».

# Perspectives

Cette thèse fournit tous les outils nécessaires à l'étude quantitative de propriétés mécaniques. Tout d'abord en ayant établi des critères permettant de choisir un AFM commercial pouvant mesurer la raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  à des fréquences arbitraires. Mais aussi en fournissant un protocole de fabrication de sondes colloïdales, ce qui permet aux utilisateurs d'être totalement autonomes (Annexe B). Il reste indispensable d'établir un nouveau protocole de calibration incorporant la méthode d'excitation photothermique qui diffère fortement d'une excitation piézoacoustique. Les résultats de cette thèse ouvrent donc de nouvelles perspectives sur la mesure quantitative de propriétés mécaniques à des fréquences arbitraires en particulier en biologie.

En perspective de ce travail de thèse nous proposons une mesure sans contact de propriétés mécaniques sur des cellules vivantes réalisée à l'ESRF avec le Cypher.

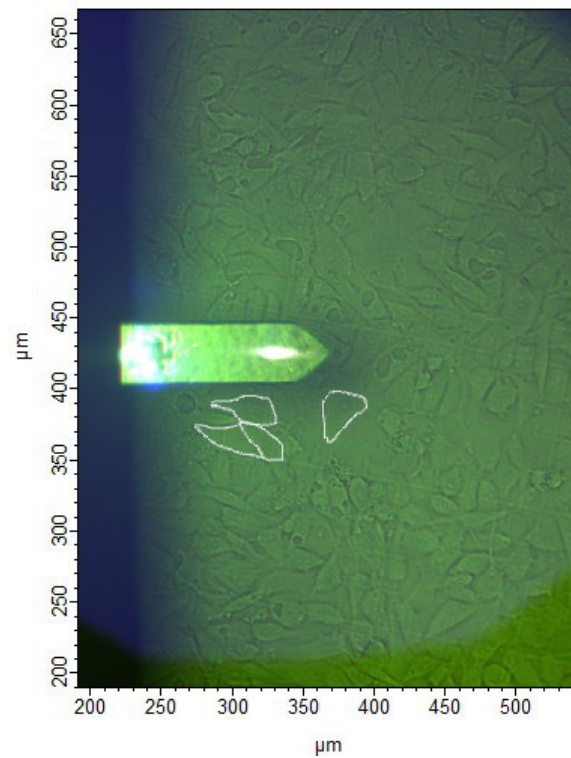


FIGURE 4.4.1 – Vue du cypher lors de la mesure sans contact sur des cellules F98 vivantes. Des cellules sont délimitées par un trait blanc continu.

La Figure.4.4.1 présente la vue du cypher lors de la mesure sans contact sur des cellules de rats vivantes F98. La Figure.4.4.2 présente la force statique associée à la mesure sans contact sur les cellules vivantes. La mesure a été effectuée avec un levier de raideur  $k=4.2\text{N/m}$ , muni d'une sphère de  $5\mu\text{m}$ . La fréquence de résonance du levier dans l'eau est de  $50\text{kHz}$  avec un facteur de qualité de  $Q=4$ .

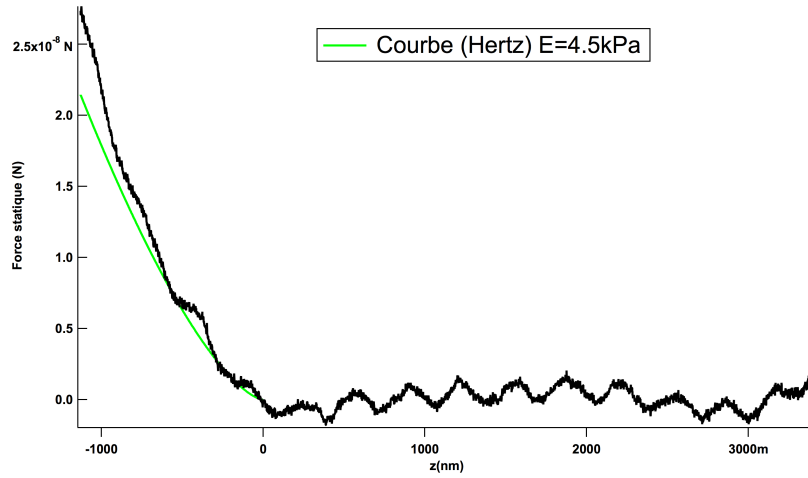


FIGURE 4.4.2 – Force statique associée à la mesure sans contact sur des cellules vivantes. Le zéro est déterminé à partir du zéro hydrodynamique. La force statique est comparée à une courbe d’indentation modélisée selon la théorie de Hertz avec un module d’Young de  $E=4.5\text{kPa}$ . Les oscillations spatiales sont dues à des interférences (probablement la réflexion du laser sur le levier et sur l’échantillon).

La force statique est comparée à une courbe d’indentation modélisée selon la théorie de Hertz avec un module d’Young de  $E=4.5\text{kPa}$ . L’ordre de grandeur du module d’Young obtenu est tout à fait cohérent avec ce que l’on attend pour une cellule.

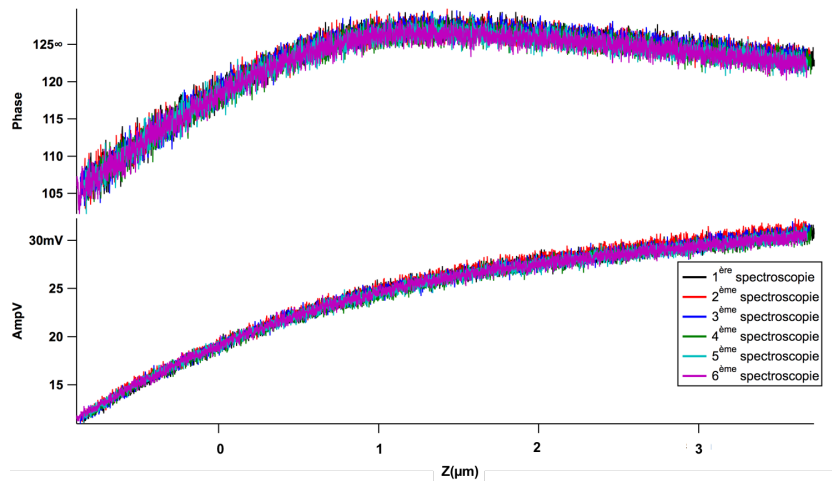


FIGURE 4.4.3 – Amplitude et la phase pour plusieurs spectroscopies effectuées au même endroit sur une cellule

La Figure.4.4.3 présente l'amplitude et la phase pour plusieurs spectroscopies à la même fréquence effectuées au même endroit sur une cellule. L'amplitude et la phase pour toutes les spectroscopies sont strictement les mêmes. Un constat que nous pouvons établir est que l'expérience est reproductible. La raideur  $G'$  et la dissipation  $G''$  obtenues par la transformation linéaire de l'amplitude et de la phase donnerons donc le même résultat pour toutes les spectroscopies.

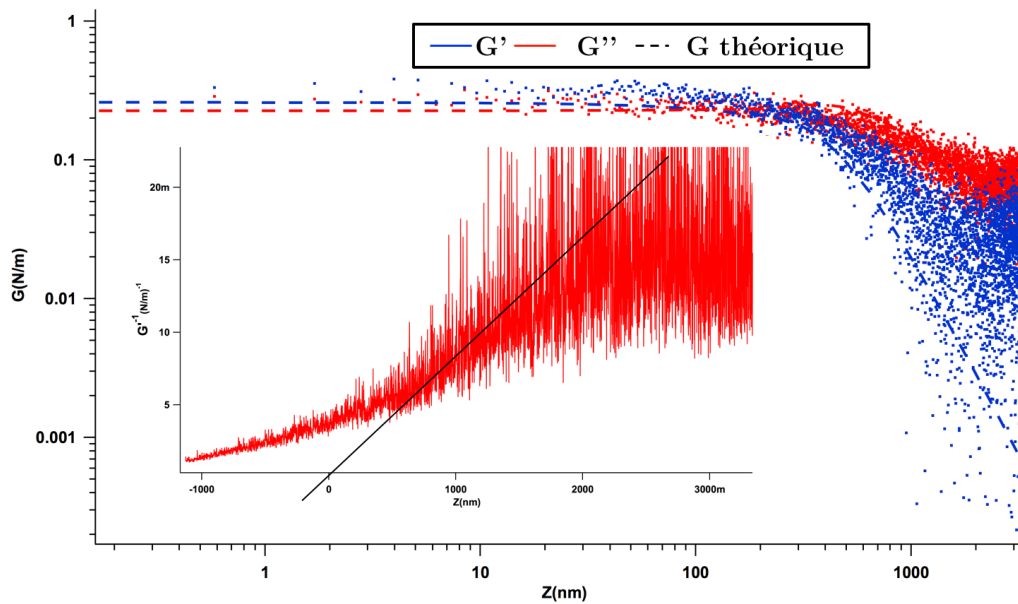


FIGURE 4.4.4 – Impédance hydrodynamique  $G$  en fonction de la distance  $z$  en présence d'une cellule vivante F98 mesurée à une fréquence de 54kHz avec une sonde de  $5\mu\text{m}$  de rayon durant la phase d'approche représentée en échelles logarithmiques. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs données par la théorie. Le seul paramètre ajustable est le module d'Young complexe. L'ajustement donne  $E'=40\text{kPa}$  et  $E''=4\text{kPa}$ . Le zéro est déterminé à partir du tracer de  $G''^{-1}$ .

La Figure.4.4.4 présente la mesure sans contact à 54kHz de la raideur  $G'$  et de la dissipation  $G''$  et de  $G''^{-1}$  en figure incrustée, sur des cellules vivantes. Le premier constat que nous pouvons établir est que la mesure est sensible à la présence d'une cellule. En l'absence de cellule la raideur  $G'$  serait nulle jusqu'au contact mécanique comme cela était le cas pour la mesure de l'effet de proximité sur les interactions hydrodynamiques dans le Chapitre1. Le zéro des courbes est déterminé à partir du zéro hydrodynamique, cf la courbe de  $G''^{-1}$  dans la Figure.4.4.4. L'ajustement du module d'Young complexe nous donne  $E'=40\text{kPa}$  et  $E''=4\text{kPa}$ . Le module d'Young

---

ainsi déterminé à 54kHz est donc 10 fois plus important que le module d'Young statique.



# **Annexes**





# Annexe A

## Précision sur le FFM

### A.1 Fonctionnement de la boucle de contre réaction

Dans l'équation Eq.1.3.1, les coefficients  $p$ ,  $d$  et  $i$  sont présentés comme étant des paramètres physique. Comment des gains électroniques peuvent-ils avoir une influence sur un système physique ? Dans cette section nous tenterons de répondre à cette question et nous allons voir également comment la boucle de contre réaction PID peut modifier la fonction de transfert du levier.

### A.2 Le contrôleur PID du point de vue de l'électronique

Un contrôleur permet la régulation en boucle fermée d'une grandeur physique. Il est basé sur un signal d'erreur<sup>1</sup> que l'on cherche à minimiser. La consigne à envoyer au système est déterminée en calculant le proportionnel ( $P$ ), l'intégrale ( $I$ ) et la dérivée ( $D$ ) du signal d'erreur qui sont ensuite sommés pour créer le signal de consigne.

- Action du  $P$  ( $\emptyset$ ) : dans un premier temps le  $P$  a pour but d'augmenter la réponse du système et donc de réduire l'erreur mais ne permet pas de réduire l'erreur statique. Elle peut être réduite mais cela au détriment de la stabilité du système. Une augmentation du  $P$  peut entraîner un dépassement important.
- Action du  $I$  ( $s^{-1}$ ) : son action principale est de réduire l'erreur statique. Elle agit également comme un filtre passe bas, ce qui n'est pas toujours un avantage pour les systèmes dynamiques comme notre *FFM*. Cependant, le

---

1. Erreur( $\varepsilon$ )=intensité mesurée-consigne= $V_{in} - V_{set}$

système peut devenir instable et sa réponse bien moins rapide avec un temps d'établissement plus important.

- Action du  $D(s)$  : son action principale est de diminuer le dépassement et de diminuer le temps d'établissement, mais n'influence pas le temps de montée. Une valeur trop importante peut ralentir la réponse du système.

Dans le cas du contrôleur que nous utilisons (Stanford SR850) le signal de sortie est le suivant :

$$V_{ps} = p_{\text{électronique}} \left( 1 + i_{\text{électronique}} \int dt + d_{\text{électronique}} \frac{d}{dt} \right) (V_{in} - V_{set}) \quad (\text{A.2.1})$$

$p_{\text{électronique}}$  est alors un gain proportionnel sans unité,  $i_{\text{électronique}}$  est un gain intégral en  $s^{-1}$  et  $d_{\text{électronique}}$  est un gain dérivé en  $s$ . Nous verrons par la suite comment ces paramètres peuvent être interprétés comme un système physique réel.

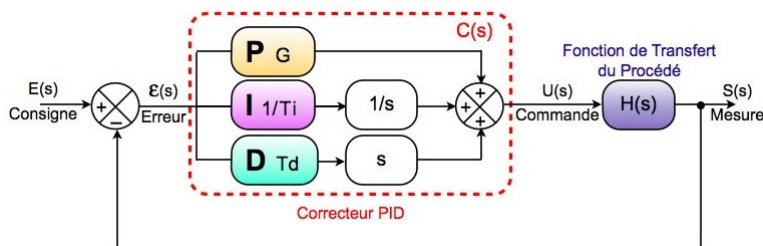


FIGURE A.1 – Principe de fonctionnement du contrôleur PID en parallèle en transformée de Laplace. Où I et D sont implicitement dépendants de  $P_{\text{électronique}}$ .

En automatique il est préférable de réécrire l'équation A.2.1 sous la forme d'une fonction de transfert, soit :

$$G_{pid}(s) = \frac{V_{ps}}{\varepsilon} = p_{\text{électronique}} \left( \frac{i_{\text{électronique}} + s + d_{\text{électronique}} s^2}{s} \right) \quad (\text{A.2.2})$$

Cette fonction de transfert va alors nous permettre de calculer la fonction de transfert totale de l'asservissement,  $H(s)$  (Figure A.3) :

$$H(s) = \frac{V_{ps}}{V_{set}} = \frac{G_{pid}(s)}{1 + \mu(s)} \quad (\text{A.2.3})$$

avec  $\mu(s)$  le produit de boucle de l'asservissement :

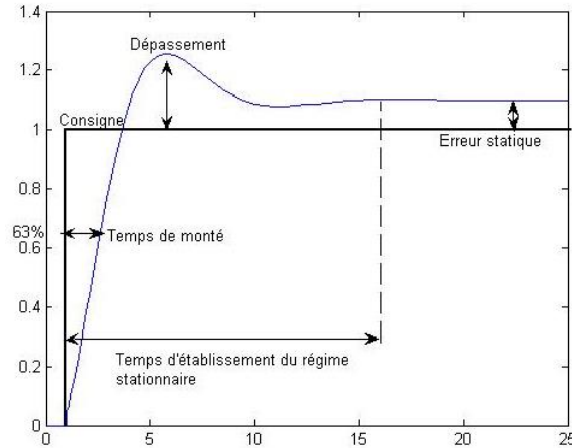


FIGURE A.2 – Réponse à une consigne du type échelon d'une boucle d'asservissement

FIGURE A.3 – Schéma fonctionnel complet de l'asservissement du FFM

$$\mu(s) = G_{pid}(s) \times \frac{S_{piézo}}{S_{interferomètre}} G_{levier}(s) \quad (\text{A.2.4})$$

où  $S_{interferomètre}$  et  $S_{piézo}$  sont respectivement, en  $m/V$ , la sensibilité de la cavité Fabry-Perrot et la sensibilité de l'élément piézoélectrique. Une sensibilité  $S_{interferomètre}$  importante, entraîne donc des gains importants qui peuvent rendre instable le système. Le levier peut alors rentrer en oscillation.

Le levier a une dynamique propre de constante dont nous pouvons définir une constante de temps  $\tau_s = 2Q/\omega_0$ . La fonction de transfert du levier peut alors être définie le plus simplement possible comme :

$$G_{levier}(s) = \frac{1}{1 + \tau_s s} \quad (\text{A.2.5})$$

C'est à dire que nous ne considérons un levier amorti hors de la pulsation de résonance et de ses harmoniques. Maintenant que la fonction de transfert de l'asservissement est bien définie il convient d'étudier la stabilité de la boucle fermée. Cela revient à dire que l'on veut que  $V_{ps}$  ne diverge pas, même lors de la condensation du pont capillaire. La stabilité du système revient à étudier :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \varepsilon(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s\varepsilon(s)$$

Dans le cadre de l'automatisme, l'apparition du pont capillaire peut être simulée par un signal  $V_{set}$  de type échelon :

$$V_{set} = \frac{V_0}{s}$$

et donc la stabilité du système revient à étudier, en utilisant les équations Eqs.A.2.2,A.2.3 et A.2.5 :

$$\lim_{s \rightarrow 0} s \frac{1}{1 + \mu} V_{set} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{V_0}{1 + \left(\frac{1}{1 + \tau_s s}\right) \frac{S_{piézo}}{S_{interferomètre}} G_{pid}} = 0$$

On voit que la présence du terme intégrale, ici  $\frac{1}{s}$ , avec la présence de petites fréquences permet de stabiliser le système et d'éviter le saut au contact dû à la condensation du pont capillaire. Car  $\lim_{s \rightarrow 0} G_{pid}(s)$  tend vers  $+\infty$  grâce au terme  $\frac{1}{s}$  du terme intégrale présent dans l'équation A.2.2. Le système tend donc vers  $\varepsilon = 0$ , ce qui signifie que le système est à l'équilibre. Et donc que la déflexion du levier est maintenue nulle. Dans notre cas, nous avons choisi d'envoyer la consigne échelon dans le système par la tension de consigne  $V_{set}$ . Cela représente une petite astuce de calcul. Expérimentalement, pour être certain que notre boucle fermée fonctionne correctement, il est plus aisé de faire croire au système à l'apparition d'un pont capillaire en changeant subitement la tension de consigne, que de réaliser réellement la condensation du pont capillaire, au risque de faire heurter la pointe sur la surface si notre asservissement ne fonctionne pas correctement. De plus, nous ne tenons pas compte de la fonction de transfert du levier  $G_{levier}(s)$  car elle représente un pôle très rapide et donc n'a que très peu d'influence sur le système pour des petites fréquences de travail. Car pour rappel,  $\tau_s$  est le temps caractéristique du système levier plus pointe de l'ordre de la microseconde. Ici le temps  $t$ , ou en fonction de Laplace  $s$ , représente le temps nécessaire entre deux asservissements. C'est à dire le temps nécessaire à l'application d'une nouvelle force.

Dans l'équation A.2.3 on voit que la fonction de transfert peut diverger si le produit de boucle  $\mu(s)$  passe par -1. ce qui impliquerait que le système ne serait alors plus stable. Pour éviter cela il convient alors d'avoir  $\mu(s) > 0$ . C'est à dire que suivant sur quelle pente de la frange d'interférence où nous nous plaçons (S+ ou S- cf Figure.1.1.7) il faudra adapter le signe des gains PID pour avoir  $\mu(s) > 0$ .

### A.3 Lien entre l'électronique et le système physique

Nous avons vu dans les sections précédentes que les paramètres  $p$ ,  $i$  et  $d$  agissaient à la fois dans l'électronique et à la fois sur le levier de manière mécanique. Par exemple dans l'électronique le terme proportionnel agit comme un gain sans unité alors que sur le système mécanique il semblerait agir comme un coefficient de raideur en N/m (Eq.1.3.6). Mais quelles sont leurs liens ? Reprenons le schéma

de principe présenté figure A.3, avec seulement un contrôleur proportionnel et la tension de consigne fixée à zéro,  $V_{set}=0$ , pour simplifier les calculs. Nous avons alors pour le correcteur proportionnel :

$$p_{\text{électronique}}(V_{in} - V_{set}) = p_{\text{électronique}}\epsilon = V_{ps} \quad (\text{A.3.1})$$

La tension d'entrée  $V_{in}$  est reliée à la position de la pointe  $X_{\text{pointe}}$  par la sensibilité  $S_{\text{interferomètre}}(m/V)$  de la cavité Fabry-Perrot créée entre la fibre optique et la pointe suivant l'équation suivante :

$$\Delta X_{\text{pointe}} = \Delta V_{in} \cdot S_{\text{interferomètre}} \quad (\text{A.3.2})$$

Le déplacement  $X_{ps}$  de la base du levier est relié à la tension de consigne du contrôleur PID  $V_{ps}$  par la calibration de l'élément piézoélectrique  $S_{\text{piézo}} = 25 \text{ nm}/V$  et est donné par l'équation suivante :

$$\Delta X_{ps} = \Delta V_{ps} \cdot S_{\text{piézo}} \quad (\text{A.3.3})$$

en utilisant l'équation A.3.1 nous obtenons :

$$\Delta X_{ps} = p_{\text{électronique}} \Delta V_{in} \cdot S_{\text{piézo}}$$

$$\Delta X_{ps} = p_{\text{électronique}} \cdot \Delta X_{\text{pointe}} \frac{S_{\text{piézo}}}{S_{\text{interferomètre}}}$$

$$\Delta X_{ps} = B \cdot \Delta X_{\text{pointe}}$$

soit

$$B = p_{\text{électronique}} \frac{S_{\text{piézo}}}{S_{\text{interferomètre}}}$$

La force appliquée à la pointe par le PID est alors :

$$F_{\text{pid}} = k \Delta X_{ps} = kB \Delta X_{\text{pointe}} = p_{\text{physique}} \Delta X_{\text{tip}}$$

Nous voyons donc que quand nous avons un  $p_{\text{électronique}}$  ( $\emptyset$ ) (cf équation A.2.1) il agit comme  $p_{\text{physique}}$  (N/m) (cf équation 1.3.3) sur la pointe avec :

$$p_{\text{physique}} = k \cdot p_{\text{électronique}} \frac{S_{\text{piezo}}}{S_{\text{interferomètre}}} \quad (\text{A.3.4})$$

Il en est de même pour les termes intégrale  $i$  (N/m.s) et dérivée  $d$  (N.s/m). L'ordre de grandeur typique de  $p_{\text{physique}}$  est généralement de l'ordre  $3.10^{-2} \text{ N}/m$  pour un  $p_{\text{électronique}}$  de 1.2, un coefficient de raideur de  $2.7 \text{ N}/m$  et  $S_{\text{interferomètre}}$  généralement égale à  $500 \text{ nm}/V$ . Le terme proportionnel n'a, a priori, que peu d'influence sur le système. Toute fois il est important que la boucle de contre-réaction soit activé lors de la calibration des différents paramètres pour la mesure de  $G'$  et  $G''$ .



## Annexe B

# Précision sur les sondes colloïdale

### B.1 Fabrication des sondes colloïdales

L'achat de sondes colloïdales chez des fabricants tels que Novascan peut coûter très cher à long terme. La fabrication des sondes colloïdales reste alors une solution peu onéreuse à condition d'avoir quelques prérequis. Nous proposons dans cette partie une méthode de fabrication de sondes colloïdales avec un AFM, ici un MFP-3D de chez Asylum Research. Mais la solution que nous proposons ici reste réalisable avec tous les AFMs commerciaux. Cela permettra donc aux utilisateurs d'être parfaitement autonome. Les points cruciaux dans ce genre de fabrication sont la quantité de colle déposée sur le levier sans pointe ainsi que la qualité et la sphéricité des sphères qui peut être contrôlée au microscope électronique à balayage (MEB). Dans notre cas les sphères sont commandées chez ThermoFisher Scientific. L'utilisation d'un AFM présente différents avantages. Premièrement il intègre des systèmes de déplacement et une optique très précis. Deuxièmement, son système de mesure de force nous permettra de contrôler la quantité de colle déposée sur le levier. Ce dernier point est crucial puisque qu'un manque de colle affectera la tenue mécanique de la sphère avec le levier et un surplus de colle verra le risque que la sphère ne soit pas au bon endroit sur le levier et qu'elle se retrouve recouverte de colle. Pour déposer de la colle sur l'extrémité d'un levier il n'y a pas d'autre choix que de tremper le levier dans une goutte de colle. Ce qui entraîne inéluctablement un saut au contact qui voit comme résultat le levier tremper entièrement dans la colle. En utilisant la contre réaction agissant sur la distance pointe-échantillon, basé soit sur la déflexion de la pointe par exemple, il devient très facile d'éviter que tout le levier se retrouve engloutit par la colle. Dès lors, quand le levier rentre en contact avec la colle il est aussitôt retiré grâce au système de contre réaction et une toute petite quantité de colle est déposée sur le levier (cf Figure.B.1). Dans le but de quantifier la masse de colle déposée sur le levier,



l'utilisation de la réponse en amplitude se révèle extrêmement utile, cf Figure.B.2. En enregistrant, les spectres avant/après et en utilisation la relation  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{tot}}}$  la masse ajoutée est facilement connue. Une fois la quantité de colle déposée souhaité il convient de venir coller une sphère à l'extrémité libre du levier. Afin de limité le temps entre la dépose de la colle et le collage, les sphères ont été déposées à proximité de la colle sur le même substrat. Cette partie est également crucial puisqu'il convient d'avoir des sphères qui ne sont pas trop proches les unes des autres pour pouvoir facilement en coller une seule sur le levier. Pour ce faire il convient de venir tremper l'extrémité d'une pince dans la fiole contenant les sphères. Par capillarité, un nombre important de sphères seront fixé sur la pince. Pour les déposer sur le substrat, il suffit de tapoter la pince sur le substrat à différent endroit en sachant que la majorité des sphères tombera dès la première fois. Avant de coller la sphère il convient de trouver une sphère. Cette étape est facilement réalisable avec les optiques AFM. Une fois la sphère trouvée il faut la coller à l'extrémité du levier. Cette étape peut être plus ou moins délicate. Dans le cas du MFP-3D, cela est aisé puisqu'il dispose d'une vue du dessous de l'échantillon (à condition que celui-ci soit transparent i.e. lame de verre) comme présenté dans la Figure.B.3. Une fois la sphère collée, il est possible de connaitre le rayon de la sphère en imageant la sonde au MEB. Il est préférable de les imager après les expériences pour ne pas changer les états de surfaces. Maintenant que la sonde est terminée il est possible de faire un dépôt sur la sphère pour essayé de contrôler au mieux les états de surfaces et rendre la sonde conductrice.

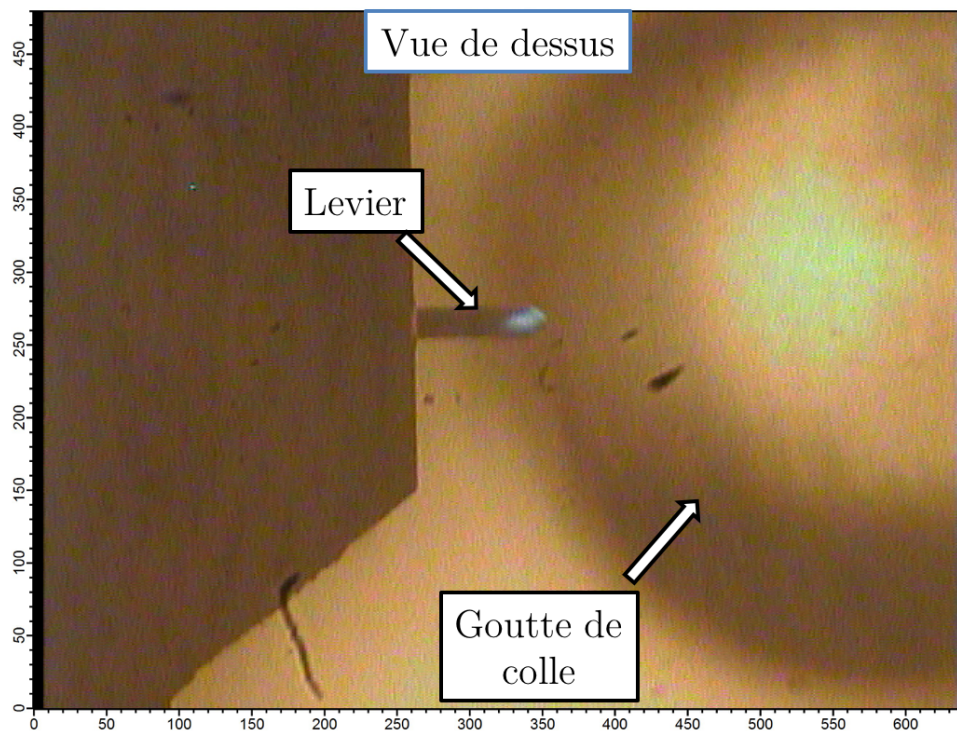


FIGURE B.1 – Le levier est approché d’une goutte de colle, déposée à l’aide d’une tête d’épingle, avec un système de contre réaction sur la distance pointe-échantillon pour limité la quantité de colle déposée sur le levier.

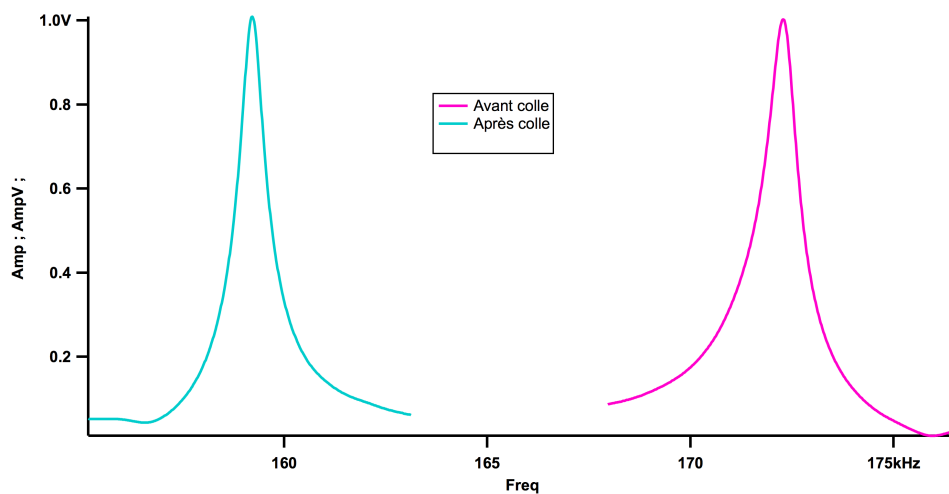


FIGURE B.2 – Spectres avant/après la dépose de la colle sur le levier. Les spectres grâce à la relation  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{tot}}}$  permettent de déduire la quantité de colle déposée.

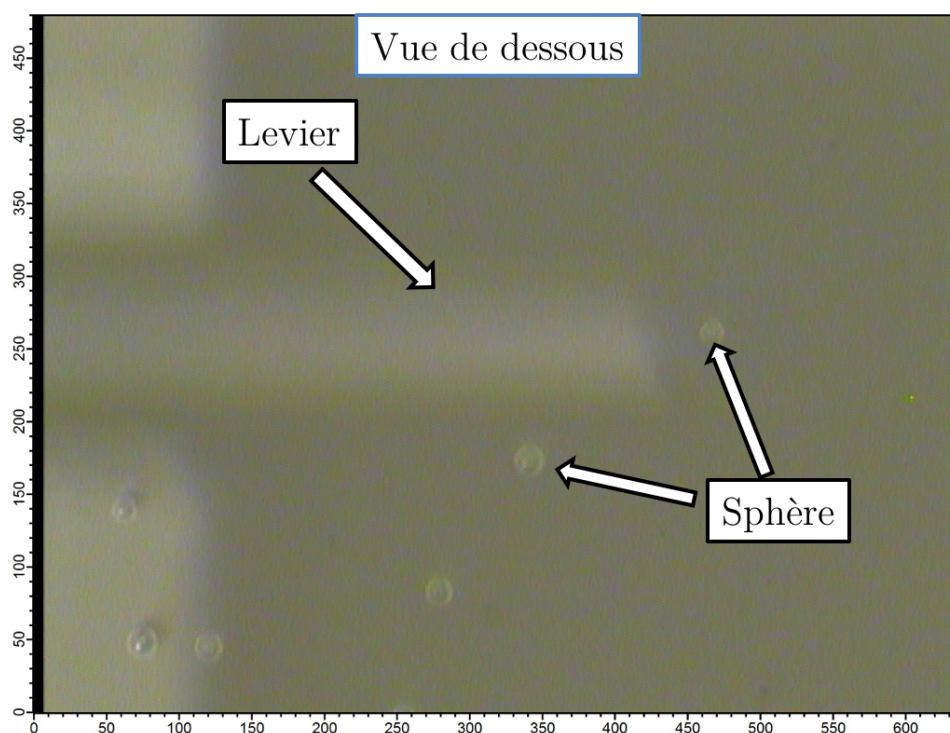


FIGURE B.3 – Vue du dessous de l'échantillon avec le MFP-3D.

# Bibliographie

- [1] L Kuipers and JWM Frenken. Jump to contact, neck formation, and surface melting in the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 70(25) :3907, 1993.
- [2] Ricardo Garcia and Alvaro San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 60(7) :4961, 1999.
- [3] Jose R Lozano and Ricardo Garcia. Theory of multifrequency atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 100(7) :076102, 2008.
- [4] Ricardo Garcia and Elena T Herruzo. The emergence of multifrequency force microscopy. *Nature nanotechnology*, 7(4) :217–226, 2012.
- [5] Mario S Rodrigues, Luca Costa, Joel Chevrier, and Fabio Comin. Why do atomic force microscopy force curves still exhibit jump to contact? *Applied Physics Letters*, 101(20) :203105, 2012.
- [6] Lydéric Bocquet, Elisabeth Charlaix, and Frédéric Restagno. Physics of humid granular media. *Comptes Rendus Physique*, 3(2) :207–215, 2002.
- [7] L Bocquet, E Charlaix, S Ciliberto, and J Crassous. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396(6713) :735–737, 1998.
- [8] Vincent Richefeu, Moulay Said El Yousoufi, Robert Peyroux, and Farhang Radjai. A model of capillary cohesion for numerical simulations of 3d poly-disperse granular media. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 32(11) :1365–1383, 2008.
- [9] Fabien Marche. Derivation of a new two-dimensional viscous shallow water model with varying topography, bottom friction and capillary effects. *European Journal of Mechanics-B/Fluids*, 26(1) :49–63, 2007.
- [10] KB Jinesh and JWM Frenken. Capillary condensation in atomic scale friction : how water acts like a glue. *Physical review letters*, 96(16) :166103, 2006.

- [11] L Sirghi. Effect of capillary-condensed water on the dynamic friction force at nanoasperity contacts. *Applied Physics Letters*, 82(21) :3755–3757, 2003.
- [12] Pierre Barthelemy, Mher Ghulinyan, Zeno Gaburro, Costanza Toninelli, Lorenzo Pavesi, and Diederik S Wiersma. Optical switching by capillary condensation. *Nature Photonics*, 1(3) :172–175, 2007.
- [13] JTW Yeow and JPM She. Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor. *Nanotechnology*, 17(21) :5441, 2006.
- [14] LJD Frink, AG Salinger, MP Sears, JD Weinhold, and AL Frischknecht. Numerical challenges in the application of density functional theory to biology and nanotechnology. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(46) :12167, 2002.
- [15] Yoshihisa Watanabe, Yoshikazu Nakamura, JT Dickinson, and SC Langford. Changes in air-exposed fracture surfaces of silicate glasses observed by atomic force microscopy. *Journal of non-crystalline solids*, 177 :9–25, 1994.
- [16] Hugo K Christenson and Jacob N Israelachvili. Growth of ionic crystallites on exposed surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 117(2) :576–577, 1987.
- [17] Elisabeth Charlaix and Matteo Ciccotti. Capillary condensation in confined media. *arXiv preprint arXiv :0910.4626*, 2009.
- [18] Elisabeth Charlaix and Jérôme Crassous. Adhesion forces between wetted solid surfaces. *The Journal of chemical physics*, 122(18) :184701, May 2005.
- [19] Jérôme Crassous, Elisabeth Charlaix, and Jean-Luc Loubet. Nanoscale Investigation of Wetting Dynamics with a Surface Force Apparatus. *Physical Review Letters*, 78(12) :2425–2428, 1997.
- [20] Jérôme Crassous, Matteo Ciccotti, and Elisabeth Charlaix. Capillary force between wetted nanometric contacts and its application to atomic force microscopy. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27(7) :3468–73, April 2011.
- [21] Jérôme Crassous. *Etude d'un pont liquide de courbure nanométrique : propriétés statiques et dynamiques*. PhD thesis, 1995.
- [22] S Leroy and E Charlaix. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics*, 674 :389–407, 2011.
- [23] Yuan-cheng Fung. *Biomechanics : mechanical properties of living tissues*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] Jonathan A Brant and Amy E Childress. Membrane-colloid interactions : comparison of extended dlvo predictions with afm force measurements. *Environmental Engineering Science*, 19(6) :413–427, 2002.

- 
- [25] Baohua Ji and Huajian Gao. Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(9) :1963–1990, 2004.
- [26] Nuri N Mohsenin et al. Physical properties of plant and animal materials. vol. 1. structure, physical characteristics and mechanical properties. *Physical properties of plant and animal materials. Vol. 1. Structure, physical characteristics and mechanical properties.*, 1, 1970.
- [27] Robert Langer and David A Tirrell. Designing materials for biology and medicine. *Nature*, 428(6982) :487–492, 2004.
- [28] Sandra Oerther, Herve Le Gall, Elisabeth Payan, François Lapique, Nathalie Presle, Patrick Hubert, Jean Dexheimer, Patrick Netter, and Françoise Lapique. Hyaluronate-alginate gel as a novel biomaterial : Mechanical properties and formation mechanism. *Biotechnology and bioengineering*, 63(2) :206–215, 1999.
- [29] Bharat Bhushan. Mechanical properties of nanostructures. In *Springer Handbook of Nanotechnology*, pages 1305–1338. Springer, 2007.
- [30] William N Sharpe Jr. Mechanical properties of mems materials. *The MEMS handbook*, 20013566, 2001.
- [31] YOUNG-YON KIM. Microstructural evolution and mechanical properties of a forged gamma titanium aluminide alloy. *Acta metallurgica et materialia*, 40(6) :1121–1134, 1992.
- [32] Olivier Bonneau, Mohamed Lachemi, Eric Dallaire, Jerome Dugat, and P-C Aïtcin. Mechanical properties and durability of two industrial reactive powder concretes. *ACI Materials journal*, 94(4) :286–290, 1997.
- [33] Robert F Landel and Lawrence E Nielsen. *Mechanical properties of polymers and composites*. CRC Press, 1993.
- [34] H Nakayasu, H Markovitz, and DJ Plazek. The frequency and temperature dependence of the dynamic mechanical properties of a high density polyethylene. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, 5(1) :261–283, 1961.
- [35] Frank S Bates. Block copolymers near the microphase separation transition. 2. linear dynamic mechanical properties. *Macromolecules*, 17(12) :2607–2613, 1984.
- [36] Joseph C Barbenel and JH Evans. The time-dependent mechanical properties of skin. *Journal of Investigative Dermatology*, 69(3) :318–320, 1977.
- [37] D Rugar, HJ Mamin, and Peter Guethner. Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 55(25) :2588–2590, 1989.

- [38] Luca Costa, Mario S Rodrigues, Simon Carpentier, Pieter Jan van Zwol, Joel Chevrier, and Fabio Comin. Comparison between atomic force microscopy and force feedback microscopy static force curves. *arXiv preprint arXiv :1306.2775*, 2013.
- [39] Simon Carpentier, Mario S Rodrigues, and Joël Chevrier. Variable frequency characterization of interaction at nanoscale in linear dynamic afm : an ffm primer. *arXiv preprint arXiv :1412.2640*, 2014.
- [40] Simon Carpentier, Mario S Rodrigues, Elisabeth Charlaix, and Joel Chevrier. Proximity effect on hydrodynamic interaction between a sphere and a plane measured by force feedback microscopy at different frequencies. *Applied Physics Letters*, 107 :044101, 2015.
- [41] Markus Vogel, Bernhard Stein, Hakan Pettersson, and Khaled Karrai. Low-temperature scanning probe microscopy of surface and subsurface charges. *Applied Physics Letters*, 78(17) :2592–2594, 2001.
- [42] Aurelien Cuche, Aurelien Drezet, Yannick Sonnefraud, Orestis Faklaris, Francois Treussart, Jean-Francois Roch, and Serge Huant. Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Optics express*, 17(22) :19969–19980, 2009.
- [43] Emmanuel Rousseau, Alessandro Siria, Guillaume Jourdan, Sebastian Volz, Fabio Comin, Joël Chevrier, and Jean-Jacques Greffet. Radiative heat transfer at the nanoscale. *Nature Photonics*, 3(9) :514–517, 2009.
- [44] Guillaume Jourdan, Astrid Lambrecht, Fabio Comin, and Joël Chevrier. Quantitative non-contact dynamic casimir force measurements. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(3) :31001, 2009.
- [45] Jeffrey L Hutter and John Bechhoefer. Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments*, 64(7) :1868–1873, 1993.
- [46] Mario S Rodrigues, Luca Costa, Joël Chevrier, and Fabio Comin. System analysis of force feedback microscopy. *Journal of Applied Physics*, 115(5) :054309, 2014.
- [47] Miguel V Vitorino, Simon , Luca Costa, and Mario S Rodrigues. Force feedback microscopy based on an optical beam deflection scheme. *Applied Physics Letters*, 105(1) :013106, 2014.
- [48] Jacob N Israelachvili. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces (AP 1992).pdf, 1992.
- [49] Luca Costa. *The Force Feedback Microscope : an AFM for soft condensed matter*. PhD thesis, Citeseer, 2014.
- [50] Elisa Riedo, Enrico Gnecco, R Bennewitz, E Meyer, and Harald Brune. Interaction potential and hopping dynamics governing sliding friction. *Physical review letters*, 91(8) :084502, 2003.

- 
- [51] H-J Butt and Manfred Jaschke. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 6(1) :1, 1995.
- [52] TE Schäffer, JP Cleveland, Frank Ohnesorge, DA Walters, and PK Hansma. Studies of vibrating atomic force microscope cantilevers in liquid. *Journal of applied physics*, 80(7) :3622–3627, 1996.
- [53] Luca Costa and Mario S Rodrigues. Influence of spurious resonances on the interaction force in dynamic afm. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1) :420–427, 2015.
- [54] Frank M White. Fluid mechanics. edition, 2010.
- [55] F Benmouna and Diethelm Johannsmann. Hydrodynamic interaction of afm cantilevers with solid walls : An investigation based on afm noise analysis. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, 9(5) :435–441, 2002.
- [56] Abdelhamid Maali, Cedric Hurth, Rodolphe Boisgard, Cédric Jai, Touria Cohen-Bouhacina, and Jean-Pierre Aimé. Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids. *Journal of Applied Physics*, 97(7) :074907, 2005.
- [57] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [58] Jérôme Crassous, Matteo Ciccotti, and Elisabeth Charlaix. Capillary force between wetted nanometric contacts and its application to atomic force microscopy. *Langmuir*, 27(7) :3468–3473, 2011.
- [59] R Erlandsson and L Olsson. Force interaction in low-amplitude ac-mode atomic force microscopy : cantilever simulations and comparison with data from si (111)  $7 \times 7$ . *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 66 :S879–S883, 1998.
- [60] Robert Szoszkiewicz and Elisa Riedo. Nucleation time of nanoscale water bridges. *Physical review letters*, 95(13) :135502, 2005.
- [61] William Thomson. 4. on the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 7 :63–68, 1872.
- [62] Edward Lansing Cussler. *Diffusion : mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.
- [63] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greb Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, 1997.
- [64] L Leger and JF Joanny. Liquid spreading. *Reports on Progress in Physics*, 55(4) :431, 1992.



- [65] Jacco H Snoeijer and Bruno Andreotti. Moving contact lines : scales, regimes, and dynamical transitions. *Annual review of fluid mechanics*, 45 :269–292, 2013.
- [66] Elisabeth Charlaix and Jérôme Crassous. Adhesion forces between wetted solid surfaces. *The Journal of chemical physics*, 122(18) :184701, 2005.
- [67] FM Orr, LE Scriven, and Ay P Rivas. Pendular rings between solids : meniscus properties and capillary force. *Journal of Fluid Mechanics*, 67(04) :723–742, 1975.
- [68] M Morita, T Ohmi, E Hasegawa, M Kawakami, and M Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3) :1272–1281, 1990.
- [69] Mika M Kohonen and Hugo K Christenson. Capillary condensation of water between rinsed mica surfaces. *Langmuir*, 16(18) :7285–7288, 2000.
- [70] Victor Barcons, Albert Verdaguer, Josep Font, Matteo Chiesa, and Sergio Santos. Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :7757–7766, 2012.
- [71] H Choe, M-H Hong, Y Seo, K Lee, G Kim, Y Cho, J Ihm, and W Jhe. Formation, manipulation, and elasticity measurement of a nanometric column of water molecules. *Physical review letters*, 95(18) :187801, 2005.
- [72] Lothar Zitzler, Stephan Herminghaus, and Frieder Mugele. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 66(15) :155436, 2002.
- [73] Simon Carpentier, Mario S Rodrigues, Luca Costa, Miguel V Vitorino, and Joel Chevrier. Frequency dependent visco-elastic properties of a water nanomeniscus : an afm study in force feedback mode. *arXiv preprint arXiv :1602.01621*, 2016.
- [74] Simon Carpentier, Mario S Rodrigues, Miguel V Vitorino, Luca Costa, Elisabeth Charlaix, and Joël Chevrier. Out of equilibrium anomalous elastic response of a water nano-meniscus. *Applied Physics Letters*, 107(20) :204101, 2015.
- [75] J-B Valsamis, Massimo Mastrangeli, and Pierre Lambert. Vertical excitation of axisymmetric liquid bridges. *European Journal of Mechanics-B/Fluids*, 38 :47–57, 2013.
- [76] Stephan Herminghaus. Roughness-induced non-wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 52(2) :165, 2000.
- [77] Sangmin An, Jongwoo Kim, Kunyoung Lee, Bongsu Kim, Manhee Lee, and Wonho Jhe. Mechanical properties of the nanoscale molecular cluster of

- water meniscus by high-precision frequency modulation atomic force spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 101(5) :3114, 2012.
- [78] Mathieu Delmas, Marc Monthieux, and Thierry Ondarçuhu. Contact angle hysteresis at the nanometer scale. *Physical review letters*, 106(13) :136102, 2011.
- [79] P Gault, M Mahaut, and J Korolczuk. Caractéristiques rhéologiques et gélification thermique du concentré de protéines de lactosérum. *Le Lait*, 70(3) :217–232, 1990.
- [80] Matthew A Hopcroft, William D Nix, and Thomas W Kenny. What is the young’s modulus of silicon ? *Journal of microelectromechanical systems*, 19(2) :229–238, 2010.
- [81] Dennis E Discher, Paul Janmey, and Yu-li Wang. Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science*, 310(5751) :1139–1143, 2005.
- [82] Dennis E Discher, David J Mooney, and Peter W Zandstra. Growth factors, matrices, and forces combine and control stem cells. *Science*, 324(5935) :1673–1677, 2009.
- [83] Caterina Tomba, A Nicolas, and Catherine Villard. High gradients of mechanical and chemical properties modulate cell shape and positioning. In *5th European Cell Mech Conference*, 2013.
- [84] Elisa Migliorini, Anne Valat, Catherine Picart, and Elisabetta Ada Cavalcanti-Adam. Tuning cellular responses to bmp-2 with material surfaces. *Cytokine & growth factor reviews*, 2015.
- [85] Claire Monge, Naresh Saha, Thomas Boudou, Cuauhtemoc Pózos-Vásquez, Virginie Dulong, Karine Glinel, and Catherine Picart. Rigidity-patterned polyelectrolyte films to control myoblast cell adhesion and spatial organization. *Advanced functional materials*, 23(27) :3432–3442, 2013.
- [86] S Iyer, RM Gaikwad, V Subba-Rao, CD Woodworth, and Igor Sokolov. Atomic force microscopy detects differences in the surface brush of normal and cancerous cells. *Nature nanotechnology*, 4(6) :389–393, 2009.
- [87] Sarah E Cross, Yu-Sheng Jin, Jianyu Rao, and James K Gimzewski. Nanomechanical analysis of cells from cancer patients. *Nature nanotechnology*, 2(12) :780–783, 2007.
- [88] Kenneth R Shull. Contact mechanics and the adhesion of soft solids. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 36(1) :1–45, 2002.
- [89] Samuel Leroy, Audrey Steinberger, Cécile Cottin-Bizonne, Frédéric Restagno, Liliane Léger, and Élisabeth Charlaix. Hydrodynamic interaction between a spherical particle and an elastic surface : A gentle probe for soft thin films. *Physical review letters*, 108(26) :264501, 2012.

- [90] Heinrich Hertz. Über die berührung fester elastischer körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92 :156–171, 1882.
- [91] Geneviève Inglebert, Tony Da Silva Botelho, and Isabelle Lemaire Caron. Théorie du contact de hertz-contacts ponctuels ou linéiques. *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [92] KL Johnson, K Kendall, and AD Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 324, pages 301–313. The Royal Society, 1971.
- [93] Etienne Barthel and Antoine Perriot. Adhesive contact to a coated elastic substrate. *Journal of Physics D : applied physics*, 40(4) :1059, 2007.
- [94] Antoine Perriot and Etienne Barthel. Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration. *Journal of Materials Research*, 19(02) :600–608, 2004.
- [95] Richard Villey. *Nanorhéologie des liquides confinés : application à la nanomécanique des couches minces*. PhD thesis, Lyon 1, 2013.
- [96] M Bruce Shields. The non-contact tonometer. its value and limitations. *Survey of ophthalmology*, 24(4) :211–219, 1980.
- [97] Howard Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical engineering science*, 16(3-4) :242–251, 1961.
- [98] Elisa Riedo et al. Nonlinear viscoelastic dynamics of nanoconfined wetting liquids. *Physical review letters*, 100(10) :106102, 2008.
- [99] Jianping Gao, Robert Szoszkiewicz, Uzi Landman, Elisa Riedo, et al. Structured and viscous water in subnanometer gaps. *Physical Review B*, 75(11) :115415, 2007.
- [100] Jianping Gao, WD Luedtke, and Uzi Landman. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. *Physical review letters*, 79(4) :705, 1997.
- [101] Günter Reiter, A Levent Demirel, and Steve Granick. From static to kinetic friction in confined liquid films. *Science*, 263(5154) :1741–1744, 1994.
- [102] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095, 2010.
- [103] Richard Villey, Cécile Cottin-Bizonne, Liliane Léger, Élisabeth Charlaix, and Frédéric Restagno. Indenter du verre avec un liquide ? *Reflets de la physique*, (43) :38–40, 2015.
- [104] Byung-Ho Jo, Linda M Van Lerberghe, Kathleen M Motsegood, and David J Beebe. Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (pdms) elastomer. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 9(1) :76–81, 2000.

- 
- [105] Deniz Armani, Chang Liu, and Narayan Aluru. Re-configurable fluid circuits by pdms elastomer micromachining. In *Micro Electro Mechanical Systems, 1999. MEMS'99. Twelfth IEEE International Conference on*, pages 222–227. Ieee, 1999.
- [106] Shantanu Bhattacharya, Arindom Datta, Jordan M Berg, and Shubhra Gangopadhyay. Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (pdms) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 14(3) :590–597, 2005.
- [107] Francois Chambon and H Henning Winter. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking pdms with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology (1978-present)*, 31(8) :683–697, 1987.
- [108] ID Johnston, DK McCluskey, CKL Tan, and MC Tracey. Mechanical characterization of bulk sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3) :035017, 2014.
- [109] C Cottin-Bizonne, B Cross, A Steinberger, and E Charlaix. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Physical review letters*, 94(5) :056102, 2005.
- [110] N Umeda, S Ishizaki, and H Uwai. Scanning attractive force microscope using photothermal vibration. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(2) :1318–1322, 1991.
- [111] Glenn C Ratcliff, Dorothy A Erie, and Richard Superfine. Photothermal modulation for oscillating mode atomic force microscopy in solution. *Applied physics letters*, 72(15) :1911–1913, 1998.
- [112] A Labuda, K Kobayashi, Daniel Kiracofe, K Suzuki, PH Grütter, and H Yamada. Comparison of photothermal and piezoacoustic excitation methods for frequency and phase modulation atomic force microscopy in liquid environments. *AIP Advances*, 1(2) :022136, 2011.
- [113] D Ramos, J Tamayo, Johann Mertens, and Montserrat Calleja. Photothermal excitation of microcantilevers in liquids. *Journal of applied physics*, 99(12) :124904, 2006.
- [114] Miguel V Vitorino, Simon Carpentier, Alain Panzarella, Mario S Rodrigues, and Luca Costa. Giant resonance tuning of micro and nanomechanical oscillators. *Scientific reports*, 5, 2015.



## **Articles déjà parus**



## Proximity effect on hydrodynamic interaction between a sphere and a plane measured by force feedback microscopy at different frequencies

Simon Carpentier, Mario S. Rodrigues, Elisabeth Charlaix, and Joël Chevrier

Citation: *Applied Physics Letters* **107**, 044101 (2015); doi: 10.1063/1.4927654

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4927654>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/107/4?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

---

### Articles you may be interested in

[Bifurcation, chaos, and scan instability in dynamic atomic force microscopy](#)

*J. Appl. Phys.* **119**, 125308 (2016); 10.1063/1.4944714

[Hydrodynamic corrections to contact resonance atomic force microscopy measurements of viscoelastic loss tangent\)](#)

*Rev. Sci. Instrum.* **84**, 073703 (2013); 10.1063/1.4812633

[On the hydrodynamic interaction between a particle and a permeable surface](#)

*Phys. Fluids* **25**, 073103 (2013); 10.1063/1.4812832

[Renormalization, resonance bifurcation, and phase contrast in dynamic atomic force microscopy](#)

*J. Appl. Phys.* **110**, 094314 (2011); 10.1063/1.3660745

[Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids](#)

*J. Appl. Phys.* **97**, 074907 (2005); 10.1063/1.1873060

---

The promotional banner features a background of orange and red with a bright sunburst effect. On the left is a thumbnail of the AIP APL Photonics journal cover, which includes the text 'AIP | APL Photonics' and 'OPEN ACCESS' in a yellow starburst. To the right of the thumbnail, the text 'Launching in 2016!' is written in a large, white, sans-serif font, followed by 'The future of applied photonics research is here' in a smaller, white, sans-serif font. In the bottom right corner, the 'AIP | APL Photonics' logo is displayed in white.

## Proximity effect on hydrodynamic interaction between a sphere and a plane measured by force feedback microscopy at different frequencies

Simon Carpentier,<sup>1,2</sup> Mario S. Rodrigues,<sup>3</sup> Elisabeth Charlaix,<sup>4</sup> and Joël Chevrier<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>CNRS, Inst NEEL, F-38042 Grenoble, France

<sup>3</sup>BioISI-Biosystems and Integrative Sciences Institute, Faculty of Sciences, University of Lisboa, Campo Grande, Lisboa, Portugal

<sup>4</sup>CNRS, LIPhy, Grenoble F-38402, France

(Received 26 May 2015; accepted 19 July 2015; published online 27 July 2015)

In this article, we measure the viscous damping  $G''$ , and the associated stiffness  $G'$ , of a liquid flow in sphere-plane geometry over a large frequency range. In this regime, the lubrication approximation is expected to dominate. We first measure the static force applied to the tip. This is made possible thanks to a force feedback method. Adding a sub-nanometer oscillation of the tip, we obtain the dynamic part of the interaction with solely the knowledge of the lever properties in the experimental context using a linear transformation of the amplitude and phase change. Using a Force Feedback Microscope (FFM), we are then able to measure simultaneously the static force, the stiffness, and the dissipative part of the interaction in a broad frequency range using a single AFM probe. Similar measurements have been performed by the Surface Force Apparatus (SFA) with a probe radius hundred times bigger. In this context, the FFM can be called nano-SFA. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4927654>]

In this paper, we aim to measure the hydrodynamic interaction in water between a microsphere and a hard and plane surface at different distances and at different frequencies using a single probe. In this regime, the viscous behavior is expected to dominate. Previous experiments have been run in air with conservative forces.<sup>1</sup> Using an electrical coupling between an AFM tip and a metallic surface as a test interaction in air, we probed the static and dynamic part of the interaction where in this case the stiffness is expected to match the negative of the derivative of the static force and the damping to be null. In liquid, from the dynamic transition from a viscous-dominated behavior at large distance to an elastic-dominated behavior at short distance, we aim to extract mechanical properties of soft thin films as Surface Force Apparatus (SFA) does.<sup>2</sup> The hydrodynamic pressure will gently deform the soft sample without touching it, and we propose an alternative to the classical hard mechanical contact. The increase in the frequency range of this mechanical testing and the decrease of the tip radius, compare to the SFA,<sup>3</sup> allow us to probe the viscoelastic properties of soft thin films and the possibility of the frequency dependence and compare it to bulk values. Properties can dramatically change with respect to the frequency as we have demonstrated in the case of a capillary bridge.<sup>4</sup> Here, in this test experiment, we use a non-deformable surface and spherical probe, and we explore the dissipation due to the flowing liquid. Other experiments with an AFM setup have been performed<sup>5,6</sup> in order to measure the hydrodynamic behavior either with respect to the sphere-plane separation or for different frequencies using one lever. The dissipation is expected to follow the lubrication approximation. The lubrication approximation holds for low Reynolds number, thus  $R \gg z$ , and the dissipation follows:<sup>2</sup>

$$G'' = \frac{6\pi\omega\eta R^2}{z}. \quad (1)$$

Using this definition, unit of  $G''$  is N/m which is homogeneous to  $G'$  and as a consequence  $G''$  is frequency dependent.  $R$  is the tip radius,  $\eta$  is the dynamic viscous coefficient of the water, equal to 1 mPa s at 20 °C, from IAPWS standards, and  $z$  is the tip sample distance. The linear frequency dependency and the  $z^{-1}$  behavior of the dissipation are thus a perfect test in our force feedback microscope (FFM) measurements of interaction at nanoscale in liquid as the theory and the experiment are directly compared without adjustable parameters.

The Force Feedback Microscope,<sup>7</sup> based on standard AFM setup using optical fiber interferometric detection,<sup>8</sup> is based on one key point: a piezoelectric element is placed on the chip and a feedback loop keep the DC position of the tip constant during all of the measurements by canceling the static force acting on the tip. The static feedback force is then the displacement of the piezoelement times the lever stiffness  $k$ . The total force acting on the tip is then equal to zero during all of the measurements. This leads to the suppression of mechanical instabilities, such as when in air a capillary bridge nucleates, and allows us to apply subnanometers oscillations and lets the system in the linear response regime. Thus, through linear transformation of the amplitude and phase change using the following equations, we can recover the dynamic part of the interaction (see more details in Ref. 2):

$$G' = F_r [n \cos(\Phi) - \cos(\Phi_\infty)], \quad (2)$$

$$G'' = F_r [-n \sin(\Phi) + \sin(\Phi_\infty)]. \quad (3)$$

Here,  $n$  is the normalized amplitude of oscillation, equal to 1 far from the sample, and  $\Phi$  is the phase. Parameters  $F_r$  and  $\Phi_\infty$  are obtained using the lever properties in the environmental experiment and the following equations (see more details in Ref. 9):



$$F_r = [(k - m\omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2]^{1/2},$$

$$\Phi_\infty = \arctan[(\gamma/m)\omega/(\omega^2 - \omega_0^2)].$$

Using the phase response of the system in liquid far from the sample, see Fig. 1, we extract the resonance frequency  $f_0$  and the quality factor  $Q$ , by fitting the measured phase response by the theoretical phase of a harmonic oscillator. The mass of the system  $m$  is deduced from the knowledge of the resonance frequency and the stiffness  $k$ . The knowledge of these three quantities,  $k$ ,  $f_0$ , and  $Q$ , is all that is required for the calibration of the linear transformation.

As the tip radius is an important parameter, we glued a polystyrene sphere of  $20\ \mu\text{m}$  radius, coated with  $40\ \text{nm}$  of gold, to the lever. Glue makes the lever stiffer than a brand new lever. It has a stiffness of  $10\ \text{N/m}$ , as measured by Brownian motion, its first eigenmode in salt-water is  $29\ \text{kHz}$  and its quality factor is  $4$ . The low quality factor gives here a large bandwidth to the system. This gives a good signal to noise ratio even far from the eigenmode, which is especially important for a frequency above the first eigenmode. It is important to highlight that the cantilever is the same for all presented experiments. If one wants to perform this experiment with conventional dynamic AFM, one should use different cantilevers. In order to avoid elastic-dominated behavior, the sample is chosen to be silicon with a Young modulus<sup>10</sup> of  $170\ \text{GPa}$ . We performed Z-spectroscopy in presence of silicon in salt-water solution and recorded the amplitude  $n(z)$  and phase  $\Phi(z)$  for arbitrary excitation frequency from  $1\ \text{kHz}$  up to  $40\ \text{kHz}$ . Fig. 2 presents the amplitude and phase change with respect to the tip-sample distance. The zero is defined as the mechanical contact between the tip and the sample. In this regime, the mechanical zero is expected to match the hydrodynamic zero. One observation is that all signals are different even if they are due to the same interaction. As shown in Fig. 2, the noise in this curve is essentially due to the Brownian motion at room temperature and to the moving liquid. It is important to notice that the signal to noise ratio is the same whatever the excitation frequency which is essentially due to the low quality factor.

Fig. 3 exhibits the measured dissipation and the stiffness obtained through the linear transformation, using Eqs. (2) and (3), and the amplitude and phase change presented in

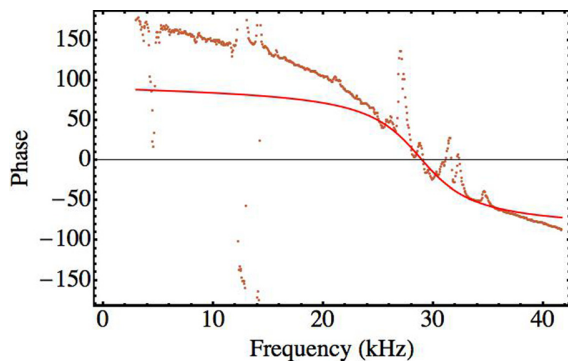


FIG. 1. Phase response (in degrees) of the cantilever in liquid far from the sample, excited by a piezodither. The measured phase is fitted by the theoretical phase of a harmonic oscillator to extract the resonance frequency  $f_0$  and the quality factor  $Q$ .

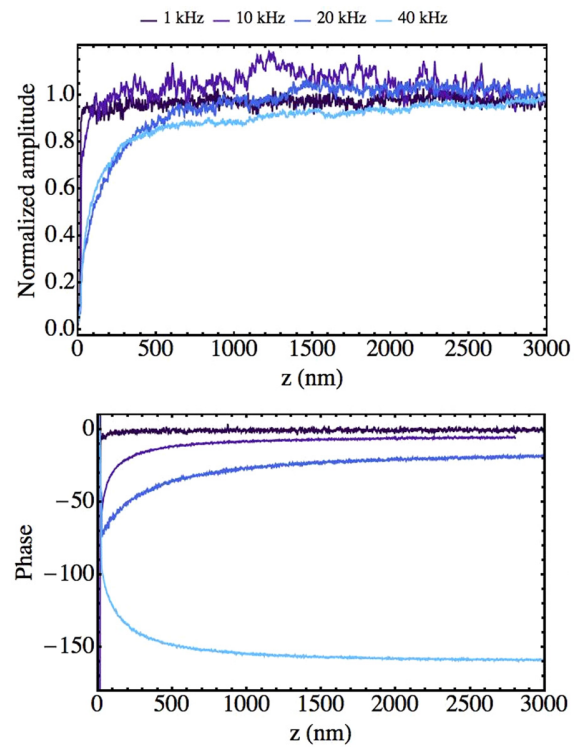


FIG. 2. Normalized amplitudes and phase signals measured at  $1\ \text{kHz}$ ,  $10\ \text{kHz}$ ,  $20\ \text{kHz}$ , and  $40\ \text{kHz}$ , respectively, from purple to blue, versus tip sample distance. Despite their large apparent differences, these signals are the measurement of the same interaction.

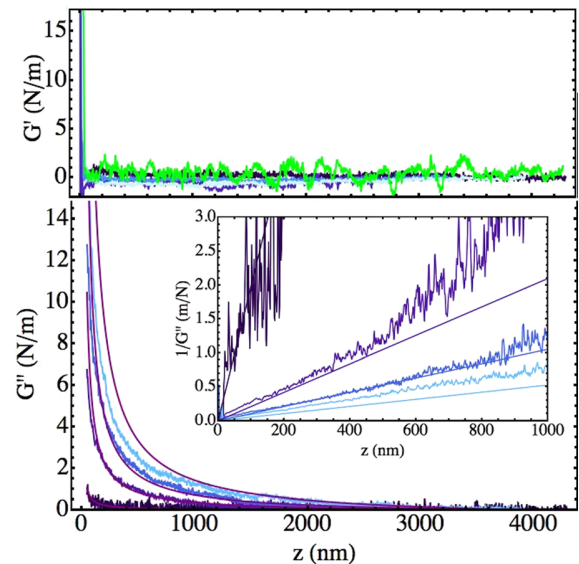


FIG. 3. The stiffness  $G'$  and dissipation  $G''$ , from purple to blue, respectively,  $1\ \text{kHz}$ ,  $10\ \text{kHz}$ ,  $20\ \text{kHz}$ , and  $40\ \text{kHz}$ , are obtained using Eqs. (2) and (3) and the amplitude and phase change presented in Fig. 2. Negative of the derivative of the static force is presented in green. Each point is an average of 10 measurements points. The measured stiffness  $G'$  matches the negative of the derivative of the static force. The measured dissipation is compared to the theoretical dissipation, continuous purple line, given by the lubrication theory Eq. (1). Inset, the inverses of the dissipation  $G''$  with respect to the tip-sample distance for different excitation frequencies are compared to the inverse of the theoretical dissipation. The  $1/G''$  curves cross the distance axis at the same point, which define the hydrodynamic surface position, which in this case matches the mechanical zero, except for  $40\ \text{kHz}$ , most likely due to an impurity.

Fig. 2. Measured damping is directly compared to the theoretical damping given by lubrication approximation (cf. Eq. (1)) without adjustable parameters. As expected, the measured damping matches the theoretical damping in this regime. The damping measured at 40 kHz presents a small deviation from the theory. It presents a non-reproducible offset between the mechanical zero and the hydrodynamic zero of around 50 nm, which is most likely due to the presence of an impurity. The stiffness is essentially zero except when the tip is in mechanical contact with the sample and matches the negative of the derivative of the static force, as shown in green in Fig. 3. This result is coherent with experiments performed in salt-water whose ions screen the surface potential and with the lubrication theory which gives a null stiffness for this regime following:

$$G' = \left( \frac{6\pi\omega\eta R^2}{z} \right)^2 \frac{1}{E^* \pi \sqrt{2RD}},$$

where  $E^*$  is the reduce Young modulus of the sample.

To further characterize the viscous damping, we add in the inset of Fig. 3 to the inverse of the measured damping  $1/G''$  the inverse of the theoretical dissipation. This demonstrates that the measured damping behaves as  $z^{-1}$ . The hydrodynamic zero can be extracted from the intersection with the  $z$ -axis. To the precision of our measurement in the case of hard sample, the hydrodynamic zero matches the mechanical zero. This result first shows that when in linear regime there is no direct benefit to work at the first eigenmode especially in a liquid. Second, when linear regime is established it is easy to recover the dynamic interaction whatever the excitation frequency around an eigenmode. Finally, this proves that even a simple interaction can vary from an order of magnitude with respect to the frequency. The FFM is thus a helpful tool for time dependent interaction.

In conclusion, we have demonstrated that we are able to recover quantitatively the dynamic part of the interaction in a liquid media with only the knowledge of the transfer function of the lever in the experimental conditions and without adjustable parameters. The good agreement of the calculated

dissipation with the experimental data shows that the FFM is an excellent candidate for performing experiment into liquid and opens promising route toward the measurement of mechanical properties of soft matter. From the dynamic transition from a viscous-dominated behavior at large distance to an elastic-dominated behavior at short distance, we aim to extract the Young modulus of soft and thin films.<sup>2</sup> The increase in the frequency range of this mechanical testing, compared to the SFA, allows us to probe the possibility of the frequency dependence and the viscoelastic properties of soft and thin films.

Mario S. Rodrigues acknowledges financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia, Grant No. SFRH/BPD/69201/2010.

<sup>1</sup>S. Carpentier, M. S. Rodrigues, and J. Chevrier, "Variable frequency characterization of interaction at nanoscale in linear dynamic AFM: An FFM primer," preprint [arXiv:1412.2640](https://arxiv.org/abs/1412.2640) (2014).

<sup>2</sup>S. Leroy and E. Charlaix, "Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties," *J. Fluid Mech.* **674**, 389–407 (2011).

<sup>3</sup>J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, 1992).

<sup>4</sup>S. Carpentier, M. S. Rodrigues, L. Costa, M. V. Vitorino, E. Charlaix, and J. Chevrier, "Out of equilibrium GigaPa Young modulus of water nanobridge probed by force feedback microscopy," preprint [arXiv:1503.06756](https://arxiv.org/abs/1503.06756) (2015).

<sup>5</sup>F. Benmouna and D. Johannsmann, "Hydrodynamic interaction of AFM cantilevers with solid walls: An investigation based on AFM noise analysis," *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **9**(5), 435–441 (2002).

<sup>6</sup>A. Maali, C. Hurth, R. Boisgard, C. Jai, T. Cohen-Bouhacina, and J.-P. Aimé, "Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids," *J. Appl. Phys.* **97**(7), 074907 (2005).

<sup>7</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, "Why do atomic force microscopy force curves still exhibit jump to contact?," *Appl. Phys. Lett.* **101**(20), 203105 (2012).

<sup>8</sup>D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner, "Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **55**(25), 2588–2590 (1989).

<sup>9</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, "System analysis of force feedback microscopy," *J. Appl. Phys.* **115**(5), 054309 (2014).

<sup>10</sup>E. J. Boyd and D. Uttamchandani, "Measurement of the anisotropy of Young's modulus in single-crystal silicon," *J. Microelectromech. Syst.* **21**(1), 243–249 (2012).



## Out of equilibrium anomalous elastic response of a water nano-meniscus

Simon Carpentier, Mario S. Rodrigues, Miguel V. Vitorino, Luca Costa, Elisabeth Charlaix, and Joël Chevrier

Citation: [Applied Physics Letters](#) **107**, 204101 (2015); doi: 10.1063/1.4935836

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935836>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/107/20?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

---

### Articles you may be interested in

[Elastic response of mesoporous silicon to capillary pressures in the pores](#)

*Appl. Phys. Lett.* **106**, 261901 (2015); 10.1063/1.4923240

[Direct measurement of activation time and nucleation rate in capillary-condensed water nanomeniscus](#)

*Appl. Phys. Lett.* **103**, 213107 (2013); 10.1063/1.4832879

[Molecular dynamic simulation of tip-polymer interaction in tapping-mode atomic force microscopy](#)

*J. Appl. Phys.* **114**, 094309 (2013); 10.1063/1.4820256

[Mechanical properties of the nanoscale molecular cluster of water meniscus by high-precision frequency modulation atomic force spectroscopy](#)

*Appl. Phys. Lett.* **101**, 053114 (2012); 10.1063/1.4740083

[Marangoni effect and heat pipe dry-out](#)

*Phys. Fluids* **18**, 118103 (2006); 10.1063/1.2397586

---

**MMR TECHNOLOGIES**

**THE WORLD'S RESOURCE FOR VARIABLE TEMPERATURE SOLID STATE CHARACTERIZATION**

[WWW.MMR-TECH.COM](http://WWW.MMR-TECH.COM)

OPTICAL STUDIES SYSTEMS    SEEBECK STUDIES SYSTEMS    MICROPROBE STATIONS    HALL EFFECT STUDY SYSTEMS AND MAGNETS

## Out of equilibrium anomalous elastic response of a water nano-meniscus

Simon Carpentier,<sup>1,2</sup> Mario S. Rodrigues,<sup>3</sup> Miguel V. Vitorino,<sup>3</sup> Luca Costa,<sup>4</sup>  
 Elisabeth Charlaix,<sup>1,5</sup> and Joël Chevrier<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>CNRS, Inst NEEL, F-38042 Grenoble, France

<sup>3</sup>University of Lisboa, Faculty of Sciences, BioISI-Biosystems and Integrative Sciences Institute,  
 Campo Grande, Lisboa P-1749-016, Portugal

<sup>4</sup>ESRF, The European Synchrotron, 71 Rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

<sup>5</sup>CNRS, LIPhy, Grenoble F-38402, France

(Received 8 September 2015; accepted 3 November 2015; published online 16 November 2015)

We report the observation of a transition in the dynamical properties of water nano-meniscus which dramatically changes when probed at different time scales. Using an AFM mode that we name Force Feedback Microscopy, we observe this change in the simultaneous measurements, at different frequencies, of the stiffness  $G'$  (N/m), the dissipative coefficient  $G''$  (kg/s) together with the static force. At low frequency we observe a negative stiffness as expected for capillary forces. As the measuring time approaches the microsecond, the dynamic response exhibits a transition toward a very large positive stiffness. When evaporation and condensation gradually lose efficiency, the contact line progressively becomes immobile. This transition is essentially controlled by variations of Laplace pressure. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935836>]

Visco-elastic properties of water nanobridges<sup>1</sup> at very different time scales have never been investigated despite ubiquitous presence of capillarity. Associated forces are among the most intense at nanoscale, with important consequences in soils and granular media. Dynamical properties of these water bridges down to nanoscale, over a wide range of frequencies, appear to be relevant to understand surface interactions in real conditions. Indeed, interest in dynamical properties is immediately raised if one considers interacting surfaces with roughness scales down to nanometer. These conditions involve local interactions over a wide range of time scales, and thus even at moderate speed. A characteristic time of  $0.1 \mu\text{s}$  appears if  $v = 1 \text{ m/s}$  and if sizes of asperities interacting through these water bridges are close to  $100 \text{ nm}$ . Our measurements approaching these time scales further strengthen the relevance of the dynamical properties to describe how real surfaces interact and are certainly of crucial importance in numerous AFM experiments.<sup>2</sup> The frequency ranges in our experiments are the ones used to operate AFM in dynamical mode in the presence of capillary meniscus. Results presented here will certainly have to be considered in the daily analysis of dynamic mode AFM experiences when a water nanobridge is present.<sup>3</sup> We here report measurements of dynamical properties of a water nanobridge for a continuous range of the surface gap and a frequency bandwidth up to  $0.1 \text{ MHz}$ . We identify two regimes: one is the thermodynamical equilibrium; the second is out of equilibrium. Evaporation and condensation of water molecules between the liquid and the gas phases ensures that the nano-meniscus curvature is the one at thermodynamical equilibrium ( $2H = -1/r_k$ ) where  $2H$  is the water bridge curvature and  $r_k$  is the Kelvin radius. At time short enough, molecule exchanges between the liquid and the gas phase are no longer efficient and the water nanobridge is led to acquire a constant volume. The liquid bridge relaxation time is the time needed for the bridge to adapt its shape as required by thermodynamical equilibrium, when its

length  $h$  is abruptly changed by  $\delta h$ . This is controlled by molecular transport through diffusion mechanisms in gas phase. This relaxation time  $\tau$  can be estimated as in Surface Force Appara context (see Ref. 4):

$$\tau = 2\gamma\rho r^2 \ln(R/\rho) / P_{\text{sat}} r_k^2 D. \quad (1)$$

Here,  $D$  is the diffusion coefficient of water molecules in air ( $D = 0.282 \text{ cm}^2/\text{s}$  from Ref. 5),  $\rho$  is the bridge azimuthal radius,  $r$  is its meridional radius,  $P_{\text{sat}}$  is the saturated vapor pressure,  $R$  is the typical scale of the overall system, and  $\gamma$  is the surface tension of the vapor liquid interface. In our experimental conditions, with a Kelvin radius  $r_k$  of about  $12 \text{ nm}$ , the characteristic time is found to be around  $\tau = 10^{-6} \text{ s}$ . As  $\omega/2\pi$  increases from  $300 \text{ Hz}$  to  $114 \text{ kHz}$ , in our experiment,  $\omega\tau$  evolves from  $2 \times 10^{-3}$  to  $0.7$ . At  $\omega\tau = 2 \times 10^{-3}$ , the liquid nanobridge should be observed at thermodynamical equilibrium. At  $\omega\tau = 0.7$ ,  $\omega/2\pi = 114 \text{ kHz}$ , this time  $\tau$  is too short for the thermodynamical equilibrium to settle during oscillation. We shall therefore consider an extreme regime with constant volume when dealing with analysis of experiments performed at these high frequencies.

Using the AFM mode that we name Force Feedback Microscopy (FFM), we have measured simultaneously the static force, the interaction stiffness  $G'$ , and the associated dissipation  $G''$  at different frequencies. As described in Fig. 1(a), the FFM used to perform this experiment is based on a homemade AFM setup with optical fiber.<sup>6</sup> These three simultaneous measurements are done using a single nanotip-microlever system, with excitation frequency varied from  $300 \text{ Hz}$  up to  $114 \text{ kHz}$ . During FFM experiments, a feedback force is applied in real time to the tip so that it cancels the force due to the surface (this suppresses the “jump to contact” observed in classical AFM force-approach curve). The total force applied to the tip is then equal to zero and the tip remains immobile. To apply this force in real time, a piezoelement simply changes the DC position of the clamped end

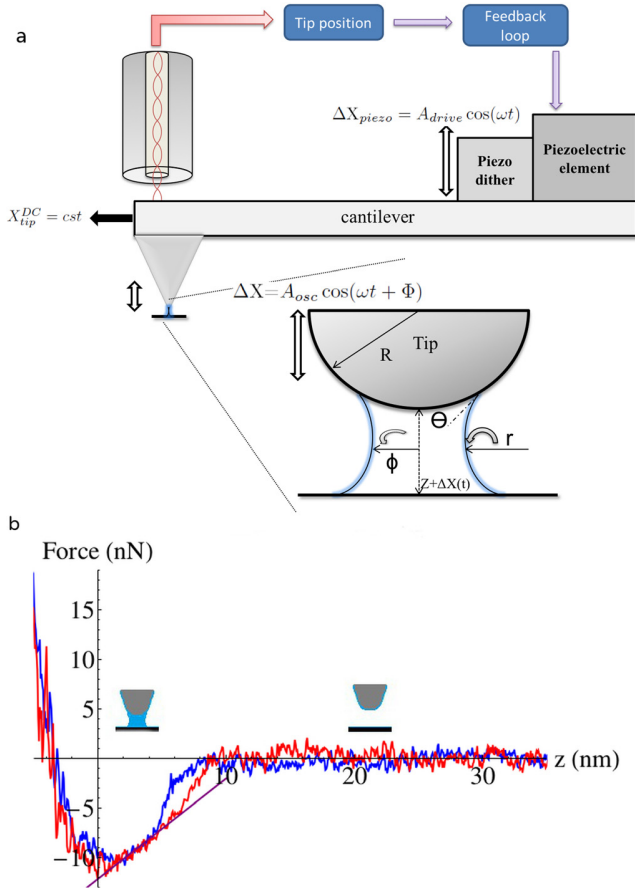


FIG. 1. (a) Description of the FFM measurement strategy. The DC tip position is a constant. This is due to real time application of a feedback force determined through a control loop after measurement of the tip position. Piezodither enforces an AC tip oscillation with 1 nm of free oscillation amplitude.  $A_{osc}$  and  $\Phi$  are the measured quantities. (b) Static force measured between a brand new silicon AFM tip and a plane silicon sample during approach (blue) and retract (red) by FFM in the presence of a capillary bridge. The linear behavior is fitted using the approximate solution given by Crassous *et al.* in Ref. 9 with  $R = 14$  nm and  $r_k = 12$  nm.

part of the microlever. This measured displacement multiplied by the lever stiffness  $k$  results in the static tip/surface force measurement. Measured on this basis,<sup>7,8</sup> the static force is reported in Fig. 1(b). Both the tip radius and the Kelvin radius,  $r_k$ , are then estimated. The minimum force is roughly  $-4\pi\gamma R$ , which leads to  $R$  close to 14 nm (see more details in Ref. 9). The slope of the force versus distance as the AFM tip is retracted gives  $r_k = 12$  nm.<sup>10,11</sup> As shown in Fig. 1(a), a nanometric oscillation is imposed to the tip. Measure of the tip amplitude and the associated phase shift leads to the determination of the stiffness interaction and the associated dissipation following these linear equations (see details in Ref. 12):

$$G' = F_r [n \cos(\Phi) - \cos(\Phi_\infty)], \quad (2)$$

$$G'' = \frac{F_r}{\omega} [-n \sin(\Phi) + \sin(\Phi_\infty)]. \quad (3)$$

Here,  $\Phi$  is the phase shift between excitation at the lever clamped end and the tip oscillation, and  $n$  is the normalized amplitude of tip vibration, i.e., the measured amplitude at distance  $z$  divided by the measured amplitude when tip is far

away from the surface. At large distance,  $n = 1$ . In the experimental environment used (normal conditions in air), values of  $F_r$  and  $\Phi_\infty$  are directly obtained from the system transfer function when the tip is far from the surface

$$F_r = [(k - m\omega^2)^2 + c^2\omega^2]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\Phi_\infty = \arctan[(c/m)\omega/(\omega^2 - \omega_0^2)]. \quad (5)$$

In the used frequency range with first resonance at 74 330 kHz, a single mode description of the lever dynamics is sufficient. The stiffness of the lever  $k$  is obtained from measurement of the Brownian motion. The damping coefficient  $c$  and  $\omega_0$  (and therefore  $m$ ) are obtained from lever transfer function measurement when the tip is far from the surface.  $F_r$  and  $\Phi_\infty$  determined using this method are inserted in Eqs. (2) and (3) to obtain  $G'$  and  $G''$  from  $n$  and  $\Phi$ . In Fig. 2,  $k = 2$  N/m,  $c = 2.49 \times 10^{-8}$  kg/s, and  $\omega_0/2\pi = 74$  330 kHz.

Fig. 2 shows that the visco-elastic coefficients exhibit a strong variation as the excitation frequency is varied over close to 3 orders of magnitude:  $G'$  varies from  $-1$  N/m up to 10 N/m (therefore from negative to positive). The positive stiffness measured at high frequency,  $G' = +10$  N/m, is a very high interaction stiffness in AFM field. It is surprisingly observed associated to water and to an intense attractive static force close to 10 nN. From this apparent positive stiffness, although only surface effects due to the nano-meniscus are at work, an effective Young modulus  $E$  can be formally deduced:  $E = G'/\pi r_b$ . It is in the range 0.1–1 GPa and increases as the tip moves closer to the surface.

At  $\omega/2\pi = 300$  Hz, the measured interaction stiffness  $G'$  corresponds to the numerical derivative of the static force versus distance (i.e., the derivative of the red curve in Fig. 1(b)). Here  $\omega\tau \ll 1$  and the water nanobridge appears in thermodynamical equilibrium. However, the gradual increase of the excitation frequency leads to an important increase of the interaction stiffness, which finally becomes positive at all

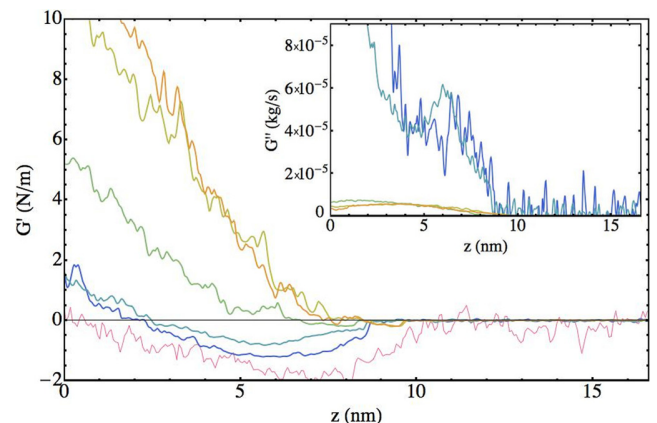


FIG. 2. From blue to orange curves (respectively, 300 Hz, 1 kHz, 44 kHz, 94 kHz, and 114 kHz) show interaction stiffness,  $G'$  versus tip surface distance as deduced from experimental measurements using Eq. (2). Red curve is the negative of the numerical derivative of the measured static force as the tip is pulled away from the surface. Inset:  $G''$  (kg/s) result from Eq. (3). It characterizes the mechanical energy dissipation increase during tip oscillation due to the capillary bridge.  $G''$  at high frequencies is distinctively decreased as compared with  $G''$  at low frequencies. Dissipation when in the thermodynamical equilibrium is clearly much higher.

investigated distances.<sup>13</sup> The high frequency regime with positive and high stiffness is therefore an out of equilibrium behavior of the water droplet. As determined by use of Eq. (1), an estimate of the bridge relaxation time  $\tau$  is  $10^{-6}$  s: the water molecule exchange between liquid and gas diminishes as the frequency increases toward 1 MHz. This ultimately leads to a regime with a water nanobridge that has a constant volume. With this hypothesis of constant volume at high frequency, we analyze the observed positive stiffness  $G'$  due to the water nano-meniscus properties. This in fact follows analysis of Lambert *et al.* in Ref. 14 produced for far larger water bridge (millimetre range). Equation (6) shows the expression of the total force due to the water nano-meniscus on the tip

$$F = 2\pi r_b \gamma \sin(\theta) - 2H\pi r_b^2 \gamma. \quad (6)$$

The force decomposes in two terms. The first term of Eq. (6) is due to the tension associated to the contact line whereas the second is due to the Laplace pressure.  $\gamma$  is the water surface tension,  $2\pi r_b$  the length of the circular contact line (or triple line), ( $2H = 1/\rho - 1/r$ ), and  $\vartheta$  the angle between the water bridge and the surfaces. At thermodynamic equilibrium ( $\omega\tau \ll 1$ ) with efficient evaporation condensation processes, whatever the tip surface distance and the oscillation amplitude,  $H$  is a negative constant. The pressure inside the bridge then does not change, and the contact line moves to accommodate this constrain of constant curvature as the tip surface distance is varied. During shortening of the bridge ( $\delta h < 0$ ), the radius  $r_b$  increases as a result of the bridge spreading: the resulting stiffness  $\delta F/\delta h$  is negative as observed experimentally. At  $\omega\tau \gg 1$ , we consider that the nanobridge volume remains constant. If the contact line does not move, the radius  $r_b$  is constant and the curvature increases ( $H < 0$ ) as described in Fig. 3(a). The second term in the force then provides a contribution to stiffness that is

$$\frac{\delta F}{\delta h} = -2\pi r_b^2 \gamma \frac{\delta H}{\delta h}. \quad (7)$$

This  $\delta F/\delta h$  is then a positive contribution, which explains the origin of the positive stiffness experimentally observed.

A numerical calculation of the stiffness  $G'$  in the three extreme regimes (thermodynamical equilibrium, constant volume with locked contact line, or free to move contact line) is reported in Fig. 3(b).

Finally as shown in inset of Fig. 2,  $G''$  (kg/s), the dissipative part of the linear response, is found to decrease as the excitation frequency increases and as  $G'$  severely increases. This leads us to conclude that this change of  $G''$  is also determined by the contact line behavior. A mobile contact line on the AFM tip then appears to be associated to an important dissipation. As mobility of the contact line decreases, this channel of energy dissipation closes and  $G''$  diminishes accordingly. Although only surface effects are here at work,  $G''$  can be formally analysed as an apparent volume viscosity:  $G'' \propto \eta R$ , where  $R = 14$  nm is the tip size. In that case, with a typical  $G'' = 10^{-5}$  kg/s here measured and taken equal to  $\eta R$ ,  $\eta$  is in the range  $10^2$ – $10^3$  Pa s. This is orders of magnitude above  $\eta = 10^{-3}$  Pa s, the bulk value of water viscosity (Refs. 15–17).

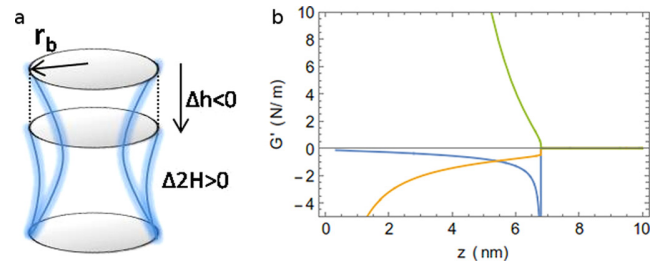


FIG. 3. (a) Evolution of the capillary bridge shape as the gap decreases at constant volume and at locked contact line. (b) Results from numerical calculation reproduce the key experimental features obtained using Force Feedback Microscopy at different frequencies. At low frequency (blue curve), the signature of the thermodynamical equilibrium is again obtained with a negative stiffness at all distances. At high frequency oscillation (green curve), the water nanobridge is at constant volume and the contact line is immobile. A positive stiffness is obtained like in experimental results. It is however significantly above all measured stiffnesses for which, at  $\omega\tau = 0.7$ , contact line mobility is reduced but certainly far from zero. The orange curve represents a regime at constant volume, but with a contact line free to move. It leads to a negative stiffness. This regime, which implies a curvature only marginally varying, cannot explain the experimental observations at high frequency.

In conclusion, for the first time, two different visco-elastic regimes in dynamical properties of a water nanobridge are measured. The major result is that, despite the fact that the static interaction between surfaces associated to capillary bridges is always attractive, an apparent and highly positive stiffness appears at the nanoscale when the two surfaces interact with a short characteristic time, whereas, the friction measured in same conditions is found strongly reduced. A description can be proposed to simultaneously explain these results. Contrary to the situation at thermodynamical equilibrium with condensation and evaporation, in the out of equilibrium regime, any displacement of the line can only be ensured by a flow in the nanodroplet. The sticky boundary condition leads to a diverging shear velocity as the water film thickness goes to zero close to the triple line. In this situation, moving the line becomes extremely difficult. Indeed, the diminution of dissipation  $G''$ , at high frequencies, is significant of a drop of the line mobility. In this case, at constant volume, there is then no alternative: the curvature of the nano-meniscus must change, which we observe in the increase of  $G'$ .

Due the importance of the observed changes in effective visco-elastic properties of water at nanoscale, this conclusion is certainly not limited to AFM but opens a broader perspective, as capillary bridges are now known to be important in surface interactions not only at different scales but also at different time scales.

Mario S. Rodrigues and Miguel V. Vitorino acknowledge financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia, Grant Nos. SFRH/BPD/69201/2010 and PD/BD/105975/2014, respectively.

<sup>1</sup>W. Thomson, "On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid," Proc. R. Soc. Edinburgh **7**, 63–68 (1872).

<sup>2</sup>E. Riedo, F. Lévy, and H. Brune, "Kinetics of capillary condensation in nanoscopic sliding friction," Phys. Rev. Lett. **88**(18), 185505 (2002).

<sup>3</sup>L. Sirghi, R. Szoszkiewicz, and E. Riedo, "Volume of a nanoscale water bridge," Langmuir **22**(3), 1093–1098 (2006).

<sup>4</sup>J. Crassous, "Etude d'un pont liquide de courbure nanométrique: propriétés statiques et dynamiques," Ph.D. thesis, 1995.

- <sup>5</sup>E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (Cambridge university press, 2009).
- <sup>6</sup>D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner, "Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **55**(25), 2588–2590 (1989).
- <sup>7</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, "Why do atomic force microscopy force curves still exhibit jump to contact?," *Appl. Phys. Lett.* **101**(20), 203105 (2012).
- <sup>8</sup>L. Costa, M. S. Rodrigues, S. Carpentier, P. Jan van Zwol, J. Chevrier, and F. Comin, "Comparison between atomic force microscopy and force feedback microscopy static force curves," preprint [arXiv:13062775](https://arxiv.org/abs/13062775).
- <sup>9</sup>J. Crassous, M. Ciccotti, and E. Charlaix, "Capillary force between wetted nanometric contacts and its application to atomic force microscopy," *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids* **27**(7), 3468–3473 (2011).
- <sup>10</sup>M. M. Kohonen and H. K. Christenson, "Capillary condensation of water between rinsed mica surfaces," *Langmuir* **16**(18), 7285–7288 (2000).
- <sup>11</sup>This measured value of  $r_k$  is higher than that expected based on vapor pressure. We have not controlled the hygrometry level during numerous experiments. We estimate an average value of hygrometry of 50%. This would lead to a Kelvin radius  $r_k$  clearly smaller than 5 nm. A hygrometry level close to 99% is required to observe a Kelvin radius of about 12 nm. This is certainly not our case. The substrate we used is a piece of silicon wafer with native oxide. The contact angle has been measured at 40° (we put a small drop of water onto the substrate and look at the contact angle). This value is in concordance with value given in Morita *et al.* JAP 1990 for the same substrate. It is however known that with no special treatment of the used silicon surfaces, large Kelvin radii are commonly observed (see previous reference).  $r_k = 12$  nm is the value we have used to determine the characteristic time. The lever used during all experiment is a Multi75A1 from Budgetsensors with no special treatment.
- <sup>12</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, "System analysis of force feedback microscopy," *J. Appl. Phys.* **115**(5), 054309 (2014).
- <sup>13</sup>At  $\omega = 44$  kHz and above, the measured stiffness reaches values between 6 N/m and 10 N/m. Direct contact between the tip and a hard surface with Pauli repulsion at work could be responsible for such a high stiffness. All curves presented in Fig. 2 have been measured during pulling the tip away from the surface. At all frequencies, we used exactly the same experimental conditions: tip control, lever oscillation amplitude, and overall time to acquire data along a complete approach/retract force curve. We simultaneously measured the static force and the dynamic response, so that we know at each point what is the DC tip position in the static force curve shown in Fig. 1(b). The same conditions, at identical tip surface distance, with comparable oscillation amplitude, lead to a negative stiffness at low frequencies and to a positive one at high frequency. We then conclude that this increase is a direct consequence of the water bridge dynamical properties and that, at high frequencies, the water bridge becomes much stiffer.
- <sup>14</sup>J.-B. Valsamis, M. Mastrangeli, and P. Lambert, "Vertical excitation of axisymmetric liquid bridges," *Eur. J. Mech. B* **38**, 47–57 (2013).
- <sup>15</sup>Using small-amplitude AFM based technique, variations of dynamical properties of a confined liquid, such as a comparable increase of the stiffness, have been reported in Ref. 16. This leads authors to conclude that bulk properties of water are changed by confinement close to a surface. These reports are related to change in molecular structure of liquid layers, whereas in our case, the nano-meniscus behavior is the key. In Ref. 16, the tip is immersed into the bulk liquid. There is no nano-meniscus due to a gas-liquid interface. The strong reported variations occur when the tip-surface distance is below 1 nm, as in our case the relevant separations are between 1 nm and 10 nm. Other articles report non-linear behavior of nanoconfined water as in Ref. 17. Using a tuning fork technic with lateral oscillations, this report reveals non-Newtonian behavior of the nanoconfined water.
- <sup>16</sup>S. H. Khan, G. Matei, S. Patil, and P. M. Hoffmann, "Dynamic solidification in nanoconfined water films," *Phys. Rev. Lett.* **105**(10), 106101 (2010).
- <sup>17</sup>K. Kapoor, S. Patil *et al.*, "Viscoelasticity and shear thinning of nanoconfined water," *Phys. Rev. E* **89**(1), 013004 (2014).



## Force feedback microscopy based on an optical beam deflection scheme

Miguel V. Vitorino, Simon Carpentier, Luca Costa, and Mario S. Rodrigues

Citation: [Applied Physics Letters](#) **105**, 013106 (2014); doi: 10.1063/1.4887484

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4887484>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/1?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

---

### Articles you may be interested in

[System analysis of force feedback microscopy](#)

J. Appl. Phys. **115**, 054309 (2014); 10.1063/1.4864127

[Exploiting cantilever curvature for noise reduction in atomic force microscopy](#)

Rev. Sci. Instrum. **82**, 013704 (2011); 10.1063/1.3503220

[Wideband low-noise optical beam deflection sensor with photothermal excitation for liquid-environment atomic force microscopy](#)

Rev. Sci. Instrum. **80**, 023707 (2009); 10.1063/1.3086418

[Optical beam deflection noncontact atomic force microscope optimized with three-dimensional beam adjustment mechanism](#)

Rev. Sci. Instrum. **71**, 128 (2000); 10.1063/1.1150174

[Simultaneous optical detection techniques, interferometry, and optical beam deflection for dynamic mode control of scanning force microscopy](#)

J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1539 (1997); 10.1116/1.589395

---

An advertisement for the journal AIP Applied Photonics. On the left is a thumbnail of the journal cover, which features a blue and white optical image and the text 'AIP | APL Photonics'. A yellow starburst graphic with the words 'OPEN ACCESS' is overlaid on the bottom right of the cover. To the right of the cover, the text 'Launching in 2016!' is written in a large, white, sans-serif font. Below this, the text 'The future of applied photonics research is here' is written in a smaller, white, sans-serif font. In the bottom right corner, the 'AIP | APL Photonics' logo is displayed in white against the orange and yellow background of the advertisement.



## Force feedback microscopy based on an optical beam deflection scheme

Miguel V. Vitorino,<sup>1</sup> Simon Carpentier,<sup>2</sup> Luca Costa,<sup>3</sup> and Mario S. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CFMC, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup>Institut NEEL, F-38042 Grenoble, France

<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France

(Received 15 May 2014; accepted 26 June 2014; published online 9 July 2014)

Force feedback microscopy circumvents the jump to contact in atomic force microscopy when using soft cantilevers and quantitatively measures the interaction properties at the nanoscale by simultaneously providing force, force gradient, and dissipation. The force feedback microscope developed so far used an optical cavity to measure the tip displacement. In this Letter, we show that the more conventional optical beam deflection scheme can be used to the same purpose. With this instrument, we have followed the evolution of the Brownian motion of the tip under the influence of a water bridge. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4887484>]

Recently, Atomic Force Microscopy (AFM)<sup>1</sup> has been benefited by many upgrades and improvements.<sup>2,3</sup> One important improvement is offered by the Force Feedback Microscope (FFM).<sup>4</sup> The FFM uses a feedback to lock the tip position. This strategy allows to decrease the AFM cantilever spring constant, thus keeping the force resolution high. Since the jump-to-contact instability does not occur, the full force versus distance curve is measured. This strategy, so far, has been based on an optical cavity formed between an optical fiber and the cantilever.<sup>5,6</sup> The interference pattern changes as a function of the cantilever distance from the fiber, resulting in an accurate measurement of the tip position. However, most of the commercially available AFMs are based on a rather different scheme: the so called optical beam deflection scheme.<sup>7,8</sup> Here, instead, rather than measuring the tip position, the angle  $\partial u/\partial x$  of the deflected cantilever is measured at the position of the tip. The tip bending angle cannot be directly used in a FFM scheme. As soon as tip-sample forces appear, deflecting the cantilever, the action needed to compensate that force requires even more deflection of the cantilever, resulting in positive instead of negative feedback. Among the many possible solutions to this problem, one simple solution is to compensate the tip displacement through the introduction of another angle, which counteracts the cantilever bending angle. Here, we propose controlling the angle at which the cantilever is clamped. As shown below, by adjusting the clamping angle, it is possible to maintain the tip position unchanged if the center of rotation is at the cantilever base.

The Euler-Bernoulli beam solution for a cantilever of squared cross section, clamped at one end reads

$$u(x) = \frac{x^2(3L-x)}{2kL^3}F, \quad (1)$$

where  $u(x)$  is the deflection,  $L$  is the cantilever length  $x$ , running from zero to  $L$  is the position along the cantilever,  $k$  is the cantilever spring constant, and  $F$  is the force applied to the cantilever end. If a given angle  $\theta_{feed}$  is imposed at the cantilever clamping position, then the cantilever will describe the curve given by  $z(x)$

$$z(x) = (x-D)\theta_{feed} + u(x), \quad (2)$$

where  $D$  is the distance from the clamping position to the center of rotation. With the optical beam deflection scheme, it is the angle  $dz/dx$  of the cantilever that is measured. For simplicity, suppose that the lever is illuminated by a uniform beam of constant intensity, illuminating a region from  $x = aL$  up to  $x = L$  with  $0 < a < 1$ . Then, the measured signal  $\theta_m$  will be directly proportional to

$$\theta_m = \frac{F}{(L-aL)} \int_{aL}^L \theta_{feed/F} + \frac{3x}{kL^2} - \frac{3x^2}{2kL^3} dx. \quad (3)$$

This gives

$$\theta_m = \theta_{feed} + \frac{F}{kl_f} \quad (4)$$

where  $l_f$  is the effective length of the cantilever and is given by  $l_f = 2L/(2+2a-a^2)$ . The fact that the measurement provides an average deflection, changes the effective length of the cantilever. Depending on whether the whole cantilever is illuminated or just its very end,  $l_f$  is equal to  $L$  or  $2L/3$ , respectively. Averaging also slightly affects the sensitivity. Combining Eqs. (2) and (4) and evaluating  $z(x)$  at the position of the tip gives

$$z(L) = \frac{F}{k} \left( 1 - \frac{L-D}{l_f} \right) + (L-D)\theta_m. \quad (5)$$

If the feedback keeps  $\theta_m$  constant, then the tip position is fixed when  $D = L - l_f$

$$D = \frac{1}{3}L, (a = 1) \quad \text{or} \quad D = 0, (a = 0). \quad (6)$$

Rotating the cantilever around this position permits to do FFM employing an optical beam deflection scheme exactly as in FFM based on position detection, i.e., detection with an optical fiber. This means that FFM can be implemented in any commercially available microscope provided that the

cantilever holder can be made to rotate near the cantilever anchoring point. With this scheme implemented, the tip-sample forces are given by

$$F = (\theta_m - \theta_{feed})kl_f. \quad (7)$$

Note that this equation is correct regardless of where the rotation point is located. However, if the rotation point is not close to the cantilever anchoring point then  $z(L)$  given by Eq. (5) is not constant and hence this displacement must be subtracted from the sample displacement or else the tip-sample distance is incorrectly evaluated. To evaluate Eq. (7), we can follow two approaches. Perhaps the most obvious one is to estimate  $l_f$  and to calibrate the actuator in  $rad/V$ . A second approach is to consider  $\theta_{feed}$  and  $\theta_m$  proportional to  $V_{feed}$  and to the measured photo-detector voltage  $V_m$ , respectively,

$$\theta_{feed} = c_{feed}V_{feed}, \quad (8)$$

$$\theta_m = c_mV_m. \quad (9)$$

In the absence of forces  $\theta_{feed} = \theta_m$  which implies  $c_m/c_{feed} = V_{feed}/V_m \equiv \beta$ . The ratio  $\beta$  is straightforward to obtain. When taking an approach curve with the feedback loop off, the detector can be calibrated using the contact part of the approach curve (this is a standard photo-detector calibration procedure<sup>9</sup>). The slope of the contact part is  $z_{sample}/V_m = c_m l_f \equiv -\alpha$  ( $z_{sample}$  is the sample displacement that results in the measured photo-detector voltage  $V_m$ ). Then, apart a constant ( $\theta_{feed}$  is such that  $\theta_m$  is constant) that can be shifted arbitrarily, replacing  $\theta_{feed}$  by  $c_{feed}V_{feed}$  and  $l_f$  by  $\alpha/c_m$ , Eq. (7) becomes

$$F = \frac{\alpha}{\beta}kV_{feed}. \quad (10)$$

Interestingly, if the cantilever is excited by a rotational excitation of its anchoring point, then the measured signal contains both the deflection of the cantilever and its excitation. On the contrary, if the excitation is done by moving the anchor point up and down rather than rotating it, then the excitation is not measured and the measured signal is proportional to the deflection alone. Here, it is reasonable to assume, that the measured signal is proportional to the position. For small amplitudes of oscillation, the interaction properties can be calculated using equations<sup>4</sup>

$$k_i = a[n \cos(\phi) - \cos(\phi^\infty)], \quad (11)$$

$$\gamma_i = \frac{a}{\omega} [\sin(\phi^\infty) - n \sin(\phi)], \quad (12)$$

where  $k_i$  and  $\gamma_i$  are the sample stiffness and damping respectively,  $\omega$  is the excitation frequency, and  $a$  and  $\phi^\infty$  are constants that can be calibrated<sup>10</sup> or if the cantilever has well defined transfer function, then these constants can be calculated from its knowledge. The quantities  $n$  and  $\phi$  are the measured amplitude and the phase, respectively (see, for example, Ref. 10).

The FFM described here is based on an old commercial AFM. The cantilever holder has been modified to include one piezoelectric actuator allowing the rotation of the cantilever near its anchoring position. When this happens, the FFM is

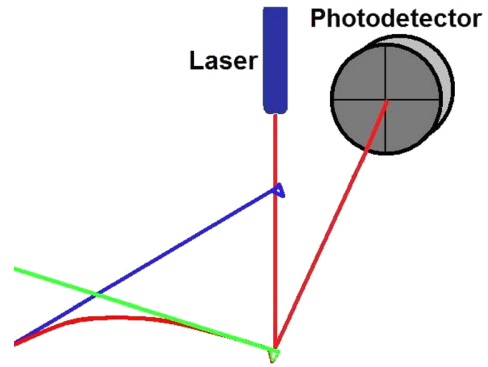


FIG. 1. The cantilever in green is away from the sample and since it does not feel any force it is not deflected. When the sample is brought closer, the tip interacts with the sample and the cantilever bends. In order to keep the signal in the photo-detector constant, the clamping angle has to change as illustrated in red. The blue cantilever shows how it would be in the absence of tip-sample interaction.

able to keep the position of the tip constant while compensating the force. Figure 1 shows an illustration of the mechanism. The optical beam deflection scheme is fairly common among AFMs: a laser beam is projected onto the cantilever and reflected onto a four quadrant photo-detector. The signal from the photo-detector is acquired, and its vertical component is sent to a Proportional-Integral-Derivative controller (PID controller). The experimental setup is similar to the setup in our previous work,<sup>4,10,11</sup> except for the fact that instead of using a piezoelectric actuator to displace vertically the cantilever, a piezoelectric actuator is used to rotate the cantilever near its clamping position. The output of the PID is fed to the piezoelectric actuator together with an AC excitation. The PID controller output keeps the laser centered in the photo-detector by supplying a signal  $-g_p\theta_m - g_i \int \theta_m dt - g_d d\theta_m/dt$ , where  $g_p$ ,  $g_i$ , and  $g_d$  are, respectively, the proportional, integral, and differential gains.

Setpoint modulation (shown in Figure 2) is a typical way to test the feedback loop. A 100 Hz square wave was supplied to the setpoint of the PID controller, while the

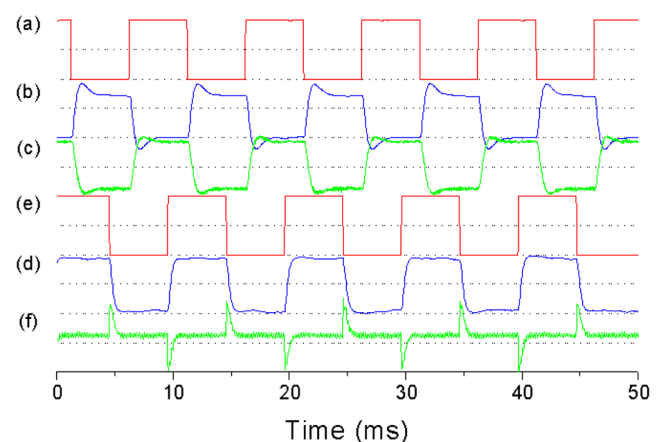


FIG. 2. The behavior of the overall system as a consequence of setpoint modulation (top) and force modulation (bottom). The square wave is 100 Hz in both cases. (a) External setpoint supplied to the controller; (b) the response of the PID controller; (c) the signal measured by the photo-detector; (d) the voltage supplied to the sample; (e) the response of the PID controller; and (f) the signal measured by the photo-detector.

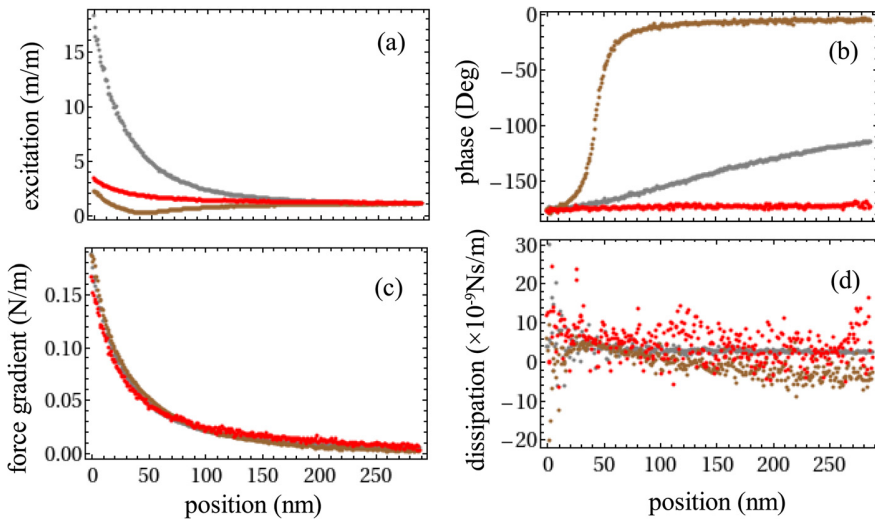


FIG. 3. Measurement of electrostatic forces at different frequencies. (a) amplitude, (b) phase, (c) force gradient, and (d) dissipation. The position of the frequencies relative to the resonance frequency can be guessed from the initial values of the phase: near  $0^\circ$ , before the resonance; near  $90^\circ$  at resonance, and near  $180^\circ$  after resonance.

cantilever was well away from the sample. The fact that the photo-detector signal follows the set point means that the angle of the cantilever at the position of the laser beam can be controlled. Another way to test the feedback loop is by modulating the force (Fig. 2). This was done by supplying a 100 Hz square wave of potential difference between the cantilever and a graphite sample at a distance where the generated electrostatic force can be measured. Here, the force feedback system is used to maintain the deflection of the cantilever constant regardless of the supplied force. In other words, a force equal to the electrostatic force is supplied via the feedback loop. To calculate the force, one can use Eq. (10) yielding 388 pN in this case.

To test the whole system and the validity of our model, we have made approach curves while exciting the cantilever at different frequencies. All constants can be calculated from parameters obtained from the resonance curve. In Figure 3 below, we show three such approach curves. The three measurements consistently provide the same force gradient and dissipation below some measurable value, as expected for an electrostatic force. To demonstrate the potentialities of this

experimental set up, we used it to measure capillary bridge formation<sup>12-14</sup> and in particular we have been able to maintain a water bridge at constant force whilst measuring the Brownian motion of the tip. The force signal from the PID was used as the signal sent to the scanner controller. We have chosen an attractive force setpoint characteristic of the water bridge. Once the tip was engaged, the scanner was used to keep the force constant and the cantilever spectrum was measured. The force setpoint was then decreased, forcing the scanner to pull the tip slightly further away from the surface and another spectrum was taken. This procedure was repeated until the water bridge broke off. This is shown in Figure 4(a) where 4 spectra were acquired corresponding to different stages of the water bridge as illustrated in the approach-retract curve of Figure 4(b). Figs. 4(c) and 4(d) are the force gradient and the damping coefficient, respectively. The data in Figure 4(a) were not obtained during the approach-retract curve in panel (b). The indications 1, 2, 3, and 4 in panel (b) are illustrative only.

The spectra obtained can be fitted in order to calculate the resonance frequency and the quality factor of this system.

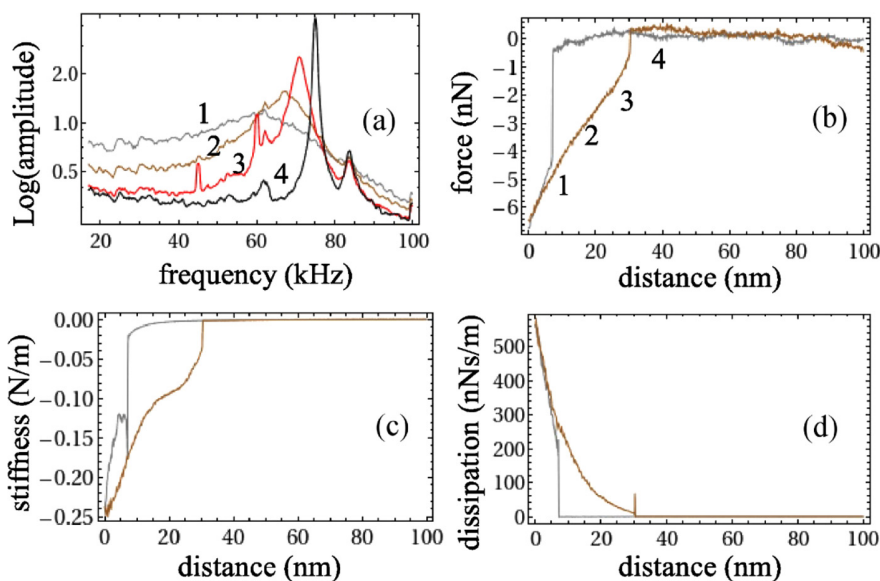


FIG. 4. (a) Brownian motion of the tip under the influence of a capillary bridge, (b) force, (c) force gradient, and (d) dissipation. This figure shows that it is possible to avoid the jump to contact due to capillary condensation and to stabilize a water bridge.

TABLE I. Interaction parameters obtained from the analysis of the data shown in Figure 4(a).

	$f_0$ (kHz)	$Q$	$k_t$ (N/m)	$\gamma_t$ ( $10^{-6}$ N s/m)
Fig. 4(a), 1	64.111	1.84	1.75	227
Fig. 4(a), 2	67.506	5.40	1.81	79
Fig. 4(a), 3	70.871	21.2	1.98	21
Fig. 4(a), 4	75.013	87.7	2.22	5

From these parameters, we can obtain the total spring constant  $k_t$  and total damping  $\gamma_t$ . The result of such computation is indicated in Table I.

The measurement of the Brownian motion shows that the tip is not in contact with the sample. Actually, during the approaches, curves shown in Figure 4, the tip has never touched the sample surface despite the water bridge formation, which in conventional AFM would drive the AFM tip into the surface. Both analyses of either these spectra (Fig. 4(a)) or simple approach-retract curves (Figs. 4(b)–4(d)) can be used to extract relevant information about the properties of water bridges, a matter which is not treated here.

We showed that FFM technique can be retrofitted in any commercially available AFM provided the cantilever holder is modified in such a way that it permits rotations around the cantilever anchoring position. Compared to the previous set up where an optical cavity was used instead of the conventional optical beam deflection, there are some advantages, among them the fact that it is a much more practical and friendly setup and the fact that thermal drifts cause less unwanted problems, since they may affect the distance between the optical fiber and the cantilever but are less prone to change the angle at which the cantilever is secured. The

main disadvantage of this setup is that the tip position is not constant if the center of rotation is not at a distance from the tip given by  $D = L - l_f$ .

Moreover, we have showed that force feedback microscopy, done in this way, is robust enough to stabilize a water bridge, hence, it can be used to characterize the conservative and dissipative parts of the interaction, at constant force, through the acquisition of the tip Brownian motion.

Mario S. Rodrigues acknowledges financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia, SFRH/BPD/69201/2010 and Miguel V. Vitorino acknowledges financial support from CFMC, PEST-OE/FIS/UI0261/2011–2013.

<sup>1</sup>G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).

<sup>2</sup>R. Garcia and E. T. Herruzo, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 217 (2012).

<sup>3</sup>F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003).

<sup>4</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 203105 (2012).

<sup>5</sup>D. Rugar, H. J. Mamin, R. Erlandsson, J. E. Stern, and B. D. Terris, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2337 (1988).

<sup>6</sup>D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2588 (1989).

<sup>7</sup>G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).

<sup>8</sup>G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2089 (1990).

<sup>9</sup>H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **59**, 1 (2005).

<sup>10</sup>M. S. Rodrigues, L. Costa, J. Chevrier, and F. Comin, *J. Appl. Phys.* **115**, 054309 (2014).

<sup>11</sup>L. Costa, M. S. Rodrigues, E. Newman, C. Zubieta, J. Chevrier, and F. Comin, *J. Mol. Recognit.* **26**, 689 (2013).

<sup>12</sup>E. Charlaix and M. Ciccotti, "Capillary condensation in confined media," in *Handbook of Nanophysics*, edited by K. Sattler (CRC Press, 2010), Vol. 1.

<sup>13</sup>T. Stifter, O. Marti, and B. Bhushan, *Phys. Rev. B* **62**, 13667 (2000).

<sup>14</sup>V. Barcons, A. Verdager, J. Font, M. Chiesa, and S. Santos, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7757 (2012).



OPEN

# Giant resonance tuning of micro and nanomechanical oscillators

SUBJECT AREAS:

NANOSENSORS

APPLIED PHYSICS

Miguel V. Vitorino<sup>1,2</sup>, Simon Carpentier<sup>3,4</sup>, Alain Panzarella<sup>1</sup>, Mario S. Rodrigues<sup>2</sup> & Luca Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>European Synchrotron Radiation Facility, 71 Rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France, <sup>2</sup>CFMC/Dep. Física, Faculdade de Ciência, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal, <sup>3</sup>Université Joseph Fourier BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France, <sup>4</sup>Université Grenoble Alpes, Inst NEEL, F-38042 Grenoble, France.

Received  
11 September 2014

Accepted  
9 December 2014

Published  
15 January 2015

Correspondence and requests for materials should be addressed to L.C. (luca.costa@esrf.fr)

We present a method to tune the resonance frequency and the Q-factor of micro and nano-metric mechanical oscillators. A counteracting loop drives a capacitive force applied to the oscillator. The proportional and differential gains are used to shift the resonance frequency up to 75% and to tune the Q-factor of the oscillator, by changing its effective stiffness and damping ratio. The oscillator position is monitored in a large bandwidth with a fiber-optic based interferometer. We applied this simple operational scheme with different oscillators for modifying easily their dynamical properties. Compared to alternative methods requiring external fields, our method can either increase or decrease the resonance frequency in a frequency range much more extended. This opens up a wide range of applications, from force sensors with extremely low elastic constants but high quality factor to tunable energy harvesters or to high-frequency tuning of radio frequency filters. The control scheme can work in different media, and is then suitable to be applied to biological sensors and actuators.

**M**icro and Nano Mechanical systems (MMO and NMO) are devices that are suitable to a wide array of applications spanning a broad frequency range: mass sensing<sup>1,2</sup>, detection of biological activities<sup>3</sup>, Scanning Probe Microscopy<sup>4</sup>, high-frequency displacement transducers<sup>5</sup> and many others<sup>6</sup>. Usually these devices can be considered as simple mechanical harmonic oscillators.

The control of the dynamic properties of Micro and Nano Mechanical Oscillators is a necessary way to extend their range of utilization. The full control of the oscillator parameters is a key element in the mentioned applications. For instance, the increase of the stiffness of the oscillator is useful to avoid the jump to contact mechanism, but its decrease, coupled with a high Q-factor, is fundamental to increase the resolution in force sensors. In another example, low-frequency, tunable resonators are being developed for harvesting vibrational energy in order to power portable wireless electronics, used in a multitude of applications today<sup>7,8</sup>. Meanwhile, tunable NMOs are a possibility for the control of Radio-Frequency mechanical filters. NMO's are also used in the detection of biological activity in solution. Here, extensive research has been made to maximize the quality factor of the oscillators, and different approaches have been followed<sup>2,9,10</sup>.

The tuning of MMOs and NMOs is usually done taking into account that the surrounding environment highly affects MMO and NMO behavior. In particular, a shift in the first eigen-mode is observed in presence of external fields<sup>11</sup> or when working in extremely damped media<sup>12</sup>. Several operational schemes have been suggested for tuning the first resonance in these devices, ranging from the insertion of the oscillators in external force gradient<sup>11</sup> to the thermal tune of phase transition based devices<sup>13,14</sup>. In analogy, several approaches have been followed to tune the oscillators Q-factor. At first, there has been an interest in increasing the Q-factor, leading to the development of active Q-control<sup>6,15,16</sup> and parametric excitation<sup>17,18</sup>. On a different approach, an active damping of the resonator has been implemented to decrease its relaxation time, allowing faster Atomic Force Microscopy scanning speed<sup>19</sup> or for damping its thermal vibration<sup>20</sup>. However, most of the solutions<sup>7,8,11,13,21</sup> provide only a monodirectional moderate shift of the first resonance of the oscillator, in the range of  $\pm 2$ –10%, and can only exceed these values for low frequency applications. Even then, the values reported in literature do not exceed  $\pm 20\%$  of the natural frequency of the oscillator.

We propose a method to tune the dynamical properties of a MMO for controlling, simultaneously and independently, its resonance frequency and Q-factor in a large frequency range, with bi-directionality. The operational scheme is based on the measurement of the instantaneous position of the MMO in a large bandwidth with a fiber optic based interferometer<sup>22</sup>. Effectively, this methodology is similar to the one proposed for a very specific probe<sup>21</sup> where the excitation of the oscillator is carried out by a signal partially proportional to the position and partially to the speed of the oscillator. Moreover, harmonic oscillators have been controlled by PID loops in a



wide range of applications, ranging from Music and Acoustics<sup>23</sup> to nanotechnology<sup>24</sup>. Here we propose this method to tune the resonance micro and nanomechanical oscillators in a large bandwidth.

In our case, the position is kept constant by a PID loop which drives a capacitive force acting on any generic MMO and NMO. One plate of the capacitor is the MMO itself, whereas the second plate is an optical fiber on which we have deposited a thin gold layer. A scheme is shown in Fig. 1. This operational scheme allows to artificially increase or decrease the stiffness of the oscillator, leading to first resonance shifts two orders of magnitude higher than the shifts due to conventional external static force gradients<sup>11</sup>. Although the static capacitive force between the plates is attractive, it is possible to shift up the resonance to frequencies higher than the unperturbed resonance, which is not possible in presence of solely static attractive force gradients. Together with the shift of the resonance, we implement an active Q-control of the resonator by tuning the differential gain of the counteracting loop, sweeping the Q-factor of different cantilevers by several times the unperturbed oscillator's value. The PID counteracting loop is integrated in a FPGA.

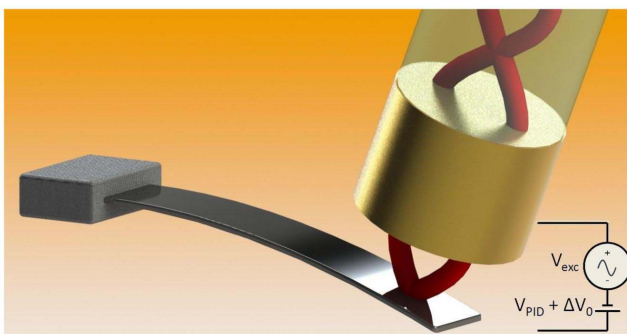
At first, we show that the method works in air. Then, we additionally use it for tuning the dynamical properties of an oscillator in liquid, in this case substituting the capacitive actuation with a photothermal one.

The Force Feedback control theory based on a fast PID counteracting loop of AFM cantilevers has already been reported<sup>25,26</sup> and its capabilities have already been shown in a large number of works<sup>24,27–29</sup>. We will now consider AFM cantilevers as MMO and NMO devices. The loop gains can be included in the harmonic oscillator equation:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx = F_0 \cos(\omega t) - g_P x + -g_D \dot{x} - g_I \int x dt \quad (1)$$

where  $x$  is the position of the free end of the oscillator and  $-g_P x + -g_D \dot{x} - g_I \int x dt$  is the feedback force imposed by the PID with  $g_P$ ,  $g_I$  and  $g_D$  the proportional, differential and integral gains, respectively.  $F_0$  is the harmonic stimulus used to test the oscillator response. We measured the cantilever end position with a fiber-optic based interferometer which is described in the Methods section. Equation (1) implies that the presence of the loop affects the dynamic response of the harmonic oscillator. We can define a new stiffness  $k_C = k + g_P$  and a new damping  $\gamma_C = \gamma + g_D$ .

The controlled oscillator has now different dynamical properties. In particular, we can define its resonance frequency<sup>26</sup>



**Figure 1 |** Operational scheme used to shift the dynamical parameters of the cantilever in air. The free end of the optical fiber is coated with 30 nm of gold. A capacitive  $F_{control}$  is imposed to the oscillator by applying a voltage  $V_{PID}$  between the fiber and the backside of the cantilever. The harmonic excitation is employed to monitor the changes of the oscillator transfer function.

$$\omega_C = \omega_0 \sqrt{\frac{k_C}{k} - \left( \frac{\gamma_C \omega_0}{2k} - \frac{g_I}{2k_C} \right)^2} \quad (2)$$

where  $g_I$  is the integral gain. We can define the Q-factor

$$Q_C = \frac{k_C}{\gamma_C \omega_C} \quad (3)$$

where  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  is the natural frequency of the unperturbed cantilever.

## Results

The methodology has been tested on three different oscillators in air, considering the different possible applications that could be addressed: besides a regular tapping-mode cantilever, we tested a low-frequency MMO to verify the possibility of tuning an extremely soft oscillator, and finally we analyzed a high-frequency NMO, that could cover a wide range of applications. Table 1 shows the geometrical properties and the stiffness of each oscillator.

We focus first on the Olympus BL-AC40TS. Following equations 2 and 3, it is possible to freely tune the frequency and Q-factor of the oscillator by changing the control parameters  $g_P$  and  $g_D$ . To check this behavior, several frequency sweeps were performed on the cantilever employing the Lock-In amplifier. Figure 2, (a) and (b), present the change of the controlled oscillator transfer function for different control gains.

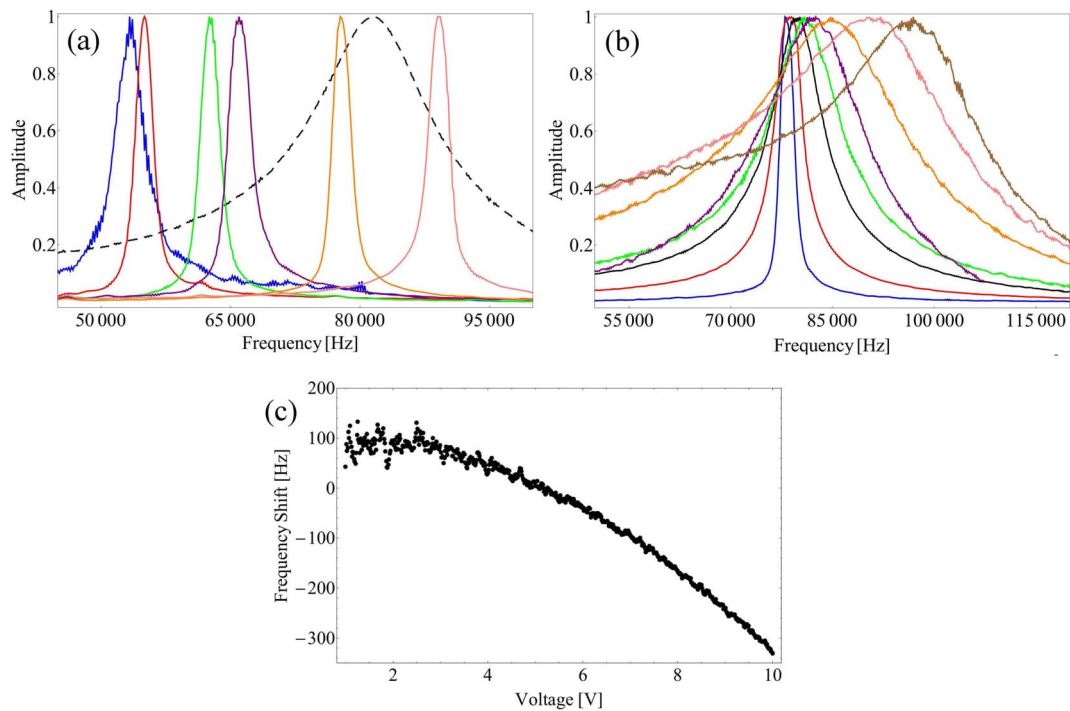
We were able to obtain relevant shifts of the resonant frequency and quality factor of the cantilever over several tens of kHz for the frequency (a shift corresponding to the interval from  $0.66\omega_0$  to  $1.18\omega_0$ ) and for Q-factor changes over one order of magnitude around  $Q$  ( $0.75Q_0$  to  $10.37Q_0$ ). These results compare, and even exceed, other results obtained with and without using active control, and they are limited only by the maximum controller gains that keep the system stable, and ultimately by the elastic constant of the cantilever in use. We have already discussed the maximum attainable gains dependence on the external PID actuation in a previous work<sup>26</sup>, while the dependence on the bandwidth of the actuator has been discussed elsewhere<sup>25</sup>. Figure 1(c) shows the resonant frequency of the oscillator as a function of the static field applied  $V_0$ , with the feedback loop then turned off. The frequency shift is measured with a Phase Locked Loop. The maximum frequency shift obtained by changing the static field is two orders of magnitude lower than the shift obtained with the active control, indicating that the effect of the feedback is indeed the key factor in changing the resonant frequency of the cantilever.

The setup is suited for different oscillators: a micro-sized oscillator that resonates at a lower frequency (15 kHz) and a NMO resonating at 1.25 MHz. The results are shown in Figure 3. Figure 3 (a) shows the change of the oscillator's transfer function. A gigantic shift ( $\pm 75\% \omega_0$ ) is observed for the oscillator and, surprisingly, we observe that, when shifting the resonance at low frequencies (3–4 kHz), it is possible to keep a relatively high Q factor compared to the unperturbed value evaluated from the black dashed curve.

Figure 3 (b) shows the change of the transfer function of the NMO. In this case, in order to provide high bandwidth to the control loop,

**Table 1 |** Nominal parameters (dimensions and elastic constant) of the different cantilevers used in the experiments

Oscillator	L × W × T (μm)	k (N/m)
Olympus BL-AC40TS	38 × 16 × 0.2	0.09
Bruker MLCT - D	225 × 20 × 0.55	0.03
Olympus BL-AC10DS-A2	9 × 2 × 0.13	0.1



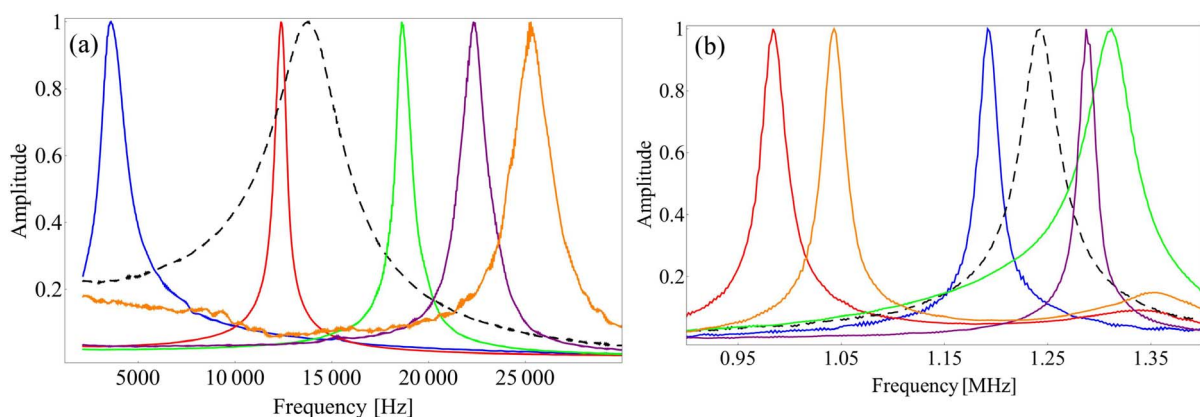
**Figure 2** | (a) Normalized frequency response of the MMO for an ensemble of control gains. Black (dashed): the response of the cantilever in absence of control. (b) Effect of the differential gain on the normalized transfer function of the cantilever. (c) Dependence of the frequency shift sweeping the static voltage between the oscillator and the optical fiber. The frequency shift obtained applying a static field is two orders of magnitude lower than the one obtained with the PID control.

an analog Proportional-Derivative controller was custom-made for this experiment. The dynamic range of the loop is between 0 V and 10 V. The Integral part of the controller was provided at low frequency by an additional low-bandwidth Proportional-Integral control loop. In this experiment  $\Delta V_0$  has been fixed to 60V in order to compensate the reduction of the force gradient due to the reduced cantilever size. This provides an effective  $F_{control}$  per Volt equal to  $2.5nN/V$ , comparable to the one employed in previous experiments. Figure 1S in the supplementary section presents the frequency shift induced by a sweep of the static voltage applied between the fiber and the cantilever starting from 60V. Over the static method, we can gain three orders of magnitude in terms of frequency shift imposed to the oscillator when using fast PID control. The observed shift is about  $25\% \omega_0$ . There is however an asymmetry with regard to  $\omega_0$ , since the positive shift is about 4 times smaller than the observed shift to lower frequencies. We consider this to be a result of the custom-made PID's

bandwidth not being high enough to provide a full range of actuation around the natural frequency of the resonator.

These results show that this method works for very different oscillators. Besides the full control of low frequency oscillators, the results for the fast cantilever prove that this method is also viable for high frequency NMOs. To resume, Table 2 summarizes the different dynamic parameters obtained for all the oscillators.

To demonstrate the flexibility of this methodology, we tested the behavior of the NMS when actuated in water, as it would be necessary for addressing life-science applications. Due to the nature of the capacitive interaction it was impossible to obtain the same force gradients applied to the cantilever in this medium. We circumvented this fact by exciting the NMO with a photothermal excitation of a commercial Atomic Force Microscope, with the power of the excitation laser controlled by the sum of the AC excitation signal with the custom-made high-frequency Proportional amplifier output. The



**Figure 3** | Normalized frequency response for the (a) low-frequency and (b) high-frequency cantilevers, for different sets of control gains. In the black curves the controller is off.



Table 2 | Resume of the different dynamic properties throughout the experiments

$k$ (Nominal, N/m)	0.09	0.01	0.1
$\omega_0$ (kHz)	82.479	14.7	1254.8
$Q$	7.1	4.5	43.8
$\omega_{Cmin}$ (kHz)	54.2	3.9	995.2
$\omega_{Cmax}$ (kHz)	97.2	25.5	1323.5
$Q_{Cmin}$	5.3	0.8	4.72
$Q_{Cmax}$	73.6	34.6	226.8

derivative part of the control signal was done employing regular Q-control provided by the AFM. Figure 4 presents the NMO's transfer function when employing different proportional gains.

Despite the non linearity in frequency of the photothermal actuation, resulting in a higher excitation at low frequencies, the observations clearly demonstrate the effectiveness of the actuation method in changing the oscillator's parameters. The presence of a peak in every experiment for  $\omega \rightarrow 0$  is due to photothermal excitation technique providing an excitation force not constant with frequency, attenuating high-frequency signals<sup>30</sup>. The experiment proves that the operation scheme can be used, not only in different media, but also with different actuation procedures.

## Discussion

We have analyzed the validity of the model concerning the change of the dynamical behavior with the control gains on the Olympus BL-AC40TS oscillator. For this purpose, we have swept  $g_p$  from -0.023 N/m to 0.023 N/m.  $g_D$  was changed between different values, positive and negative, limited the controller's actuation range. For each pair of  $g_p$  and  $g_D$  the frequency response was acquired. The results are presented in Fig. 5. Fitting equation 3 to the measured Q-factor dependence, we retrieved the actual differential gains used in the experiments. This to account the fact that: i) the differential gain is multiplied with the proportional one ending up in a non-linear dependence of this parameter, and ii) the FPGA actuation is itself not linear, making difficult the comparison with the adopted model. Note that these equations are only valid for a low-damping regime<sup>26</sup>, and for this reason we fitted only the data for which  $g_D < 0$ . With this analysis we are able to infer that the differential gains used for the lower damping experiments were in the range of  $(-4.9 \times 10^{-6})g_p \frac{N_s}{m}$  to  $(-1.0 \times 10^{-5})g_p \frac{N_s}{m}$ . It is thus natural a deviation from the model for increasingly negative values of  $g_p$ . In addition to the experimental points, Figure 5 presents the curves derived from model equations once the fitted parameters are

inserted. The data is in good agreement with the model, considering that the obtained values for  $g_D$  provide a good explanation of both the frequency and Q-factor behavior simultaneously.

## Conclusion

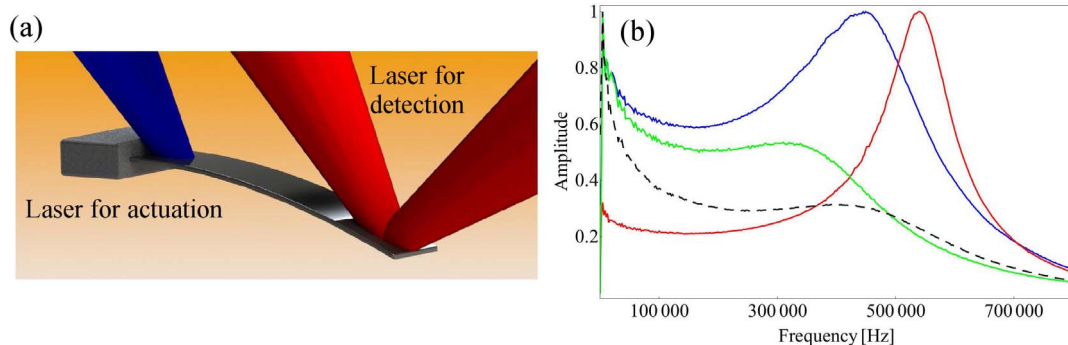
In this work we introduced a novel method capable of reproducibly tuning the resonant frequency and quality factor of a MMO. By applying a feedback control on the oscillation of a micro-sized cantilever we are able to tune its dynamic properties in a broad range. The proposed actuation model fits well the experiments. The method can effectively work for any type of NEMS, provided the actuation to be high enough respect to the oscillator stiffness and applied in a large bandwidth. Compared to previous works, it provides a larger range for the observed shifts, bi-directionality (absent in static fields), room temperature operating conditions, and fairly simple instrumentation. The method can tune the resonant frequency and quality factor of a nanomechanical oscillator in the MHz regime with an effective shift of the resonant frequency which is between 2 and 3 orders of magnitude higher than the one obtained with a static force gradient. We also showed that the method is independent of the type of actuation and works well with operation in liquids, opening up a wide range of applications when concerning biological matter analysis.

## Methods

**Interferometry.** We used a *Shafter + Kirchoff 51nanoFI* as laser source. The photodetector is a *Thorlabs DET36A* and the transimpedance amplifier is a *FEMTO DHPCA-100* providing a bandwidth of 3.5 MHz for a gain of  $10^6$ .

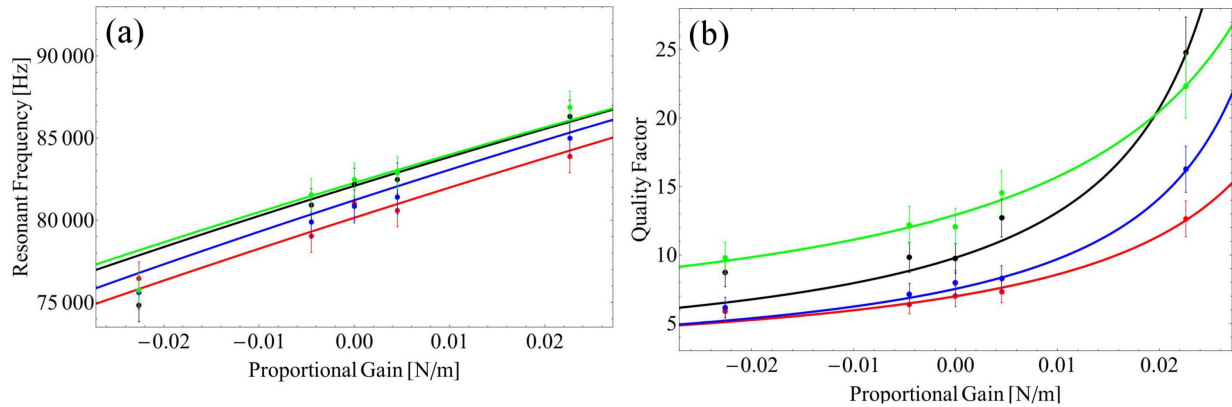
Due to the small size of the NMO, the alignment of the optic fiber and the oscillator has been performed after having turned upside down the chip holding the NMO. This solution permitted to approach the fiber in close vicinity with the NMO, at  $10/\mu\text{m}$  distance, avoiding the mechanical contact of the fiber with the chip.

**Capacitive actuation.** Our actuation is capacitive, employing the optical fiber and the cantilever backside as plates, with their separation,  $z_0$ , kept constant to a few  $\mu\text{m}$ . Thus, the force applied on the oscillator is given by the gradient of the electrostatic energy of the 2-plates capacitor, which means



**Figure 4** | (a) Operational scheme used to shift the dynamical properties in liquid, employing a photothermal actuation at the oscillator base. An optical beam deflection scheme employs a red laser to measure the oscillator deflecting angle. The PID loop keeps the cantilever deflecting angle constant by driving the power of the blue laser focused at the oscillator base. (b) Frequency response of the NMO in water for different control parameters. The dashed curve presents the unperturbed response, while the remaining experiments are done keeping the Q-control/derivative gain constant, and applying a negative (green) and positive (red) or null (blue) Proportional gain.





**Figure 5 | Change of resonant frequency and Q-factor as a function of the proportional and differential gains.** Measured and model data for  $g_D < 0$ . (a) Resonant frequency versus proportional gain. Different curves correspond to different differential gains; (b) Quality factor versus proportional gain. Different curves correspond to different differential gains: green:  $-4.9 \times 10^{-6} * g_p \frac{Ns}{m}$ , black:  $-8.7 \times 10^{-6} * g_p \frac{Ns}{m}$ , blue:  $-1.0 \times 10^{-5} * g_p \frac{Ns}{m}$  and red:  $-1.1 \times 10^{-5} * g_p \frac{Ns}{m}$ .

$$F_{control} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C[\Delta V_0 + V_{PID}]^2}{\partial z} \quad (4)$$

where  $C$  is the capacitance,  $z = z_0 + x(t)$  and  $\Delta V_0 + V_{PID}$  the potential difference between the plates.  $\Delta V_0$  has been fixed to 5 Volts in our experiments, whereas  $V_{PID}$  is the output of PID controller which keeps constant the cantilever end position.

Assuming  $V_{PID} \ll \Delta V_0$ ,  $x(t) \ll z_0$  and  $C = \epsilon_0 \frac{S}{z}$ , equation 4 leads in a first order approximation to a linear dependence of the force on the voltage applied  $V_{PID}$ .

$$F_{control} \simeq \epsilon_0 S \frac{\Delta V_0^2 + 2\Delta V_0 V_{PID}}{2z_0^2} \quad (5)$$

where  $S$  is the surface of the plates and  $z$  the cantilever-optical fiber distance. Applying a PID control, i.e. a voltage proportional to the instant position, its derivative, and its integral, gives:

$$F_{control} = F_0 - g_p x + -g_D \dot{x} - g_I \int_0^t x dt \quad (6)$$

The cantilever end position is controlled with a custom made PID implemented inside a *Xilinx Virtex-5 LX50 FPGA*. We have coated the bottom of the optical fiber with 30 nm of gold and its borders with 300 nm of gold. The optical fiber functions as an electrode. We used a *SPECS Nanonis Lock-In* amplifier.

**Photothermal actuation.** The excitation in liquid was provided by the *blueDrive™* photothermal excitation of a commercial *Cypher™ Asylum Research - Oxford Instruments Atomic Force Microscope*. The Q-control is included in the electronics of the *Cypher™ AFM*.

- Jensen, K., Kwanpyo, K. & Zettl, A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 533–537 (2008).
- Burg, T. P. *et al.* Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid. *Nature* **446**, 1066–1069 (2007).
- Longo, G. *et al.* Rapid detection of bacterial resistance to antibiotics using afm cantilevers as nanomechanical sensors. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 522–526 (2013).
- Li, M., Tang, X. H. & Roukes, M. L. Ultra-sensitive nems-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 114–120 (2007).
- Ekinci, K. L., Yang, Y. T., Huang, X. M. H. & Roukes, M. L. Balanced electronic detection of displacement in nanoelectromechanical systems. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2253–2255 (2002).
- Ekinci, K. L. & Roukes, M. L. Nanoelectromechanical systems. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 061101 (2005).
- Peters, C., Maurath, D., Schock, W., Mezgerl, F. M. & Manoli, Y. A closed-loop wide-range tunable mechanical resonator for energy harvesting systems. *J. Micromech. Microeng.* **19**, 094004 (2009).
- Tang, L., Yang, Y. & Soh, C. K. Toward broadband vibration-based energy harvesting. *J. Intel. Mat. Syst. Str.* **21**, 1867–1897 (2010).
- Agache, V., Blanco-Gomez, G., Cochet, M. & Caillat, P. *Suspended nanochannel in mems plate resonator for mass sensing in liquid. Paper presented at Micro Electro Mechanical Systems (MEMS): IEEE 24th International Conference, Cancun: IEEE* (2011).
- Braun, T. *et al.* Micromechanical mass sensors for biomolecular detection in a physiological environment. *Phys. Rev. E* **72**, 031907 (2005).

- Unterreithmeier, Q. P., Weig, E. M. & Kotthaus, J. P. Universal transduction scheme for nanomechanical systems based on dielectric forces. *Nature* **458**, 1001–1004 (2009).
- Siria, A. *et al.* Viscous cavity damping of a microlever in a simple fluid. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 254503 (2009).
- Manca, N. *et al.* Programmable mechanical resonances in mems by localized joule heating of phase change materials. *Adv. Mater.* **25**, 6430–6435 (2013).
- Merced, E. *et al.* Photothermal actuation of v o 2-cr-coated microcantilevers in air and aqueous media. *Smart Mater. Struct.* **21**, 105009 (2012).
- Holscher, H., Ebeling, D. & Schwarz, U. D. Theory of q-controlled dynamic force microscopy in air. *J. Appl. Phys.* **99**, 084311 (2006).
- Ebeling, D., Holscher, H., Fuchs, H., Anczykowski, B. & Schwarz, U. D. Imaging of biomaterials in liquids: a comparison between conventional and q-controlled amplitude modulation (“tapping mode”) atomic force microscopy. *Nanotechnology* **17**, S221 (2006).
- Moreno-Moreno, M., Raman, A., Gomez-Herrero, J. & Reifengerger, R. Parametric resonance based scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 193108 (2006).
- Prakash, G., Raman, A., Rhoads, J. & Reifengerger, R. G. Parametric noise squeezing and parametric resonance of microcantilevers in air and liquid environments. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 065109 (2012).
- Sulchek, T. *et al.* High-speed tapping mode imaging with active q control for atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1473–1475 (2000).
- Rugar, D. & Grütter, P. Mechanical parametric amplification and thermomechanical noise squeezing. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 699–702 (1991).
- Orun, B., Necipoglu, S., Basdogan, C. & Guvenc, L. State feedback control for adjusting the dynamic behavior of a piezoactuated bimorph atomic force microscopy probe. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 063701 (2009).
- Rugar, D., Mamin, H. J., Erlandsson, R., Stern, J. E. & Terris, B. D. Force microscope using a fiber-optic displacement sensor. *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2337–2340 (1988).
- Berdahl, E. J., Smith, J. O. & Freed, A. Active damping of a vibrating string. Paper presented at Active, Adelaide, Australia. (2006)
- Rodrigues, M. S., Costa, L., Chevrier, J. & Comin, F. Why do atomic force microscopy force curves still exhibit jump to contact? *Appl. Phys. Lett.* **101**, 203105 (2012).
- Kato, N., Kikuta, H., Nakano, T., Matsumoto, T. & Iwata, K. System analysis of the force-feedback method for force curve measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2402–2407 (1999).
- Rodrigues, M. S., Costa, L., Chevrier, J. & Comin, F. System analysis of force feedback microscopy. *J. Appl. Phys.* **115**, 054309–054309-5 (2014).
- Jarvis, S., Yamada, H., Yamamoto, S.-I., Tokumoto, H. & Pethica, J. Direct mechanical measurement of interatomic potentials. *Nature* **384**, 247–249 (1996).
- Goertz, M. & Moore, N. Mechanics of soft interfaces studied with displacement-controlled scanning force microscopy. *Prog. Surf. Sci.* **85**, 347–397 (2010).
- Yamamoto, S., Yamada, H. & Tokumoto, H. Precise force curve detection system with a cantilever controlled by magnetic force feedback. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4132–4136 (1997).
- Ramos, D., Tamayo, J., Mertens, J. & Calleja, M. Photothermal excitation of microcantilevers in liquids. *J. Appl. Phys.* **99**, 124904–124904-8 (2006).

## Acknowledgments

Mario S. Rodrigues acknowledges financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia SFRH/BPD/69201/2010. Luca Costa acknowledges Nicola Manca for



discussions. The authors thank Joël Chevrier and Fabio Comin for their support and for fruitful discussions. This work was performed at the Surface Science Laboratory of the ESRF.

### Author contributions

L.C. conceived this research. M.S.R. provided the theoretical background. M.V.V. and L.C. performed the measurements. S.C. performed preliminary measurements. A.P. conceived and fabricated the high-speed proportional-integral-derivative controller. M.V.V., M.S.R. and L.C. contributed to prepare this manuscript.

### Additional information

Supplementary information accompanies this paper at <http://www.nature.com/scientificreports>

**Competing financial interests:** The authors declare no competing financial interests.

**How to cite this article:** Vitorino, M.V., Carpentier, S., Panzarella, A., Rodrigues, M.S. & Costa, L. Giant resonance tuning of micro and nanomechanical oscillators. *Sci. Rep.* 5, 7818; DOI:10.1038/srep07818 (2015).



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder in order to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>